

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

*Estudo da anodização barreira e porosa do alumínio
puro em oxalato amoniaco de nióbio e
outros eletrólitos*

Nara Regina Atz

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre
- 2005 -

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

***Estudo da anodização barreira e porosa do alumínio
puro em oxalato amoniaco de nióbio e
outros eletrólitos***

Nara Regina Atz
Química

Trabalho realizado no Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre

- 2005 -

Esta TESE foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciências e Tecnologia 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^a. Dr^a. Iduvirges Lourdes Müller – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof^a. Dr^a. Silvia Graciela Real – Universidade Nacional de La Plata - Argentina

Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Antônio C. Faria Vilela
Coordenador do PPGEM

*Dedico a Benno e ao nosso filho Daniel
com todo o meu amor*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Luís Frederico P. Dick pela orientação, pela amizade e pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Professor Horst Strunck, ao Dr. Gerhard Franck e a Petra do Laboratório de Microcaracterização (WW7) do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade de Erlangen – Nuremberg (Alemanha) pela amizade, cordialidade e possibilidade de aperfeiçoamento na área de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (C.B.M.M.) pelo fornecimento do reagente complexo oxalato amoniacal de niobila.

Ao Laboratório de Implantação Iônica da física da UFRGS pelas análises de RBS.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS pelas análise de MEV e MET.

A Daniela K. Molina pelo auxílio no trabalho de microscopia eletrônica de varredura e parte experimental.

A Cláudia Trindade pelo apoio e amizade que foram fundamentais na conclusão deste trabalho.

Aos colegas e amigos do ELETROCORR pela colaboração e amizade.

Aos funcionários da PPGEM pela colaboração.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

À minha família pelo apoio e carinho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XVI
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT	XVIII
1	
INTRODUÇÃO.....	01
2	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 Anodização do alumínio	03
2.2 Tipos de óxido de alumínio.....	03
2.3 Reação de formação do óxido de alumínio	05
2.4 Crescimento do óxido de alumínio	05
2.5 Incorporação de íons no óxido de alumínio.....	08
2.5.1 Incorporação de íons cromo no óxido de alumínio.....	07
2.6 Eletrólitos isentos de cromo empregados na proteção do alumínio	09
2.7 Corrosão de metais passivados	10
2.7.1 Mecanismo de nucleação de pits.....	11
2.8 Técnicas aplicadas à caracterização dos filmes de óxido de alumínio	13
3	
MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1 Material e preparação superficial das amostras	14
3.2 Anodização das amostras	15
3.3 Testes de corrosão feitos nos filmes porosos obtidos sobre o alumínio: testes voltamétricos	17
3.4 Testes de corrosão feitos nos filmes barreiras obtidos sobre o alumínio: testes potencioestáticos	17
3.5 Testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	18
3.6 Determinação de defeitos catódicos nos filmes de óxido de alumínio barreira	19
3.7 Caracterização dos filmes de óxido por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	20

3.7.1	Técnica de preparação de amostra por polimento com jato de eletrólito..	20
3.7.2	Técnica de preparação de amostra por desbaste iônico	21
3.8	Caracterização dos filmes de óxido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
3.8.1	Separação dos filmes de óxido do substrato	27
3.9	Caracterização dos filmes de óxido por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1	Obtenção dos filmes de óxido de alumínio.....	33
4.1.1	Processo de anodização do alumínio	33
4.2	Transientes de densidade de corrente obtidos na formação dos filmes de óxido de alumínio barreira.....	34
4.3	Transientes de densidade de corrente obtidos na formação dos filmes de óxido de alumínio poroso.....	36
4.4	Teste de corrosão.....	41
4.4.1	Testes de corrosão potencioestáticos de filmes barreiras	42
4.4.2	Testes de corrosão potenciodinâmicos de filmes porosos.....	48
4.5	Detecção de defeitos catódicos	49
4.6	Análise por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) dos filmes de Al₂O₃ barreira e poroso.....	52
4.7	Caracterização dos filmes de Al₂O₃ poroso por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	61
4.7.1	Influência da variação da tensão na morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso.....	62
4.7.2	Influência do pH do eletrólito na morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso.....	65
4.7.3	Influência da concentração do eletrólito na morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso	69
4.7.4	Resumo dos resultados da caracterização ao MEV dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso.....	72
4.8	Caracterização dos filmes de Al₂O₃ barreira e poroso por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	74
4.8.1	Morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ barreira obtidos no eletrólito <i>borato</i>	75

4.8.2	Morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ barreira obtidos no eletrólito <i>molibdato</i>	76
4.8.3	Morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ barreira obtidos no eletrólito <i>NbO-oxalato</i>	79
4.8.4	Morfologia dos filmes de óxido tipo barreira obtidos no eletrólito <i>cromato</i>	81
4.8.5	Morfologia dos filmes de Al ₂ O ₃ barreira obtidos no eletrólito <i>tungstato</i>	82
4.9	Caracterização dos filmes de Al₂O₃ poroso por Microscopia Eletrônica de Transmissão	83
4.9.1	Morfologia do Al ₂ O ₃ poroso obtido no eletrólito <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5	83
4.9.2	Morfologia do Al ₂ O ₃ poroso obtido no eletrólito <i>NbO-oxalato</i> nas concentrações $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 1,4 e $5,0 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5	88
4.9.3	Modelo da morfologia do Al ₂ O ₃ poroso obtido no eletrólito <i>NbO-oxalato</i>	91
4.10	Análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	96
5	CONCLUSÕES	107
6	TRABALHOS FUTUROS	112
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

LISTA DE FIGURAS

01	Modelo da estrutura de filmes de óxido de alumínio poroso.....	04
02	Diagrama esquemático da formação do filme de alumina anódica em alumínio de alta pureza com alta eficiência faradaica.....	06
03	Esquema representativo da densidade de corrente vs. o potencial medida para um metal passivado em eletrólitos contendo Cl^-	11
04	Esquema representativo mostrando a nucleação ou tempo de indução de um pite em eletrólitos contendo Cl^-	12
05	Comportamento do processo de anodização empregado na anodização do alumínio. a) Processo galvanostático (densidade de corrente constante), e b) Processo potencioestático (tensão constante).....	15
06	Representação esquemática em vista lateral das amostras anodizadas preparadas pelo polimento com jato de eletrólito.....	21
07	Vista frontal do PIPS e do microscópio óptico acoplado ao mesmo.....	22
08	Diagrama das etapas, A, B, C e D da preparação das amostras em seção transversal para o desbaste iônico no PIPS.....	24
09	Desenho esquemático das interfaces dos filmes de óxido analisadas ao MEV e MET. (a) Vista ao MEV de topo da interface óxido/solução; (b) Vista ao MEV de topo da interface Al/óxido, e (c) Vista ao MET em seção transversal da interface Al/óxido.....	26
10	Desenho esquemático da geometria experimental da técnica de RBS e o espectro de RBS de dois elementos (AmBn) para um filme de composição uniforme e substrato de massa leve.....	29
11	Reta de calibração e equação da reta para os elementos Au, Ag, Cu e Si.....	32
12	Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V nos seguintes eletrólitos: a) solução pH 7,4 de <i>borato</i> , e b) solução 0,12 mol L ⁻¹ , pH 7,0 de <i>molibdato</i>	34
13	Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V nos seguintes eletrólitos: a) solução 0,2 mol L ⁻¹ , pH 4,6 de <i>NbO-oxalato</i> ; b) solução 0,2 mol L ⁻¹ , pH 9,4 de <i>cromato</i> , e c) solução 0,2 mol L ⁻¹ , pH 7,2 de <i>molibdato</i>	35
14	Transientes de densidade de corrente medidos na anodização do Al a 100 V na solução de <i>NbO-oxalato</i> em diferentes concentrações e pH. a) $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ , pH 1,5; b) $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ , pH 1,4; c) $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ , pH 1,2, e d) $5,0 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ , pH 1,5.....	37

15	Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V na solução 0,5 mol L ⁻¹ em pH 1,5 de <i>ácido crômico</i> . a) Transientes até 600 s e b) Transientes até 5400 s.....	40
16	Testes de corrosão potencioestáticos feitos sobre os filmes de óxido barreira nos seguintes meios: a) 10 ⁻² mol L ⁻¹ de NaCl, E=-240 mV _{NHE} , b) 10 ⁻² mol L ⁻¹ de NaCl + 10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , E=-240 mV _{NHE} , e c) 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de NaCl + 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ , E=-200 mV _{NHE}	43
17	Tempo de nucleação de pites vs. o eletrólito de anodização medido a partir dos testes de corrosão da Fig. 16 (curvas a) em 10 ⁻² mol L ⁻¹ de Cl ¹⁻ , E=- 240 mV _{NHE}	45
18	Testes de corrosão potencioestáticos medidos nos filmes de Al ₂ O ₃ barreira no meio mais agressivo (10 ⁻¹ mol L ⁻¹ de Cl ¹⁻ , E= -240 mV _(NHE)). 1) Teste até 1.000 s e 2) Mesmo teste, porém até 100.000 s.....	46
19	Curvas de polarização potenciodinâmicas medidas nos filmes de Al ₂ O ₃ poroso, em 0,5 mol L ⁻¹ de NaCl, com velocidade de varredura de 1 mV s ⁻¹	48
20	Distribuição de Cu depositado na superfície dos filmes de Al ₂ O ₃ barreira produzidos pela anodização do Al, em 100 V e 20 mA cm ⁻² . a) pH 7,4 de <i>borato</i> ; b) 0,5 mol L ⁻¹ , pH 9 de <i>molibdato</i> ; c) 0,18 mol L ⁻¹ , pH 9 de <i>cromato</i> ; d) 0,073 mol L ⁻¹ , pH 8 de <i>NbO-oxalato</i> e e) 0,5 mol L ⁻¹ , pH 9 de <i>molibdato</i> produzido sobre a liga comercial de Al (contendo 1,5% Mn, 0,5% Fe).....	50
21	Perfil de RBS e simulação do filme de Al ₂ O ₃ barreira obtido pela anodização Al na solução de <i>borato</i> , pH 7,4, na tensão de 100 V e no tempo da densidade de corrente cair, aproximadamente, a zero	53
22	Perfis de RBS do Al ₂ O ₃ obtido por anodização do Al em <i>molibdato</i> nas concentrações 1,2·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH7, 2,5·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 8,8 e 5,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 9.....	54
23	Perfis de RBS detalhados da incorporação de Mo nos filmes de Al ₂ O ₃ obtidos em <i>molibdato</i> a) 1,2·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 7, b) 2,5·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 8,8, c) 5,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 9, e d) Em três concentrações de <i>molibdato</i>	54
24	Perfil de RBS do Mo incorporado no Al ₂ O ₃ barreira e simulação do mesmo obtido por anodização do Al em 5,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 9, em <i>molibdato</i>	55
25	Perfil de RBS do Nb incorporado no filme de Al ₂ O ₃ obtido pela anodização do Al em <i>NbO-oxalato</i> . a) 7,3·10 ⁻² mol L ⁻¹ , pH 8, b) 1,4·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 5 e c) 2·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 4,6, na tensão de 100 V e no tempo de anodização para a densidade de corrente cair a, aproximadamente, zero.	56

26	Perfil de RBS do Al ₂ O ₃ obtido pela anodização do Al em 0,2 mol·L ⁻¹ de <i>NbO-oxalato</i> , pH 4,6, na tensão de 100 V e no tempo de anodização de 5400 s.....	58
27	Perfil de RBS (linha hachurada) e simulação (linha cheia) do Al ₂ O ₃ mostrado na Fig. 26	59
28	Perfil de RBS e simulação do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido pela anodização do Al em 7,3·10 ⁻² mol L ⁻¹ de <i>NbO-Oxalato</i> , pH 1,5 e 100 V de tensão. Em detalhe, na figura, é mostrada a incorporação de Nb e Ta na parte superior do óxido	60
29	Vista ao MEV dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso obtidos em 0,2 mol·L ⁻¹ , pH 1,2 em <i>NbO-oxalato</i> e <i>ácido crômico</i> na tensão de 40, 60 e 100 V. A) Interface óxido-solução/100 V/ <i>NbO-oxalato</i> ; B) Interface óxido-solução/100 V/ <i>ácido crômico</i> ; C) Interface Al-óxido/100 V/ <i>NbO-oxalato</i> ; D) Interface Al-óxido/100 V/ <i>ácido crômico</i> ; E) Interface Al-óxido Interface Al-óxido/100 V/ <i>NbO-oxalato</i> ; F) Interface Al-óxido/100V/ <i>ácido crômico</i> ; G) Espessura do óxido/100 V/ <i>NbO-oxalato</i> , e H) Espessura do óxido/100 V/ <i>ácido crômico</i>	63
30	Vista ao MEV dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso obtidos em 0,2 mol·L ⁻¹ , 100 V em <i>NbO-oxalato</i> e em <i>ácido crômico</i> nos pH 1,2, 1,6 e 2,0. A) Interface óxido-solução/pH 2,0/ <i>NbO-oxalato</i> ; B) Interface óxido-solução/pH 1,6/ <i>ácido crômico</i> ; C) Interface Al-óxido/pH 2,0/ <i>NbO-oxalato</i> ; D) Interface Al-óxido/pH 1,6/ <i>ácido crômico</i> ; E) Interface Al-óxido/pH 2,0/ <i>NbO-oxalato</i> ; F) Interface Al-óxido/pH 1,6/ <i>ácido crômico</i> ; G) Espessura do filme/pH 2,0/ <i>NbO-oxalato</i> e H) Espessura do filme/pH 1,6/ <i>ácido crômico</i>	67
31	Vista ao MEV dos filmes de Al ₂ O ₃ poroso obtidos a 100 V, no pH 1,2 em <i>NbO-oxalato</i> e <i>ácido crômico</i> em diferentes concentrações. A) Interface óxido-solução/0,2 mol L ⁻¹ / <i>NbO-oxalato</i> ; B) Interface óxido-solução/0,5 mol L ⁻¹ / <i>ácido crômico</i> ; C) Interface Al-óxido/0,5 mol L ⁻¹ / <i>NbO-oxalato</i> ; D) Interface Al-óxido/0,5 mol L ⁻¹ / <i>ácido crômico</i> ; E) Interface Al-óxido Interface Al-óxido/0,5 mol L ⁻¹ / <i>NbO-oxalato</i> ; F) Interface Al-óxido/0,8 mol L ⁻¹ / <i>ácido crômico</i> ; G) Espessura do óxido/0,5 mol L ⁻¹ / <i>NbO-oxalato</i> , e H) Espessura do óxido/0,8 mol L ⁻¹ / <i>ácido crômico</i>	70
32	Vista de topo em MET do Al anodizado tipo barreira na solução de <i>borato</i> em pH 7,4. a-b) Vista de topo, e c-d) Espectro de difração de elétrons das áreas das micrografias a e b.....	75
33	Vista de topo em MET do Al anodizado tipo barreira em <i>molibdato</i> 5,0·10 ⁻¹ mol L em pH 9. a-c) Vista de topo, e d) Espectro de difração das áreas das Figuras a-c	77

34	Vista em seção transversal em MET do Al anodizado tipo barreira em <i>molibdato</i> , na concentração $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 8,8. a) Vista em seção transversal, e b) Vista geral do óxido e da região do Al/óxido/cola.....	78
35	Padrão de difração do filme de óxido barreira obtido pelo Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol L em pH 8.....	79
36	Vista de topo em MET da morfologia do filme de óxido barreira obtido pela anodização do Al em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 8. a-d) Vista de topo do óxido mostrando algumas falhas no óxido e e-f) Micrografia mostrando a morfologia do óxido sem poros.....	80
37	Vista de topo do Al ₂ O ₃ barreira obtido a partir do Al anodizado em <i>cromato</i> , na concentração $1,8 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 9. a) Vista de topo em campo escuro do Al ₂ O ₃ , e b) Padrão de difração do óxido	81
38	Vista em seção transversal em MET do Al ₂ O ₃ barreira obtido no Al anodizado em <i>tungstato</i> , na concentração $1,8 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 9. a-c) Vista em seção transversal do óxido, e d) Vista em seção transversal das regiões da amostra (Al/óxido/resina).....	82
39	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5. a) Vista em seção transversal das células hexagonais, e c-d) Micrografia do óxido mostrando intrusões cônicas de Al	84
40	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5. a) Vista em seção transversal da amostra e b-d) Micrografia do óxido mostrando os túneis no óxido.....	85
41	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5. a-c) Vista em seção transversal dos túneis no óxido e d) Vista em seção transversal da camada barreira	86
42	Vista geral do óxido em seção transversal do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L ⁻¹ em pH 1,5.....	87
43	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 1,4. a) Vista em seção transversal da camada barreira e c-d) Vista em seção transversal das intrusões de Al	88
44	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração $1,4 \cdot 10^{-1}$ mol L ⁻¹ em pH 1,4. a-b) Vista em	

	seção transversal das intrusões de Al no óxido e c-d) Vista em seção transversal dos túneis.....	89
45	Vista em seção transversal em MET do filme de Al ₂ O ₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração 5,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ em pH 1,5. a-b) Vista em seção transversal da camada barreira e túneis no óxido e c-d) Vista em seção transversal da camada barreira.....	90
46	Modelo geral de formação dos filmes de óxido de alumínio poroso obtidos sobre o Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> na tensão de 100 V e na densidade de corrente de 20 mA cm ⁻²	92
47	Modelo específico obtido a partir da Fig. 46 da formação de intrusões de Al nos filmes de Al ₂ O ₃ a partir da anodização do Al em <i>NbO-oxalato</i>	94
48	Vista de topo em MEV dos defeitos causados na interface Al/óxido pelas intrusões de Al no óxido obtido em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração 2,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ em pH 1,2 e na tensão de 100 V. A-F) Vista de topo da interface Al/óxido para o aumento de 100 a 0,2 μm.....	95
49	Gráficos de impedância dos filmes de Al ₂ O ₃ obtidos a partir do Al anodizado em <i>NbO-oxalato</i> , na concentração 0,2 mol L ⁻¹ e em pH 4,6. Medidas realizadas na solução de K ₂ SO ₄ , 0,2 mol L ⁻¹ , sem O ₂ . a) Nyquist, e b-c) Bode.....	97
50	Gráficos de impedância dos filmes de Al ₂ O ₃ obtidos a partir do Al anodizado em <i>cromato</i> , na concentração 0,2 mol L ⁻¹ em pH 9,4. Medidas realizadas na solução de K ₂ SO ₄ , 0,2 mol L ⁻¹ , sem O ₂ . a) Nyquist, e b-c) Bode.....	98
51	Gráficos de impedância dos filmes de Al ₂ O ₃ obtidos a partir do Al anodizado em <i>borato</i> em pH 7,4. Medidas realizadas na solução de K ₂ SO ₄ , 0,2 mol L ⁻¹ , sem O ₂ . a) Nyquist, e b-c) Bode	99
52	Gráficos de impedância dos filmes de Al ₂ O ₃ obtidos a partir do Al anodizado em <i>Molibdato</i> , na concentração 0,2 mol L ⁻¹ e pH 7,2. Medidas realizadas na solução de K ₂ SO ₄ , 0,2 mol L ⁻¹ , sem O ₂ . a) Nyquist, e b-c) Bode.....	100
53	Modelo de circuito equivalente empregado para simular os resultados de impedância...	101
54	Modelo do Al ₂ O ₃ mostrando a incorporação de OH ¹⁻ e formação de vacância no óxido no lugar do cátion Al ³⁺	106

LISTA DE TABELAS

1	Análise química do alumínio puro (99,999 %)	14
2	Eletrólitos utilizados na anodização do Al puro para a obtenção dos filmes de óxido barreira	16
3	Análise química, em base seca, do reagente complexo oxalato amoniacal de niobila	16
4	Eletrólitos empregados na formação dos filmes de óxido de alumínio poroso	17
5	Eletrólitos empregados na formação dos filmes de óxido de alumínio barreira para os testes de corrosão potencioestáticos	18
6	Parâmetros variados na anodização do Al para a obtenção dos filmes de óxido poroso analisados no MEV	26
7	Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes de óxido barreira e poroso analisados pela técnica de RBS	30
8	Valores da energia dos elementos empregados na reta de calibração medida antes da análise de RBS das amostras	31
9	Valores de energia dos elementos incorporados nos filmes de óxido barreiras e poroso	32
10	Dados obtidos da anodização do Al na formação de filme barreira	36
11	Dados obtidos da anodização do Al no eletrólito <i>NbO-oxalato</i> durante a formação dos filmes de óxido poroso	38
12	Tempo de nucleação de pites ($t=30 \mu\text{A cm}^{-2}$) para os diferentes meios agressivos	47
13	Resultados dos testes de corrosão potenciodinâmicos feitos sobre os filmes de óxido poroso (média de 6 testes)	49
14	Espessuras e incorporação de Mo e Nb medidos por RBS nos filmes de Al_2O_3 barreira	57
15	Espessuras do Nb e Cr obtidas por RBS dos filmes de Al_2O_3 poroso	60
16	Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em 40 V, 60 V e 100 V de tensão	64
17	Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em diferentes pH	68
18	Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em eletrólitos com diferentes concentrações do eletrólito	71
19	Dados medidos a partir das micrografias dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos em <i>NbO-oxalato</i> em diferentes concentrações	93

20	Valores de impedância das amostras de óxidos barreira medidos em potenciais catódicos em relação ao potencial de circuito aberto	102
21	Valores de impedância das amostras de óxidos barreira medidos no potencial de circuito aberto e em potenciais anódicos	102
22	Valores do ângulo de inclinação (α_b) para diferentes potenciais	103
23	Valores da constante dielétrica relativa do óxido (ϵ_b) para o potencial de circuito aberto	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E	potencial
i	densidade de corrente
t	tempo
NHE	Eletrodo de referência de hidrogênio
PCA	potencial de circuito aberto
E_{corr}	potencial de corrosão
t_{100V}	tempo necessário para que potencial atinja 100 V
i_{final}	densidade de corrente final
q_{total}	carga a total obtida até o final do processo de anodização
q_{dis}	carga de dissolução
q_{anod}	carga de anodização
$d_{\text{eq total}}$	espessura equivalente total obtida até o final do processo de anodização
C_b	capacitância do óxido na interface eletrodo/solução
α_b	ângulo de inclinação
R_{Ω}	resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin
R_b	resistência do óxido na interface eletrodo/solução
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura
RBS	Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford
D	espessura da camada porosa de óxido
d	espessura da camada barreira
ϕ	diâmetro interno dos túneis
λ	distância média entre as intrusões
h	altura da intrusão de Al
l	largura das intrusões
d_{intr}	espessura média do óxido em que começa a formação das intrusões de Al

Resumo

No presente estudo efetuou-se a produção de filmes de óxidos barreira e poroso, pela anodização do alumínio puro (99,999%), em eletrólitos contendo cromatos e em eletrólitos sem cromatos. O principal eletrólito pesquisado foi o complexo oxalato amoniacal de niobila (NbO), o qual foi comparado com eletrólitos já pesquisados, tais como, tampão de borato, molibdato de sódio, tungstato de sódio, cromato de sódio e ácido crômico.

O alumínio foi anodizado no modo galvanostático passando ao modo potencioestático nos eletrólitos acima citados. Posteriormente, determinou-se a resistência à corrosão e foi feita a microcaracterização das amostras anodizadas. Para determinação da resistência à corrosão foram empregados testes potencioestáticos, potenciodinâmicos e de impedância eletroquímica.

Especial atenção foi dada à microcaracterização dos filmes poroso e barreira, através do emprego das técnicas de análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para determinação de íons incorporados nos filmes e de seus perfis de concentração empregou-se a técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

Entre os filmes de óxidos formados nos eletrólitos empregados neste estudo, o filme obtido no eletrólito complexo oxalato amoniacal de niobila foi o que apresentou o maior efeito protetor no Al. Os elementos Nb, Cr e Mo, provenientes dos eletrólitos de anodização, foram incorporados nos óxidos barreira e poroso. Os óxidos formados no eletrólito contendo NbO apresentaram defeitos causados por intrusões cônicas de Al na interface alumínio/óxido. As interfaces óxido/solução e metal/óxido das amostras anodizadas foram caracterizadas através da técnica de MEV, obtendo-se a densidade e o diâmetro dos poros e das células hexagonais e a espessura do Al_2O_3 formado nos diferentes eletrólitos. No entanto, a morfologia dos filmes de óxidos foi caracterizada através da técnica de MET.

Abstract

In the present study barrier and porous oxide films were produced by anodizing pure aluminum (99,999%) in electrolytes containing chromate and without chromate, respectively. The principal electrolyte investigated was the Niobium oxalate complex, which was compared to already studied electrolytes, such as borate buffer, sodium molybdate, sodium tungstate, sodium chromate and chromic acid.

Aluminum was anodized changing from a galvanostatic mode to a potentiostatic mode in the before mentioned electrolytes. After treatment the resistance against corrosion was determined and the micro-characterization of the anodized samples was performed. For the determination of the corrosion resistance potentiostatic as well as potentiodynamic and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) tests were employed.

Special emphasis was given to micro-characterization of the porous and barrier films, by the use of the techniques of Transmission Electronic Microscopy (TEM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM). The determination of ions that were incorporated into the film and their respective concentration profile was performed using Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS).

Among the oxide films formed in the electrolytes, that were used in the present study, the film obtained in the electrolyte complex with Niobium oxalate showed the strongest protection effect on Aluminum. The elements Nb, Cr and Mo from the anodizing electrolytes were incorporated in the barrier and porous oxides. The oxides formed in the electrolyte containing NbO showed defects produced by conic intrusion of Al in the Aluminum/Oxide interface. The interfaces Oxide/Solution and Metal/Oxide of the anodized samples were characterized using the MEV technique, obtaining the density and the diameter of the pores and the hexagonal cells as well as the depth of the Al₂O₃ formed in the different electrolytes.

Furthermore, the morphology of the oxide films was characterized by the TEM technique.

1 Introdução

A anodização ou oxidação anódica de metais-válvula (alumínio, titânio, nióbio, zircônio, tântalo e háfnio), particularmente do alumínio, tem sido campo de intensa pesquisa. Isto se deve à grande aplicabilidade tecnológica do alumínio e à facilidade de anodizar este metal em diferentes eletrólitos. Tradicionalmente, o alumínio e suas ligas anodizadas são utilizados na construção civil, para fins de decoração e proteção, bem como, na indústria, aeroespacial e em materiais compósitos [1].

A aplicação da alumina (Al_2O_3) vem constantemente crescendo em componentes eletrônicos e o seu emprego se deve às excelentes propriedades dielétricas, perfeita planaridade e boa reprodutibilidade [1]. Recentemente, membranas de alumina em escala nanométrica têm sido produzidas a fim de serem utilizadas em processos de separação (ultra-microfiltração) e na fabricação de componentes eletrônicos e fotoeletrônicos [2-3].

O alumínio apresenta grande resistência à corrosão atmosférica devido à camada de óxido que rapidamente recobre o metal, logo que este é exposto ao ar. Esta camada apresenta ótima aderência e alta resistividade elétrica sendo, portanto, protetora. Pode-se obter uma maior proteção do alumínio através do aumento da espessura da camada do seu óxido. Isto pode ser feito através da oxidação do alumínio empregando-se métodos químicos ou eletroquímicos [4]. Há dois tipos de coberturas anódicas para o alumínio: filmes de óxidos poroso e barreira.

Os processos mais empregados na proteção do alumínio e suas ligas são conversão química, anodização (oxidação anódica) e pintura [5]. Industrialmente, nestes processos, são freqüentemente empregados compostos que contém íons cromato. Isto se deve ao grau superior de proteção que os íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato (CrO_4^{2-}) apresentam sobre as superfícies metálicas [6-7]. O ácido crômico é usado na produção de camadas de conversão (em imersão), camadas anódicas (anodização) e também como tratamento final de óxidos porosos [8-9] produzidos sobre o alumínio. Apesar da alta eficiência e da aplicação como inibidor de corrosão, o uso de íons cromato vem sendo substituído progressivamente.

Nos últimos anos, leis ambientais em muito países vêm impondo severas restrições ao uso desses íons devido a sua alta toxicidade [8, 10]. Isto se deve ao fato de o cromo

hexavalente (Cr^{6+}), presente nesses eletrólitos, ser uma substância tóxica e carcinogênica e, portanto, altamente nociva para os seres humanos e o meio ambiente.

De acordo com Cohen [8], a substituição de técnicas de proteção contra a corrosão do alumínio e ligas, isentas de Cr (VI), estão ainda em estudo. Alguns sistemas já foram testados, tais como: o emprego de íons MoO_4^{2-} , MnO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , WO_4^{2-} e VO_4^{3-} , os quais mostraram eficiência similar à dos íons cromato na proteção de ligas de alumínio [11]. Portanto, a pesquisa de novos eletrólitos, isentos de íons cromato, é um tema ainda em estudo e de grande importância, pois envolve a proteção contra a corrosão do alumínio e suas ligas e, também, a proteção do meio ambiente.

No presente estudo efetuou-se a produção de filmes de óxidos barreira e poroso através da anodização do alumínio puro (99,999%) em diferentes eletrólitos. Empregou-se, para tanto, como eletrólito principal, o complexo oxalato amoniacal de nióbio ($[\text{NH}_4.\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3].3\text{H}_2\text{O}$), assim como, tampão de borato ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), cromato de sódio (Na_2CrO_4) e o ácido crômico (H_2CrO_4), sendo o último ainda empregado industrialmente.

Os filmes produzidos por anodização foram analisados quanto à resistência à corrosão, morfologia, espessura e incorporação de íons dos eletrólitos empregados. Para tanto, utilizaram-se as técnicas de Voltametria, Potenciometria, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Anodização do alumínio

O processo de crescimento de filmes de óxidos sobre a superfície do alumínio e suas ligas pode ser feito quimicamente ou eletroquimicamente. O processo químico é chamado industrialmente de conversão e o processo eletroquímico, de anodização.

2.2 Tipos de óxido de alumínio

Segundo Godard *et.al.* [12], quando o alumínio é anodizado, forma-se um filme duplo sobre a superfície metálica. O filme consiste de um filme fino, protetor, não poroso, denominado filme barreira, o qual cresce imediatamente adjacente à superfície do metal (alumínio/óxido) e de um filme mais permeável, poroso, o qual cresce junto à superfície externa (óxido/eletrolito).

Quando o alumínio é exposto ao ar, forma-se rapidamente uma camada de óxido de alumínio, a qual apresenta grande aderência e alta resistividade elétrica, sendo portanto, protetora. A espessura dessa camada é função do tempo de exposição ao ar e poderá variar entre 10 e 30 nm em um ano de exposição [13].

Os filmes de óxido poroso são formados em eletrólitos que promovem a dissolução do óxido, tais como, soluções aquosas de ácido sulfúrico, oxálico, crômico ou fosfórico. A espessura desses filmes pode ser maior do que 100 μm [1, 13]. A estrutura desses filmes é geralmente aceita como um arranjo de células hexagonais colunares de empacotamento fechado, contendo cada uma dessas células um poro central [1, 4, 8, 14]. A densidade de células encontradas nos filmes de óxido poroso, pode variar de 10^8 a 10^{10} cm^{-2} e o diâmetro dos poros pode variar de 10 a 100 nm [3, 8, 14].

A anodização é empregada industrialmente no crescimento do óxido alumínio, como um processo eletrolítico que promove a formação de uma camada controlada e uniforme do óxido na superfície do metal [5].

Abaixo, a Fig. 1 mostra o modelo tradicionalmente empregado para representar a estrutura dos filmes de óxido de alumínio poroso.

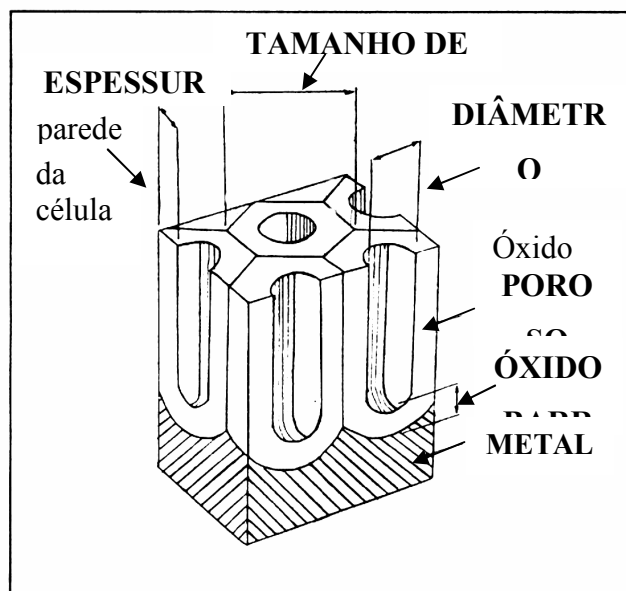


FIGURA 1 - Modelo da estrutura de filmes de óxido de alumínio poroso [8].

Os filmes de óxido de alumínio barreira podem ser crescidos em soluções neutras (pH 7 a 8) tais como: boratos, citratos, tartaratos ou fosfatos. A espessura desses filmes é de nanômetros sendo limitada pela iniciação da quebra dielétrica do filme, durante o seu crescimento [1]. Esses filmes apresentam uma espessura uniforme, que suporta um alto campo elétrico [14].

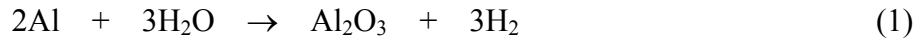
Em estudos recentes, foi investigado o crescimento celular de filmes de alumina anódicos em eletrólitos orgânicos neutros, com pouca adição de água [14-15]. Nesses estudos, observou-se que as condições necessárias para o crescimento de camadas de estrutura porosa celular em eletrólitos orgânicos neutros são [15]:

- a) Uma distribuição de sítios discretos, nos quais íons alumínio são removidos do óxido para solução;
- b) O número de transporte de ânions é quase sempre maior do que zero. A solubilização de Al-cátions e do óxido de alumínio não é necessária.

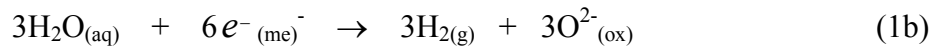
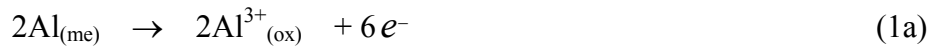
2.3 Reação de formação do óxido de alumínio

A formação do óxido de alumínio (Al_2O_3), ou alumina, ocorrerá espontaneamente quando o alumínio estiver em contato com oxidantes, como o oxigênio e a água. A reação de formação do Al_2O_3 , em meio aquoso, é a seguinte [1]:

Reação Global:



Reações Parciais:



Durante a reação de formação do óxido de alumínio, duas interfaces são formadas entre a solução e a superfície metálica: a interface metal/óxido (M/O) e a interface óxido/solução (O/S). Entre essas interfaces são estabelecidas diferenças de potencial - $\Delta\phi_{M/O} = (\phi_{\text{alumínio}}) - (\phi'_{\text{óxido}})_O$ e $\Delta\phi_{O/S} = (\phi''_{\text{óxido}})_O - (\phi_{\text{solução}})$ - devido à transferência do excesso de íons alumínio (Al^{3+}) e íons oxigênio (O^{2-}), através das duas interfaces, respectivamente [1].

2.4 Crescimento do óxido de alumínio

O Al_2O_3 pode ser crescido empregando-se eletrólitos neutros, ácidos ou fracamente alcalinos, ou orgânicos.

O crescimento da espessura do óxido pode ser controlado a partir do potencial empregado durante o processo de anodização. A espessura do filme de óxido de alumínio pode ser determinada utilizando a razão espessura por potencial aplicado (nm V^{-1}) ou a razão potencial pela espessura (V nm^{-1}) [1, 15].

A formação do óxido de alumínio se processa com a migração de íons $\text{O}^{2-}/\text{OH}^{1-}$ do eletrólito para o interior do óxido, em direção à interface metal/óxido, e com a migração dos íons Al^{3+} em direção à interface óxido/eletrólito, ou seja, do metal (Al) para o eletrólito [16-17].

É usualmente medido o valor de 1,2 nm/V para filmes de óxido de alumínio barreira (amorfos) com eficiência faradaica, praticamente, de 100%. Este valor é típico para filmes crescidos sobre o alumínio em eletrólitos aquosos neutros ou fracamente alcalinos. Aproximadamente, 40% da alumina (Al_2O_3), é formada na interface filme/eletrólito, pela migração de íons Al^{3+} para o exterior do filme e 60%, é formada a partir da interface metal/filme, pela migração dos íons $\text{O}^{2-}/\text{OH}^{1-}$ para dentro do filme de óxido [16, 18-20]. A Fig. 2 abaixo, mostra um diagrama esquemático da formação do filme de alumina anódica em Al de alta pureza e com alta eficiência faradaica.

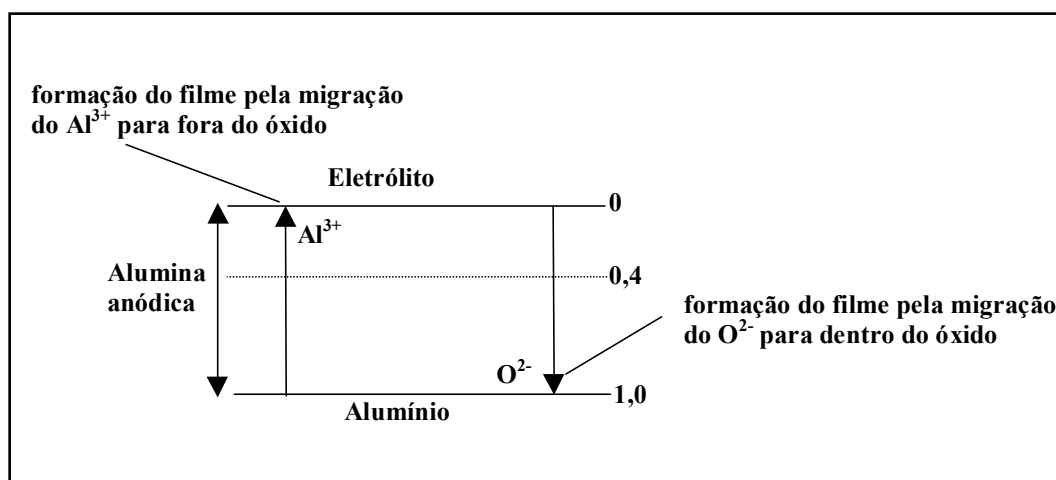


FIGURA 2 – Diagrama esquemático da formação do filme de alumina anódica em alumínio de alta pureza com alta eficiência faradaica [17].

Nos filmes de óxido poroso crescidos em soluções ácidas, o cátion alumínio (Al^{3+}) tem alta solubilidade e a eficiência faradaica é menor do que 100% [14]. Nesses filmes o diâmetro dos poros depende principalmente de três variáveis: natureza, concentração e temperatura do eletrólito.

2.5 Incorporação de íons no óxido de alumínio

O conhecimento da composição de filmes de óxidos de alumínio poroso e barreira, em relação à incorporação de espécies do eletrólito (íons) é importante para a compreensão do mecanismo eletroquímico de formação e crescimento do óxido e também, para a aplicação científica e tecnológica de filmes de alumina.

A incorporação de íons (cátions ou ânions) em filmes de óxido de alumínio, durante a anodização, pode ser obtida empregando-se ligas de Al que contenham pequenas quantidades de elementos metálicos ou eletrólitos que contenham íons a serem incorporados no óxido [21].

Segundo Cohen [8], os fatores determinantes da qualidade protetora dos filmes de óxido crescidos sobre o alumínio e suas ligas são: a formação do filme barreira, a propriedade hidrofóbica do filme e a presença de substâncias inibidoras no próprio filme de óxido.

Filmes anódicos crescidos em ligas de alumínio binárias têm, praticamente, o mesmo comportamento que os crescidos em alumínio de alta pureza. Em ambos os casos, o primeiro óxido a se formar é a alumina amorfa [17].

Estudos realizados em ligas binárias contendo 5% de Cr, Cu, Au, Mo, Nb, Ti, W, Zn ou Zr mostraram que a formação do óxido de alumínio, por anodização, acontece em dois estágios de oxidação [22-27]. No primeiro estágio da oxidação forma-se alumina amorfa (Al_2O_3), como em alumínio de alta pureza, oxidando-se somente os átomos de alumínio (Al) a íons alumínio (Al^{3+}). Neste estágio obtém-se um filme de alumina livre do elemento de liga. Já no segundo estágio da oxidação, ambos, o alumínio e o elemento metálico, em menor proporção, são oxidados, aproximadamente na proporção em que estão presentes na liga. Sob o filme de Al_2O_3 , forma-se uma fina camada enriquecida do elemento metálico que está presente em menor proporção na liga. Esta camada tem uma espessura muito fina que pode variar de 1 a 5 nm. Também, nestas camadas, foram encontrados “clusters” de átomos do elemento de liga [17, 26].

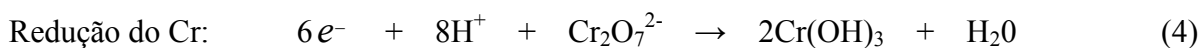
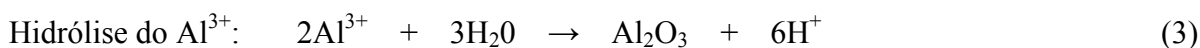
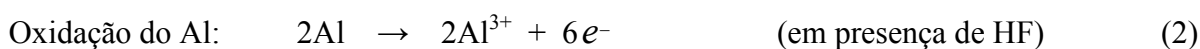
2.5.1 Incorporação de íons cromo no óxido de alumínio

Metais e ligas, tais como, ferro, aço, ligas de alumínio, zinco, cobre, chumbo podem ser protegidos contra a corrosão utilizando-se íons cromato como inibidor.

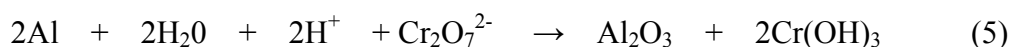
No tratamento anticorrosivo de metais, o cromo pode ser incorporado nas camadas protetoras formadas nas superfícies metálicas, pela anodização ou conversão dos metais. Essas camadas ou filmes de óxido promovem uma efetiva proteção contra a corrosão e ainda possibilitam a aplicação de acabamentos posteriores nas superfícies metálicas como, p. ex., a pintura [10].

No caso específico do alumínio e suas ligas, os íons cromato são largamente empregados de diferentes maneiras. Podem ser incorporados em camadas de conversão, camadas anódicas em eletrólitos de anodização, no tratamento final de camadas porosas e, como pigmentos em tintas anticorrosivas [8-10].

Apesar do intenso emprego de íons cromato na prevenção da corrosão do alumínio, o mecanismo de proteção ainda não foi totalmente esclarecido. Waldrop e Kending [7], propuseram um mecanismo redox para a reação de redução do íon cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sobre a superfície de ligas de alumínio, em presença de HF e dicromato, o qual seria o seguinte:



Sendo a soma das semi-reações acima descritas,



De acordo com outros estudos realizados [6, 8], a espécie inibidora da corrosão, nos filmes de óxido alumínio, seria o íon cromo hexavalente Cr^{6+} , ao invés do dicromato, o qual permaneceria no óxido devido a uma redução parcial do Cr^{6+} para Cr^{3+} , ou seja, nem todo Cr^{6+} é reduzido. O cromo hexavalente que permanece no filme de óxido seria uma fonte dinâmica de reparo nas quebras e defeitos ocasionados no filme. Com isso, haveria a redução do Cr^{6+} , resultando na deposição de espécies insolúveis de Cr^{3+} , tais como $\text{Cr}(\text{OH})_3$, sobre o filme [6-7, 28]. Essas espécies insolúveis seriam depositadas nas falhas do óxido e, possivelmente, bloqueariam as reações catódicas (redução) e anódicas (oxidação) inibindo, conseqüentemente, a corrosão.

A corrosão de regiões, preferencialmente, catódicas ou anódicas em filmes de óxido de alumínio foi também verificada em estudos de anodização em alumínio com diferentes graus de pureza com uso da análise de microscopia eletrônica de transmissão em amostras preparadas por ultramicrotomia [29-30].

Outros estudos [31-32] mostraram que o tempo de imersão das superfícies metálicas em eletrólitos contendo íons cromato seria um dos principais fatores determinantes da taxa de incorporação dos íons $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, a qual pode variar de 5 a 20%.

Konno *et.al.* [33] verificaram pela análise em seções transversais de amostras de Al_2O_3 , que a incorporação dos íons Cr^{3+} e PO_4^{2-} ocorrem principalmente na parte externa do óxido, ou seja, na interface óxido/solução. Apesar do Cr^{3+} e o PO_4^{2-} não serem bons inibidores de corrosão, a incorporação desses íons na interface óxido/solução funcionaria como uma barreira contra a corrosão por pites. De acordo com o autor, o que provavelmente ocorre é uma modificação na estrutura do filme de óxido formado, resultando na melhora da resistência deste à nucleação de pites e, conseqüentemente, à corrosão da superfície metálica.

Apesar da alta eficiência e da grande aplicação industrial de íons cromato, o uso destes têm diminuído progressivamente nos últimos anos, pois as leis ambientais são rigorosas e impõem severas restrições ao seu uso. Isto se deve às características altamente tóxicas e carcinogênicas do cromo hexavalente (Cr^{6+}) e aos indesejáveis perigos causados a seres vivos e ao meio ambiente [7, 10, 34-35]. Portanto, a busca de novos eletrólitos, menos agressivos, inibidores da corrosão do alumínio e suas ligas, são ainda muito pesquisados.

2.6 Eletrólitos isentos de cromo empregados na proteção do alumínio

Uma alternativa ao uso de compostos contendo íons cromato seria o emprego de outros íons como, p.ex., molibdato (MoO_4^{2-}), vanadato (VO_4^{3-}) e tungstato (WO_4^{2-}). Estes íons têm mostrado eficiência similar à dos íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e cromato (CrO_4^{2-}) na proteção de ligas de alumínio [11, 36]. A proteção por meio destes íons deve-se ao fato dos metais molibdênio, tungstênio e vanádio possuírem mais de um estado de oxidação, assim como, o cromo. A partir desta característica, espera-se que estes íons apresentem um mecanismo de proteção contra a corrosão idêntico ao dos íons cromato. Portanto esses metais, em seu maior estado de valência, poderiam se reduzir e bloquear os possíveis sítios catódicos e anódicos encontrados no filme de óxido de alumínio.

Outra alternativa ao uso de compostos contendo cromo hexavalente como inibidor da corrosão em ligas de alumínio vem sendo o emprego de sais de terras raras (lantanídeos) como um substituto ao Cr (VI) em camadas de conversão [8, 10, 34, 37-39]. Estes sais podem ser: CeCl_3 , PrCl_3 , YCl_3 , LaCl_3 , e SmCl_3 . Os mais empregados são os que contêm cério (Ce) e praseodímio (Pr), pois estes possuem os dois mais altos estados de oxidação e são encontrados com razoável abundância na natureza [37].

Os sais de terras raras possuem baixa toxicidade e seu mecanismo de proteção seria como o de um inibidor catódico, podendo ser usados contra a corrosão uniforme e localizada. São empregados em pequenas quantidades, na ordem de ppm, em soluções aquosas e no desenvolvimento de camadas de conversão. A ação desses sais, segundo Bethencourt *et.al.* [10], se dá pelo bloqueio dos sítios catódicos nas ligas metálicas. O processo de inibição é através da formação de filmes protetores na superfície do metal com incorporação de íons, p. ex., Ce^{3+} e Ce^{4+} , provenientes do sal empregado. Todavia, o tempo de imersão necessário das ligas de Al para a formação desses filmes, em eletrólitos contendo o sal CeCl_3 , seria aproximadamente de 20 h, sendo este período muito longo para a aplicação industrial como anticorrosivo.

Outra aplicação de terras raras seria como elemento de liga do alumínio. Em estudo realizado por Crossland *et.al.* [40], o cério foi incorporado ao substrato de alumínio formando ligas de Al-Ce contendo 0,1, 3,5 e 27% de Ce. Nessas ligas observou-se a capacidade inibidora dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} , contidos na camada do filme de óxido anódico obtida pela oxidação anódica da liga em soluções alcalinas. Segundo este estudo, as espécies de cério teriam a função de um inibidor anódico de corrosão do alumínio enquanto que a camada de óxido rica em cério, a qual é estável em condições alcalinas, preveniria uma significativa ejeção de íons Al^{3+} para o eletrólito.

2.7 Corrosão de metais passivados

Mesmo em metais que são protegidos por filmes passivados como o alumínio, muitas vezes pode ocorrer corrosão localizada na superfície passivada. Esta pode ocorrer na presença de impurezas ou íons agressivos, tal como, o ânion cloreto. São dois os tipos de corrosão localizada mais estudados: a corrosão localizada que se inicia em superfícies abertas

denominada de corrosão por pite e corrosão localizada que se inicia em sítios oclusos a qual é conhecida como corrosão por fresta [41].

2.7.1 Mecanismo de nucleação de pites

Segundo Marcus e Maurice [41], dois estágios são usualmente considerados na formação de pites: estágio de iniciação de pites, no qual microscópicos pites são formados, os quais podem ou não ser repassivados e, o segundo estágio seria o de propagação de pites, onde os pites não podem mais ser repassivados e portanto, continuariam a crescer. A repassivação de pites é um fator importante porque inibe a transição de pites, instáveis ou metaestáveis, para pites estáveis. A Figura 3 mostra essas transições e os dois estágios de formação de corrosão por pites sobre um metal passivo sujeito a um meio contendo o ânion Cl^- . Acima do E_b , potencial de quebra do filme, são observados picos de corrente de duração muito curta, os quais indicam a quebra do filme e eventuais reparos do filme passivo (pites metaestáveis e instáveis). Já acima do E_p , potencial de pite, é observado o aumento da corrente indicando o crescimento de pites estáveis (Fig. 3).

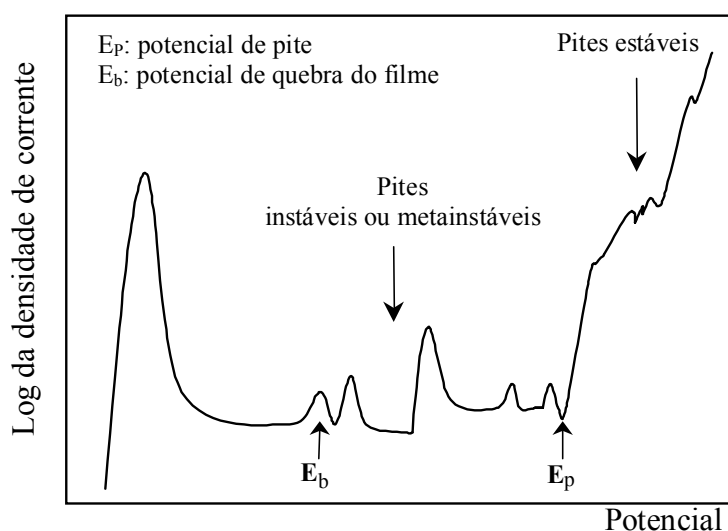


FIGURA 3 - Esquema representativo da densidade de corrente vs. o potencial medida para um metal passivado em eletrólitos contendo Cl^- [41].

Um outro aspecto do processo da formação de pites sobre superfícies passivadas é a nucleação ou tempo de indução de um pite. Este pode ser, geralmente, observado através de

medidas de densidade de corrente vs. tempo em potenciais maiores que o potencial de pite ($E > E_p$).

A Figura 4 mostra uma curva característica da iniciação da corrosão por pite em eletrólitos contendo o ânion Cl^- , para potenciais maiores que o potencial de pite ($E > E_p$). Observa-se, através dos picos do transiente de corrente, que muitos pites formados são instáveis ou metaestáveis e esses são, posteriormente, repassivados. Mas, depois de um longo tempo ($t_{\text{pite}} > t$), pites estáveis são formados e propagados ocorrendo a quebra da passivação do filme [41].

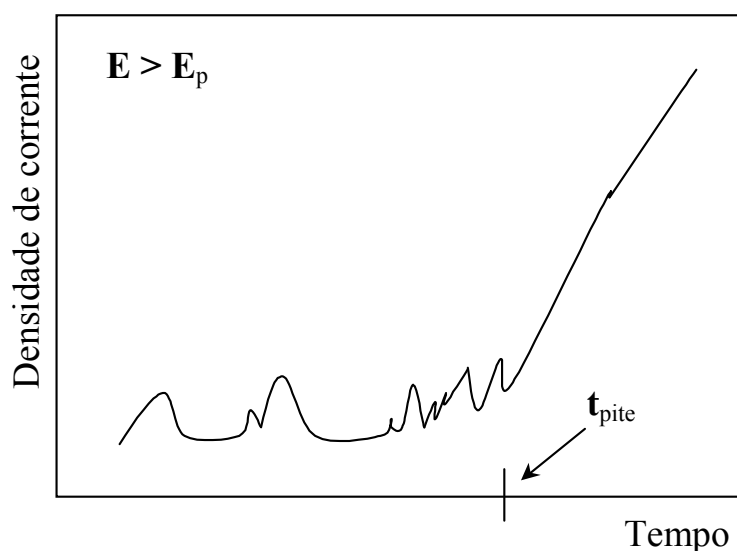


FIGURA 4 – Esquema representativo mostrando a nucleação ou tempo de indução de um pite em eletrólitos contendo Cl^- [41].

A literatura sobre o mecanismo de formação de pites sobre metais passivados é extensa e segundo os autores citados [41], pode-se resumir os mecanismos já descritos em três importantes categorias:

- penetração do ânion Cl^- ;
- adsorção, complexação do ânion Cl^- e, conseqüente, afinamento do filme passivo;
- e, por último, a quebra ou reparo do filme passivo.

É importante salientar que todos os mecanismos de formação de pites possuem um passo em comum, a adsorção de ânions Cl^{-} na superfície do filme passivo e/ou na superfície metálica.

2.8 Técnicas aplicadas à caracterização dos filmes de óxido de alumínio

Na determinação da composição, espessura e morfologia de filmes de óxido de alumínio, podem ser empregadas diferentes técnicas de análise de superfícies. As técnicas mais utilizadas encontradas na literatura são: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [2, 3, 10, 14, 37-38, 42, 49, 52-56], Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) [14-17, 20, 22, 26, 40, 42-46, 48-51], Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) [17, 20-22, 26, 40, 43-46, 48-49] e Microscopia de Força Atômica (AFM) [3, 7, 15, 47], entre outras.

No trabalho aqui apresentado foram empregadas as técnicas de MEV [49, 52-56], MET [48-51] e RBS [48-49], na caracterização dos filmes de óxidos de alumínio barreira e poroso. No entanto, para o emprego eficiente dessas técnicas foi preciso o desenvolvimento de um sistema de preparação específico e adequado para o material aqui empregado (Al 99,999%). Para tanto, foram adaptadas a esse material técnicas de preparação já existentes, tais como: lixamento e polimento manual, polimento com jato de eletrólito (*jet electropolishing*), desbaste iônico (*ion milling*) e separação do filme de óxido do substrato pela dissolução do mesmo em solução de bromo e metanol.

No próximo capítulo será descrito o sistema de preparação empregado nas amostras de Al puro e Al anodizado, assim como, as técnicas de análise de superfícies MEV, TEM e RBS.

3 Materiais e métodos

A primeira parte da preparação de amostras consistiu basicamente na preparação das amostras de alumínio, a fim de se obter uma superfície suficientemente polida, sem imperfeições. A partir desta etapa, as mesmas foram anodizadas em diferentes eletrólitos e nestas foram realizados testes de corrosão e impedância. Por último, prepararam-se adequadamente as amostras anodizadas para a análise microestrutural dos filmes de óxidos poroso e barreira. Para este fim empregaram-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e, para determinação de íons incorporados no óxido, a técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).

3.1 Material e preparação superficial das amostras

O material empregado na realização deste trabalho foi Al puro (99,999 %), fornecido pela empresa Aldrich Chemical Co.. O alumínio puro foi utilizado a fim de evitar-se a influência de elementos de liga e impurezas não desejadas na formação dos óxidos. A Tabela 1 mostra a concentração em ppm das impurezas encontradas na análise química do alumínio empregado nos testes aqui executados.

TABELA 1 – Análise química do alumínio puro (99,999 %)

Elementos Químicos	Na	Fe	Cu	Ti	Ba	Cd	Mg	Al
Concentração (ppm)	6	3	1	1	0,5	0,3	0,3	99,999*

* concentração em percentagem (%)

As amostras de alumínio, as quais continham área de 1 cm², foram preparadas a partir de uma chapa de dimensões 90x100x1,0 mm. A seguir, as amostras foram lixadas com lixas de SiC, manualmente, com a seguinte seqüência: #800, #1200 e #2400. A partir do lixamento, foi feito polimento mecânico em politriz, com disco contendo pasta de diamante de granulometria 1 µm, até que a superfície estivesse uniformemente polida.

3.2 Anodização das amostras

No processo de anodização das amostras de alumínio foi aplicada a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e, na maioria das amostras, a tensão de 100 V.

A anodização foi feita da seguinte maneira: polarizaram-se as amostras de alumínio galvanostaticamente com densidade de corrente constante 20 mA cm^{-2} , até atingir-se a tensão predeterminada. Depois disso a anodização passou a ser feita potenciostaticamente, com o registro da corrente, até o decréscimo desta a aproximadamente zero. Esse decréscimo, como constatado durante os ensaios, tem um comportamento exponencial, o qual é mostrado pelo esquema da Fig. 5. Os equipamentos utilizados foram uma fonte de tensão, marca GOSSEN KONSTANTER SLP 120-80, e um multímetro, marca KEITHLEY, modelo 2000, no processo de anodização.

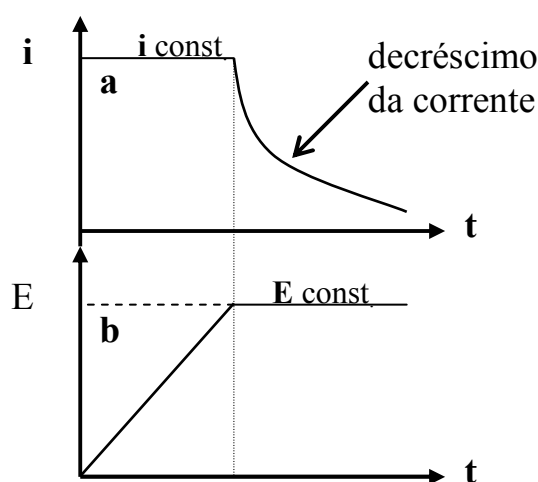


FIGURA 5 – Comportamento do processo de anodização empregado na anodização do alumínio. a) Processo galvanostático (densidade de corrente constante), e b) Processo potenciostático (tensão constante).

As amostras de alumínio foram anodizadas em diferentes eletrólitos, tais como: tampão de borato ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [57], molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cromato de sódio (Na_2CrO_4), tungstato de sódio ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), complexo oxalato amoniacal de niobila ($[\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e ácido crômico (H_2CrO_4). Na Tabela 2 estão descritos os eletrólitos, a concentração e o pH empregados na obtenção dos filmes de óxido de alumínio barreira.

TABELA 2 – Eletrólitos utilizados na anodização do Al puro para a obtenção dos filmes de óxido barreira

Eletrólitos de anodização*	Concentração (mol L ⁻¹)	pH
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,12	7,0
	0,2	7,2
	0,25	8,8
	0,5	9,0
Tampão de borato (H ₃ BO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	(0,5 M H ₃ BO ₃ + 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	7,4
[NH ₄ .H ₂ NbO(C ₂ O ₄ ²⁻) ₃].3H ₂ O	0,073	8
	0,14	5
	0,2	4,6
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	0,18	8,5
Na ₂ CrO ₄	0,18	9
	0,2	9,4
	0,37	9,7
	0,74	9,8

A Tabela 3, abaixo, mostra a análise química, em base seca, do reagente complexo oxalato amoniacal de niobila empregado como eletrólito na formação dos filmes de óxidos de alumínio poroso e barreira. Este reagente foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (C.B.M.M.).

TABELA 3 – Análise química, em base seca, do reagente complexo oxalato amoniacal de niobila

Elemento químico	Ta	Ti	Fe	Si	K	Na	P	S	C	Nb ₂ O ₅
Amostra: AD/1278										
ppm	500	150	7	<10	180	10	<50	<10	<10	30,9 *

* concentração em percentagem (%)

Para a obtenção dos filmes de óxido poroso, os eletrólitos utilizados foram somente complexo oxalato amoniacal de niobila e ácido crômico. Optou-se pelo ácido crômico como eletrólito de comparação, devido ao seu emprego industrialmente. O pH das soluções eletrolíticas foi corrigido com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH. Os parâmetros empregados na anodização do alumínio para a formação dos filmes de óxido poroso estão descritos na Tabela 4, a seguir.

TABELA 4 – Eletrólitos empregados na formação dos filmes de óxido de alumínio poroso

Eletrólitos de anodização	Concentração (mol L ⁻¹)	pH
[NH ₄ .H ₂ NbO(C ₂ O ₄ ²⁻) ₃].3H ₂ O	0,073	1,5
	0,14	1,4
	0,2/0,5/0,8	1,2
	0,2	1,2/1,6/2,0
	0,5	1,5
H ₂ CrO ₄	0,2/0,5/0,8	1,2
	0,2	1,2/1,6/2,0
	0,5	1,5

3.3 Testes de corrosão feitos nos filmes porosos obtidos sobre o alumínio: testes voltamétricos

Os testes de corrosão empregados na voltametria cíclica foram feitos sobre os filmes de óxido de alumínio poroso. Estes foram feitos para verificar a resistência à corrosão desses filmes. Os testes foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Foi empregado nos testes apenas um ciclo, na faixa de potencial de -1160 a 2120 mV_(NHE) e velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹, sendo que a faixa de potencial foi aplicada através de um Bipotenciostato, marca PINE INSTRUMENTS. A solução do eletrólito dos testes de corrosão foi 0,5 mol L⁻¹ de NaCl. Os dados foram adquiridos através de um programa de aquisição de dados. A anodização das amostras de Al foi procedida como descrito no item 3.2.

3.4 Testes de corrosão feitos nos filmes barreiras obtidos sobre o alumínio: testes potencioestáticos

Os testes de corrosão potencioestáticos foram feitos nas amostras contendo filmes de óxido barreira. Os parâmetros empregados na anodização do Al, para a obtenção desses óxidos, são os descritos na Tabela 5, mostrada abaixo. A anodização das amostras de Al foi procedida como descrito no item 3.2.

TABELA 5 – Eletrólitos empregados na formação dos filmes de óxido de alumínio barreira para os testes de corrosão potencioestáticos

Eletrólitos de Anodização*	Concentração (mol L ⁻¹)	pH
[NH ₄ .H ₂ NbO(C ₂ O ₄ ²⁻) ₃].3H ₂ O	0,073	8,0
Na ₂ CrO ₄	0,18	9
Na ₂ MoO ₄ .H ₂ O	0,5	9
Tampão de borato (H ₃ BO ₃ + Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	(0,5 M H ₃ BO ₃ + 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	7,4

Para a realização dos testes potencioestáticos procedeu-se da seguinte forma: polarizaram-se as amostras com filmes de óxido barreira a potenciais mais positivos do que o potencial de corrosão do alumínio puro ($E_{\text{corr}} = -700$ mV). O equipamento utilizado na execução dos testes foi um potencioestato, marca BANK WENKING LB, modelo 95 L, e os dados foram adquiridos através de um programa de aquisição de dados.

Foram empregadas três soluções de ataque nos testes de corrosão. Nestes testes verificaram-se a agressividade do íon cloreto (Cl⁻) e do íon sulfato (SO₄²⁻). As soluções de ataque foram as seguintes:

- a) 0,01 mol L⁻¹ de NaCl;
- b) 0,01 mol L⁻¹ de NaCl + 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄ ;
- c) 0,001 mol L⁻¹ de NaCl + 0,1 mol L⁻¹ de K₂SO₄.

Aplicou-se o potencial de -240 mV_{NHE} nos testes de corrosão em que foram empregadas as soluções de ataque “a” e “b” e -200 mV_{NHE}, nos testes em que foi empregada a solução de ataque “c”.

3.5 Testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os testes de impedância eletroquímica foram realizados somente nos filmes de óxido de alumínio barreira. Estes foram obtidos a partir de amostras de Al anodizado nos eletrólitos NbO-oxalato, cromato, borato e molibdato. A concentração empregada nas soluções

eletrolíticas foi $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o pH 4,6, 9,4, 7,4 e 7,2, respectivamente, para os eletrólitos citados. O tempo de anodização das amostras foi de 1:30 h, a tensão empregada foi 100 V e 20 mA cm^{-2} de densidade de corrente.

O equipamento utilizado na realização dos testes de impedância foi um Potenciostato analisador de frequência, marca ECO CHEMIE AUTOLAB, modelo PGSTAT 30. Os dados obtidos por impedância foram analisados utilizando-se o programa BOUCAMP. A faixa de frequência foi 3 mHz a 64 kHz, sendo o eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄. Em paralelo ao eletrodo de referência acoplou-se um eletrodo de platina com um capacitor de 10 μF . Este, em altas frequências, funciona como um curto-circuito e, em baixas frequências, como um circuito aberto, o que exclui a existência de impedância entre o eletrodo de trabalho (amostra) e o de referência, impossibilitando a passagem de corrente entre ambos.

O eletrólito utilizado nos teste de impedância foi $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$, sem oxigênio. O oxigênio foi retirado da solução, antes do início dos testes, borbulhando-se gás N₂ durante uma 1 h. Isto foi feito para evitar a reação do O₂ com os óxidos.

As medidas de impedância dos filmes de óxido foram realizadas inicialmente no potencial de corrosão (PCA), sendo que este variou de -792 mV a -690 mV . E a partir do PCA medido variou-se o potencial catodicamente e anodicamente.

3.6 Determinação de sítios catódicos nos filmes de óxido de alumínio barreira

Os defeitos catódicos foram determinados somente nos filmes de óxido barreira. Os parâmetros empregados na formação desses filmes foram descritos na Tabela 2. Para verificação da presença de defeitos catódicos foi depositado cobre metálico sobre as amostras anodizadas através da polarização das mesmas. Para tanto, empregou-se um potenciostado, marca BANK WENKING LB 95 L, onde polarizaram-se as amostras anodizadas a -500 mV , por 2 min, em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO₄. A distribuição do cobre na superfície das amostras foi observada com uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.7 Caracterização dos filmes de óxido por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é empregada para análise de superfície de diferentes materiais.

Um microscópio eletrônico de transmissão atinge hoje valores de resolução na faixa de 0,2 nm. Isto possibilita a observação de pequenos detalhes morfológicos da microestrutura e estrutura cristalina de materiais.

A parte mais importante de um microscópio eletrônico de transmissão é a coluna, pois é nela que é gerado o feixe de elétrons para atravessar a amostra e é onde a imagem é ampliada para ser observada na tela ou ser registrada em uma chapa fotográfica [58].

A técnica de MET foi empregada na análise microestrutural dos filmes de óxido poroso e barreira obtidos pela anodização do Al. Na caracterização dos filmes utilizaram-se um microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS, modelo CM30, com tensão de 300 kV, do Laboratório de Microcaracterização (WW7) do Instituto de Ciência dos Materiais da Universidade de Erlangen – Nuremberg (FAU) e um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, com tensão de 200 kV, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS .

A preparação das amostras anodizadas foi feita através do polimento com jato de eletrólito e através da técnica de desbaste. Essas técnicas serão descritas a abaixo.

3.7.1 Técnica de preparação de amostra por polimento com jato de eletrólito

A técnica de preparação de amostras por polimento com jato de eletrólito envolve o polimento da superfície da amostra até a mesma ser transparente a elétrons. A espessura das amostras, após o polimento, deve ser igual ou menor do que o tamanho de grão do material examinado [59].

Para o polimento das amostras anodizadas utilizou-se o equipamento TENUPOL-3, marca STRUERS, o qual é um instrumento automático para afinamento eletrolítico de

amostras. Este é acoplado a um criostato, marca HAAKE, o qual possibilita a obtenção de soluções eletrolíticas com temperaturas abaixo de zero. A temperatura utilizada neste trabalho foi de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

As amostras anodizadas foram afinadas pelo topo e para um polimento eficiente as mesmas mediram até 0,5 mm de espessura e exatamente 3 mm de diâmetro. Isto foi importante para o ajuste adequado das amostras ao porta-amostra do equipamento Tenupol.

No processo de polimento com jato de eletrólito aplica-se um circuito elétrico ao sistema, onde o cátodo é acoplado ao equipamento e, o ânodo é a amostra a ser afinada. Quando o circuito é fechado, o material da amostra é removido eletroquimicamente através do jato de eletrólito.

A solução eletrolítica usada no afinamento das amostras foi metanol e ácido nítrico na proporção de 3:1. O término da preparação da amostra consistiu no momento que foi feito um orifício na mesma. Na Fig. 6 abaixo, está representada esquematicamente em vista lateral a preparação das amostras anodizadas pelo polimento com jato de eletrólito.

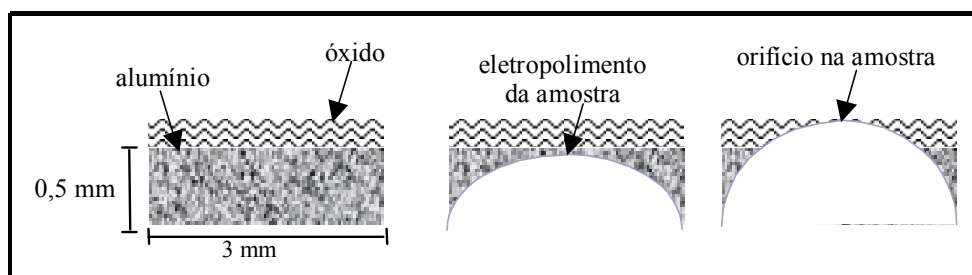


FIGURA 6 – Representação esquemática em vista lateral das amostras anodizadas preparadas pelo polimento com jato de eletrólito.

3.7.2 Técnica de preparação de amostra por desbaste iônico

Os filmes de óxidos barreira e poroso foram preparados em seção transversal e, posteriormente, afinados por desbaste iônico. Essa forma de preparação foi utilizada para visualização dos filmes de óxido no MET com 300 kV de potência.

O equipamento utilizado para o desbaste iônico (*ion milling*) das amostras em seção transversal foi o Precision Ion Polishing System (PIPS), marca GATAN, modelo 691, ver Fig. 7, abaixo.

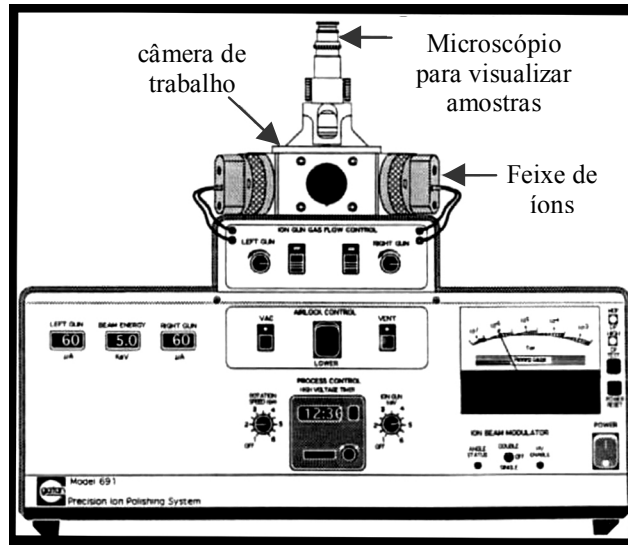


FIGURA 7 – Vista frontal do PIPS e do microscópio óptico acoplado ao mesmo [60].

O PIPS é um instrumento de afinamento e polimento de materiais, que produz amostras com alta qualidade para a visualização ao MET.

Os parâmetros empregados para o afinamento das amostras pelo desbaste iônico foram: amostras com 30 μm de espessura, ângulo de 4 graus, potência de 5 keV e rotação de 4 rpm, sendo o tempo máximo de preparação 1 h.

A preparação das amostras anodizadas em seção transversal para o afinamento pelo desbaste iônico, estão descritas abaixo. Essa foi adaptada para esse trabalho segundo a preparação descrita por Reichstein, S. [61].

A) Corte e montagem das amostras

As amostras anodizadas mediram inicialmente em torno de 1 cm^2 de área e 1 mm de espessura. As mesmas foram cortadas através de uma serra elétrica rotatória, marca WELL, modelo 3032-4, em quatro pequenos pedaços. Após o corte obteve-se amostras com 5 mm^2 de área e 1 mm de espessura. As amostras anodizadas foram cortadas com a serra elétrica pelo lado do alumínio, ou seja, o lado sem óxido. Isto foi feito para prevenir danos aos filmes de óxido.

O próximo passo da preparação foi colar 2 pedaços de amostra, com área de 5 mm² e 1 mm de espessura, com dois pedaços de alumínio comercial de mesma dimensão. Estes foram usados como um fundo falso e também para dar suporte as amostras. A montagem das amostras em seção transversal foi feita com cola (G₁, marca GATAN), na forma de um “sanduíche” de quatro fatias.

A ordem das fatias do “sanduíche” foi a seguinte: Al comercial, Al com óxido, Al com óxido e Al comercial, sendo que entre as fatias do sanduíche foi pincelado uma camada bem fina de cola G₁, ver Fig. 8-a abaixo. Por último, as amostras já coladas foram fixadas em uma prensa de teflon e colocadas em estufa por 2 h a 100°C, para a cura da cola G₁.

As duas amostras com o filme de óxido foram coladas com o óxido de uma em contato com o óxido da outra.

B) Preparação das amostras em seção transversal

Após a preparação das amostras na etapa “A” efetuou-se o pré-polimento nas laterais do sanduíche com uma lixa de SiC #320. Este pré-polimento foi feito para diminuir pequenas imperfeições causadas no corte da amostra pela serra rotatória. A seguir foi feito o corte do sanduíche em pequenas fatias com o auxílio da serra elétrica rotatória. Neste passo da preparação obtiveram-se amostras em seção transversal, com 4 mm² de área e espessura em torno de 1 mm, ver Fig. 8-b abaixo.

C) Lixamento e polimento das amostras

As amostras em seção transversal preparadas na etapa anterior “B” foram fixadas em um porta-amostra apropriado para serem lixadas manualmente e, depois polidas em politriz rotatória.

Primeiramente as amostras foram lixadas com uma lixa SiC #800 até a espessura de 200 µm e depois foram lixadas com uma lixa SiC #1200 até a espessura aproximada de 100 µm.

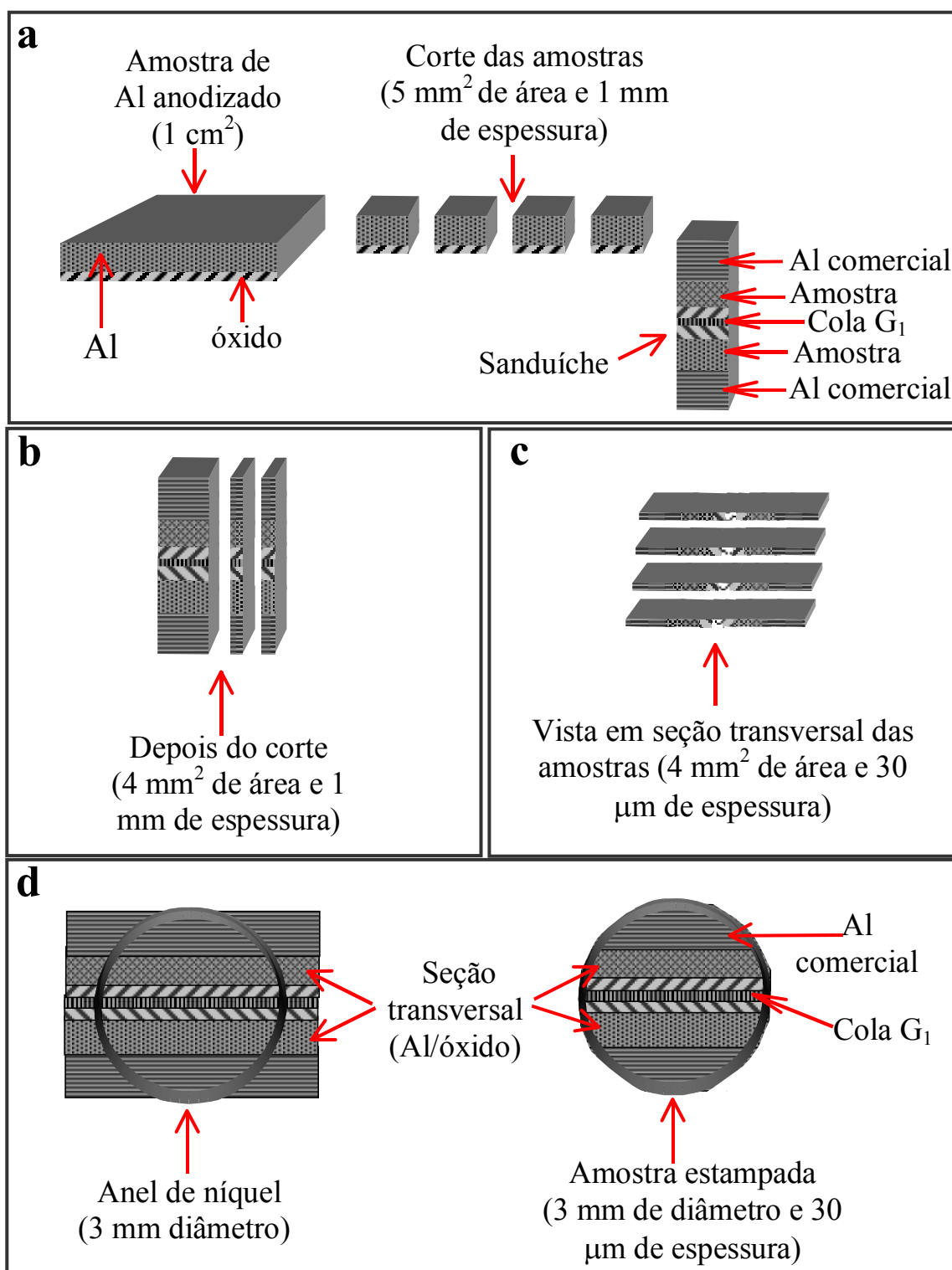


FIGURA 8 – Diagrama das etapas, A, B, C e D da preparação das amostras em seção transversal para o desbaste iônico no PIPS.

O último passo desta etapa foi o polimento das amostras com pasta de diamante de granulometria 3 μm até a espessura de 30 μm , ver Fig. 8-c abaixo. Esta foi a espessura ideal encontrada para o emprego da técnica de desbaste iônico, pois o tempo de afinamento das amostras foi em torno de 1 h.

D) Montagem das amostras para o desbaste iônico

As amostras em seção transversal preparadas na etapa “C” foram coladas sobre um anel de níquel de 3 mm de diâmetro, ver Fig. 8-d acima. O anel de níquel foi empregado como suporte para as amostras durante a estampagem das mesmas na forma circular. Isto foi feito devido ao formato dos porta-amostras do PIPS e do MET, nos quais as amostras eram colocadas em orifício de 3 mm de diâmetro de forma circular. Para fixação do anel de níquel nas amostras utilizou-se cola G_1 que foi secada por 2 min em chapa elétrica a 100°C. Finalmente, as amostras foram colocadas no porta-amostra do PIPS e efetuou-se o afinamento das mesmas por desbaste iônico. O final do processo do afinamento das amostras no PIPS deu-se com a obtenção de um pequeno orifício no meio da mesma, ou seja, entre a cola e os filmes de óxido. A visualização do orifício das amostras foi feita através do microscópio óptico, que faz parte do PIPS, ver Fig. 7 acima.

3.8 Caracterização dos filmes de óxido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização superficial de materiais pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é normalmente empregada para observações de amostras espessas, ou seja, não transparente a elétrons. Esta técnica é muito utilizada devido à alta resolução da análise, a qual pode ser atingida na ordem de 3 nm, e à grande profundidade de foco, 300 vezes maior do que em microscópio ótico, o que resulta em imagens com aparência tridimensional [58]. Outro fator importante do emprego da técnica de MEV, se deve a versatilidade dos porta-amostras existentes e da simples preparação das amostras, na maioria das vezes.

Os filmes de óxido poroso foram analisados usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com tensão de até 30 kV.

Foram analisadas por MEV a interface óxido/solução (Fig. 9-a) e a interface Al/óxido (Fig. 9-b) dos filmes. Os parâmetros variados na anodização do Al para a produção desses filmes foram: a concentração, o pH do eletrólito e a tensão, ver Tab. 6 abaixo.

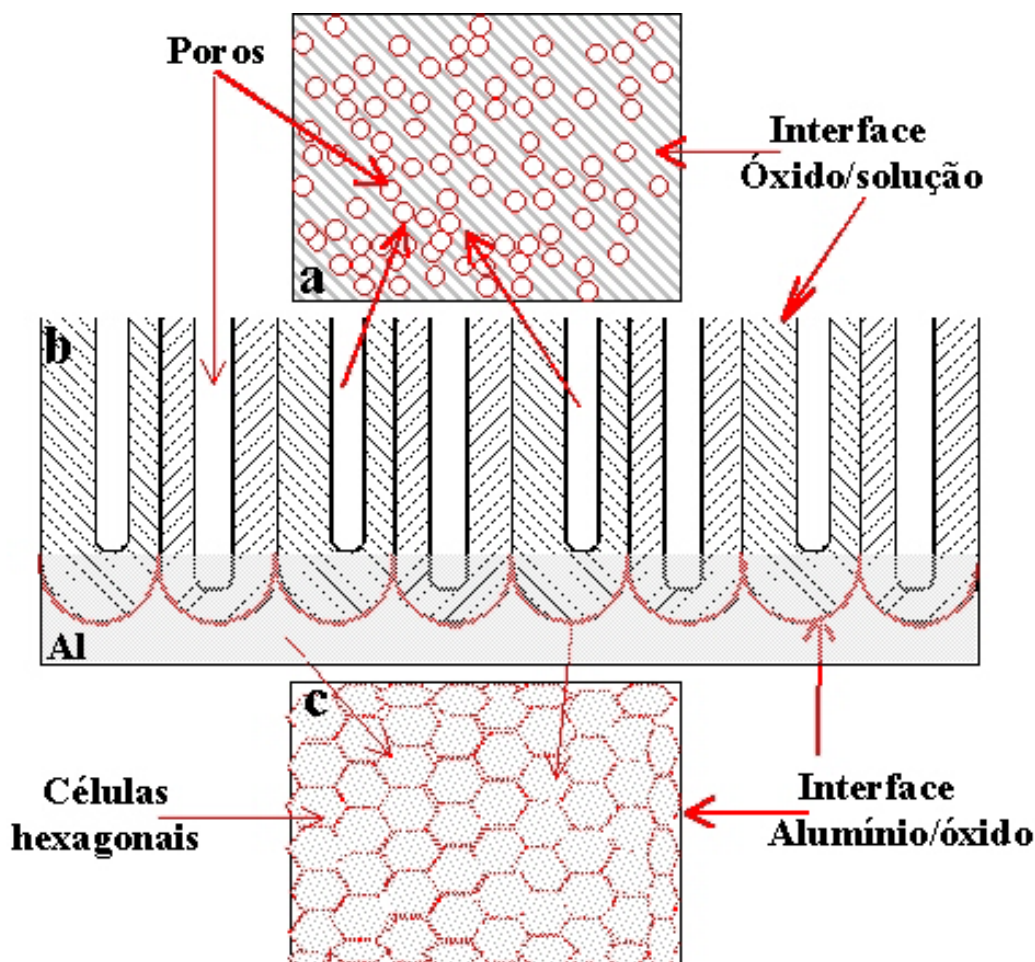


FIGURA 9 – Desenho esquemático das interfaces dos filmes de óxido analisadas ao MEV e MET. (a) Vista ao MEV de topo da interface óxido/solução; (b) Vista ao MEV de topo da interface Al/óxido, e (c) Vista ao MET em seção transversal da interface Al/óxido.

TABELA 6 – Parâmetros variados na anodização do Al para a obtenção dos filmes de óxido poroso analisados no MEV

Eletrólitos de Anodização	Parâmetros variados na anodização do Al		
	tensão (V)	pH	concentração (mol L ⁻¹)
[NH ₄ .H ₂ NbO(C ₂ O ₄ ²⁻) ₃].3H ₂ O	40, 60 e 100	1,2, 1,6 e 2,0	0,2, 0,5 e 0,8
H ₂ CrO ₄			

Na interface óxido/solução observou-se a densidade de poros e seus diâmetros e na interface Al/óxido, a densidade de intrusões de Al, a densidade de células e seus diâmetros. As espessuras foram medidas em vista lateral. Na caracterização de ambas interfaces, as imagens foram geradas utilizando elétrons secundários (SEI), enquanto que nas medidas de espessura empregou-se elétrons retroespalhados (BEI).

As micrografias obtidas na caracterização de ambas interfaces foram, posteriormente, editadas para a aquisição e tratamento estatístico dos dados medidos. As medidas foram feitas em oito diferentes regiões das interfaces.

Para a visualização das interfaces alumínio/óxido e óxido/solução ao MEV, os filmes de óxido poroso foram separados do substrato, pela dissolução deste, empregando-se uma solução de bromo diluído em metanol.

3.8.1 Separação dos filmes de óxido do substrato

A separação dos filmes de óxido poroso do substrato pela solução de bromo em metanol possibilitou a dissolução total do Al pelo bromo sem causar danos aos filmes. A concentração da solução de bromo diluído em metanol foi de 3,5 a 5 %.

O procedimento para a separação dos filmes do substrato consistiu em colocar as amostras de Al anodizadas em contato com a solução de bromo/metanol até a dissolução total do Al, sendo que permaneceu somente o filme de óxido sobrenadando na solução. A interface óxido/solução foi identificada com laca cetônica antes de ser colocada a amostra em contato com a solução de bromo. O tempo necessário para a dissolução do Al foi no máximo de 24 h. Após o substrato ter sido totalmente dissolvido, os filmes de óxido, suspensos na solução, foram lavados abundantemente com acetona até todo o bromo ser retirado das amostras.

O último passo da preparação foi a retirada dos filmes da solução com o auxílio de uma pinça e uma grade de cobre muito fina. Antes da análise das amostras ao MEV foi feita uma metalização nos filmes com ouro para melhorar o contraste e a resolução das análises. O tempo de metalização variou entre 40 e 60 segundos e a camada de ouro depositada foi de alguns nanômetros.

As espessuras dos filmes foram medidas em seção transversal. O preparo dos filmes em seção transversal foi feito pelo embutimento das amostras anodizadas com resina acrílica autopolimerizável. Após a resina ter secado as amostras, em seção transversal, foram polidas.

3.9 Caracterização dos filmes de óxido por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

A técnica de análise por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) é um método rápido, não destrutivo, direto e quantitativo de análise e também extremamente útil para análise em regiões próximas à superfície. Esta técnica é sensível a elementos mais pesados do que o substrato e tem resolução por volta de 10 nm, sendo que a mesma permite a determinação de perfis de concentração elementar a partir da energia de partículas retroespalhadas ou partículas α retro-espalhadas. Estas partículas são geradas a partir de um feixe monoenergético de íons $^4\text{He}^+$ ou $^4\text{He}^{2+}$, D^+ , H^+ , que incidem perpendicularmente sobre a amostra. A maioria das análises por RBS empregam íons $^4\text{He}^+$ com energia na região de 1 a 2 MeV [62].

A Figura 10 abaixo, mostra um desenho esquemático da geometria experimental da técnica de RBS e, o espectro de RBS de dois elementos (AmBn) para um filme de composição uniforme e substrato de massa leve. Na Fig. 10-a o θ_e é o ângulo de espalhamento, o θ_1 é o ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente e o θ_2 é o ângulo entre a normal da amostra e a partícula espalhada e x a profundidade abaixo da superfície.

A identificação de massas atômicas e a determinação da distribuição de elementos alvo (AmBn) podem ocorrer como uma função da profundidade abaixo da superfície (x), ver Fig. 10-a. Isto é medido através do número de distribuição de íons retroespalhados de átomos na região da superfície de materiais sólidos.

A Fig. 10-b mostra um diagrama de um espectro típico de RBS para dois elementos (AmBn) para um filme de composição uniforme e substrato de massa leve. A análise de energia de íons retroespalhados obtidos pelo sistema de detecção são plotados na forma de Contagens/canal vs. Canal. O número do canal é normalmente linear e relacionado à energia do íon retroespalhado, E_1 , conforme mostra a Fig. 10-b. Já as larguras dos picos são causadas pela perda de energia dos íons na amostra.

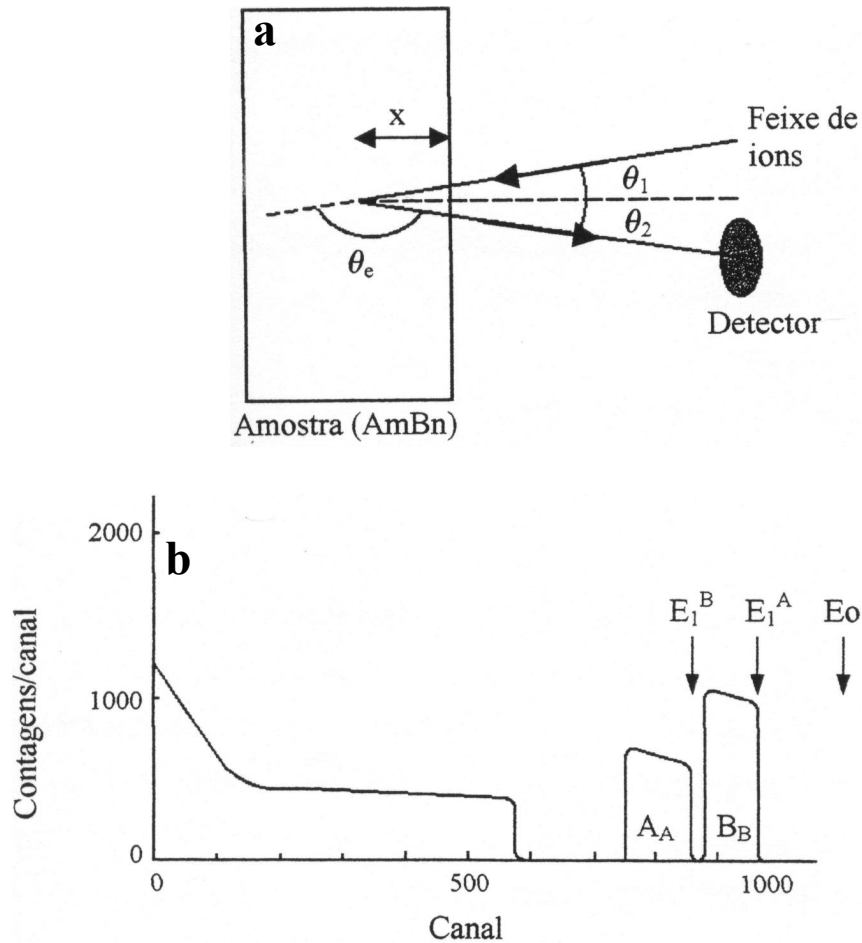


FIGURA 10 – Desenho esquemático da geometria experimental da técnica de RBS e o espectro de RBS de dois elementos (AmBn) para um filme de composição uniforme e substrato de massa leve [62].

A partícula do feixe de íons incidente com uma energia E_0 é retroespalhada pela partícula do alvo com uma energia cinética E_1 , com o ângulo de espalhamento θ_e . A energia E_1 da partícula retroespalhada, a partir do núcleo de M_A ou M_B , depende da sua energia inicial E_0 , do ângulo de espalhamento θ_e e das massas M_A e M_B [62-63].

$$E_1^A = K_A \times E_0 \quad \text{e} \quad E_1^B = K_B \times E_0 \quad (6)$$

sendo,

A e B elementos químicos no interior da amostra

K fator cinemático

E_0 energia cinética do íon incidente

O fator cinemático K depende da relação de massas das partículas - A massa M_1 é a massa dos íons do feixe que estão em movimento e M_2 é a massa da amostra das partículas, que estão no estado estacionário - e do ângulo de espalhamento θ_e . O fator cinemático é tabelado para alguns ângulos de trabalho [63], mas também pode ser calculado através da equação abaixo:

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \text{sen}^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (7)$$

Na expressão acima o ângulo de espalhamento $\theta = \theta_e$

Outro parâmetro importante na análise de RBS é o *stopping cross section* (ϵ) ou seção de freamento. Há uma perda de energia cinética quando a partícula incidente percorre seu caminho no interior da amostra, devido a uma sucessão de colisões acarretando um decréscimo da sua energia cinética e, conseqüentemente, uma paralisação dentro do alvo. Segundo Chu *et.al* [63], a perda de energia dE/dx de $^4\text{He}^+$ nas energias entre 0,5 e 3 MeV varia entre 10 e 100 eVA⁻¹.

Se N é a densidade atômica no interior da amostra, pode-se definir um fator de proporcionalidade entre ΔE e $N \Delta x$, onde Δx é a profundidade em que está localizado o átomo do alvo e $N \Delta x$ é o número de átomos por área [63]:

$$\epsilon = (1/N) (dE/dx) \quad (8)$$

Portanto, ϵ é independente da densidade volumétrica do material e é definida como perda de energia/átomo/cm² de material atravessado, onde N é a densidade atômica (átomos / cm³).

A análise de RBS foi empregada a fim de estudar-se a incorporação de íons e medirem-se as espessuras dos filmes de óxidos de alumínio barreira e poroso. Foram determinados nos filmes, os perfis de oxigênio (O), molibdênio (Mo), nióbio (Nb), cromo (Cr) e tântalo (Ta). Estes metais foram incorporados nos filmes de óxido através dos eletrólitos utilizados na anodização do Al, os quais estão descritos na Tabela 7, abaixo.

TABELA 7 – Parâmetros utilizados na obtenção dos filmes de óxido barreira e poroso analisados pela técnica de RBS

Eletrólitos de anodização*	Concentração (mol L ⁻¹)	pH	
		Filmes barreiras	Filmes porosos
Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	0,12	7,0	-x-
	0,25	8,8	-x-
	0,5	9,0	-x-
Tampão de borato	(0,5 M H ₃ BO ₃ + 0,05 M Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O)	7,4	-x-
[NH ₄ .H ₂ NbO(C ₂ O ₄ ²⁻) ₃].3H ₂ O	0,073	8	1,5
	0,14	5	1,4
	0,2	4,6	1,2
Na ₂ CrO ₄	0,2	9,4	-x-
H ₂ CrO ₄	0,5		1,5

As análises por RBS foram realizadas com um acelerador de íons HVEE - 400 kV (*High Voltage Europe Engineering*) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS, utilizando-se um feixe de íons ⁴He⁺ com energia de 1,4 MeV, sendo o ângulo de espalhamento de 165°, o ângulo entre a normal da amostra e o feixe incidente $\theta_1 = 0$ e o ângulo entre a normal da amostra e a partícula espalhada $\theta_2 = 15^\circ$.

A Tabela 8 abaixo mostra os valores medidos da energia dos elementos Au, Ag, Cu e Si empregados na construção da reta de calibração feita antes das análises de RBS das amostras. Essas medidas são importantes para a obtenção das curvas de Campo Normalizado vs. Canal, dos perfis de concentração dos elementos incorporados, assim como, das espessuras dos óxidos.

TABELA 8 – Valores da energia dos elementos empregados na reta de calibração medida antes da análise de RBS das amostras

Elementos	Canal	Fator cinemático	Energia (keV)
		(K a 165°)	(K x 1400keV)
Au	428	0,9234	1292,76
Ag	390	0,8648	1210,72
Cu	350	0,7807	1092,98
Si	250	0,5694	797,16

As retas de calibração para todas as análises de RBS foram feitas sempre a 1,4 MeV de energia. Este valor de energia foi multiplicado pelo fator cinemático (K) dos elementos empregados na calibração, conforme a expressão 6. A Figura 11, a seguir, mostra uma reta de calibração típica obtida antes da análise de RBS das amostras. A equação da reta obtida da reta de calibração relaciona linearmente a energia com o canal nos espectros de RBS.

Na Tabela 9 abaixo estão relacionadas as medidas obtidas para os valores de energia dos elementos O, Al, Nb, Cr, Mo e Ta incorporados nos filmes de óxido de alumínio. O cálculo da medida da energia de cada elemento foi feito para a identificação das bordas dos elementos nos espectros de RBS. Isto foi feito multiplicando-se o fator cinemático de cada elemento pela energia utilizada na análise de RBS (1,4 MeV), conforme a expressão 6.

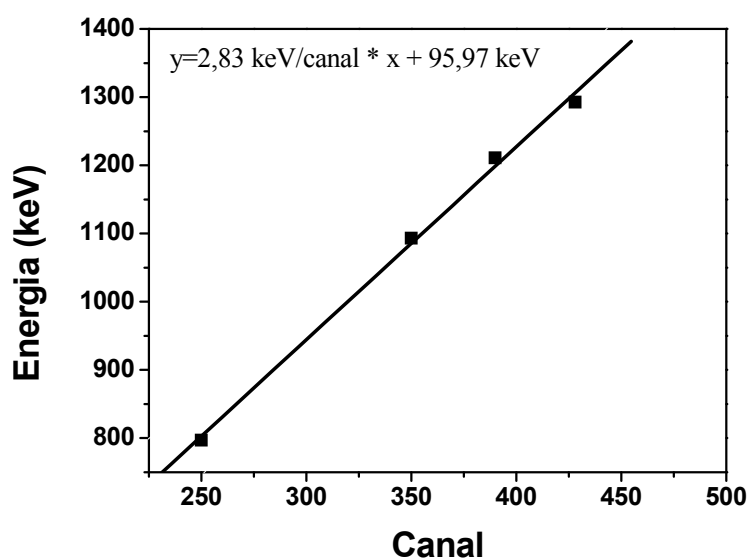


FIGURA 11 – Reta de calibração e equação da reta para os elementos Au, Ag, Cu e Si.

TABELA 9 – Valores de energia dos elementos incorporados nos filmes de óxido barreira e poroso

Elemento	Z	Canal	Fator cinemático (K a 165°)	Energia (keV) (K x 1400)
O	8	147,1	0,3667	513,8
Al	13	240,9	0,5601	784,1
Cr	24	331,4	0,7388	1034,3
Nb	41	385,7	0,8444	1182,1
Mo	42	385,9	0,8488	1188,3
Ta	73	419,6	0,9168	1283,6

4 Resultados e Discussão

4.1 Obtenção dos filmes de óxido de alumínio

Para a obtenção dos filmes de óxido barreira e poroso foi empregado alumínio puro. A preparação superficial das amostras foi feita conforme a descrita no item 3.1 e o processo de anodização do alumínio empregado foi o descrito no item 3.2. Neste capítulo serão apresentados os transientes de corrente medidos durante a anodização do Al para todos os tipos de filmes de Al_2O_3 produzidos.

Os eletrólitos empregados na obtenção dos filmes de óxido barreira e poroso foram obtidos a partir de soluções dos seguintes compostos: ácido bórico e tetraborato de sódio ($\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), molibdato de sódio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cromato de sódio (Na_2CrO_4), complexo oxalato amoniacal de niobila ($[\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e ácido crômico (H_2CrO_4), ver Tabelas 2 e 4.

A partir desse capítulo será usado somente *molibdato*, *cromato*, *borato*, *NbO-oxalato* e *ácido crômico* para designar as soluções eletrolíticas obtidas a partir do molibdato de sódio, cromato de sódio, ácido bórico e tetraborato de sódio, complexo oxalato amoniacal de niobila e ácido crômico, respectivamente.

4.1.1 Processo de anodização do alumínio

No processo de anodização do alumínio, primeiramente, polarizaram-se as amostras de alumínio galvanostaticamente, empregando-se a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , até a tensão desejada ser medida. Após, o processo de anodização foi procedido potenciostaticamente, com tensão constante, com o registro da corrente até o decréscimo desta a, aproximadamente, zero (Fig. 5).

4.2 Transientes de densidade de corrente obtidos na formação dos filmes de óxido de alumínio barreira

Os transientes de corrente dos filmes de óxido barreira, que serão mostrados a seguir, foram obtidos durante a anodização do alumínio por meio das medidas de densidade de corrente vs. tempo de anodização (i vs. t). Obtiveram-se destas curvas os tempos correspondentes ao aumento de tensão até 100 V (t_{100V}) e à densidade de corrente final (i_{final}).

As Figuras 12 e 13 abaixo mostram as curvas i vs. t obtidas durante anodização do Al para a formação dos filmes de óxido barreira. Estes filmes foram obtidos empregando-se os seguintes eletrólitos: solução pH 7,4 de *borato*, solução 0,12 mol L⁻¹, pH 7,0, de *molibdato* solução 0,2 mol L⁻¹, pH 4,6 de *NbO-oxalato*, solução 0,2 mol L⁻¹, pH 9,4 de *romato* e solução 0,2 mol L⁻¹, pH 7,2 de *molibdato*.

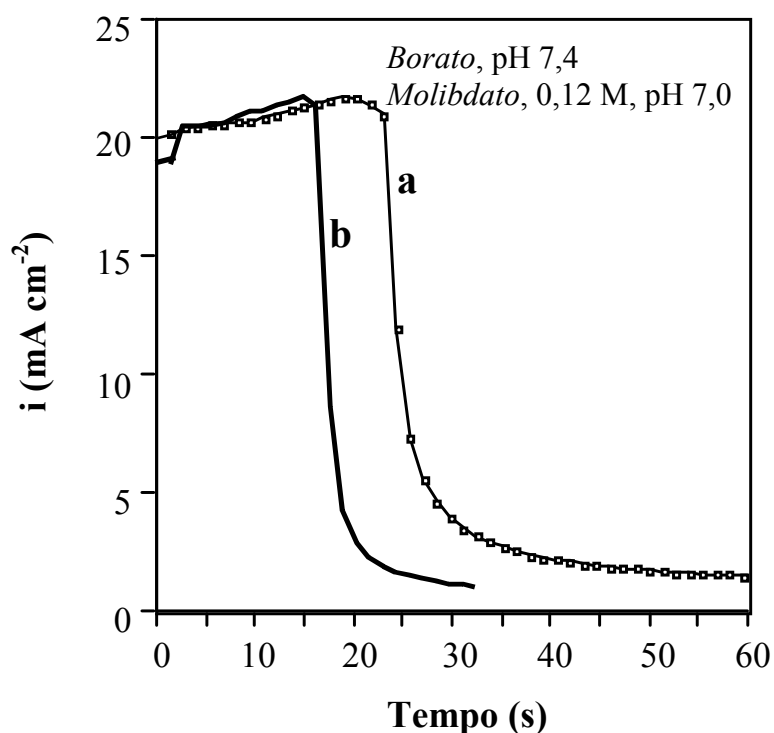


FIGURA 12 – Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V nos seguintes eletrólitos: a) solução pH 7,4 de *borato*, e b) solução 0,12 mol L⁻¹, pH 7,0 de *molibdato*.

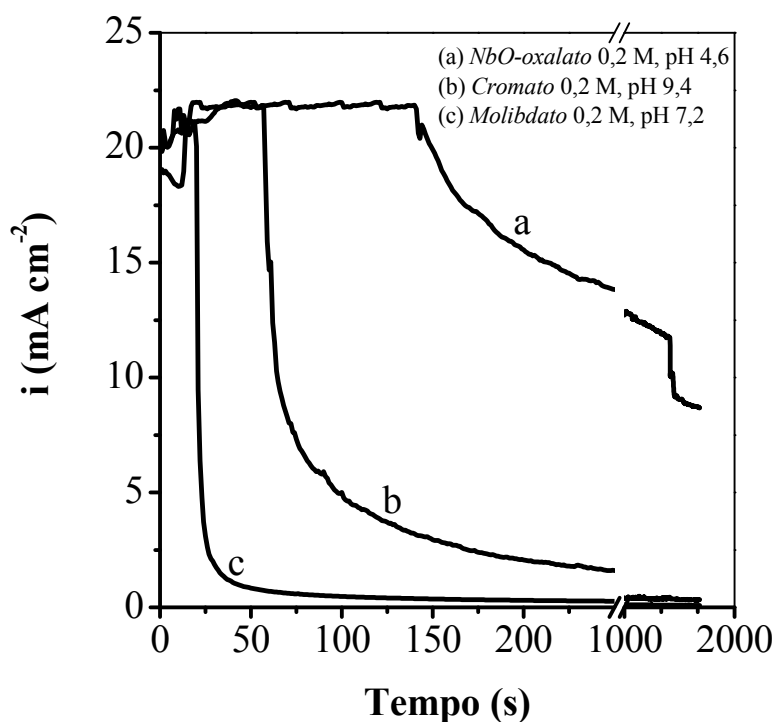


FIGURA 13 – Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V nos seguintes eletrólitos: a) solução 0,2 mol L⁻¹, pH 4,6 de *NbO-oxalato*; b) solução 0,2 mol L⁻¹, pH 9,4 de *cromato*, e c) solução 0,2 mol L⁻¹, pH 7,2 de *molibdato*.

As curvas i vs. t acima (Figuras. 12 e 13) mostram que após o período inicial, com corrente constante, a tensão cresceu rapidamente em todos os eletrólitos empregados até atingir a tensão final de 100 V e, a densidade de corrente decresceu bruscamente, com exceção dos ensaios em *NbO-oxalato*. Esta menor eficiência da densidade de corrente na anodização com *NbO-oxalato* pode indicar tanto que:

- 1) a solubilização do Al₂O₃ neste eletrólito é mais rápida do que nos outros; como
- 2) o desprendimento de O₂ é mais intenso.

Porém, nas anodizações das amostras em *NbO-oxalato* a observação visual não indicou diferenças perceptíveis no desprendimentos de O₂ entre os vários eletrólitos. Estas duas hipóteses comprovam que a hipótese número 1 é a correta, i.é., a solubilização do Al₂O₃ é mais intensa neste eletrólito. Observou-se durante a anodização do Al, em todos os eletrólitos, que somente durante o período inicial, houve o desprendimento de O₂. Pakes *et.al.* [64], ao medirem i vs. t para a liga Al 2024-T4 no eletrólito tetraborato de sódio constataram também que somente ocorreu a evolução de oxigênio no início da formação do filme anódico. Isto indica que, com o aumento da espessura do óxido, a reação de oxidação da água

($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) foi totalmente impedida e, portanto, a diferença de potencial na interface óxido/eletrólito não é suficiente para que ocorra esta reação.

A Tabela 10 abaixo mostra os tempos necessários para a tensão atingir 100 V ($t_{100\text{V}}$), e as densidades de corrente finais (i_{final}) atingidas nesse tempo na anodização do Al com formação de filme barreira, conforme Figuras 12 e 13.

TABELA 10 – Dados obtidos da anodização do Al na formação de filme barreira

Eletrólito	pH	$t_{100\text{V}}$ (s)	i_{final} (mA cm^{-2})
$0,12 \text{ mol L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$	7,0	12	1
$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ MoO}_4^{2-}$	7,2	18	1
BO_3^{3-}	7,4	24	1,3
$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CrO}_4^{2-}$	9,4	62	2,14
$0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})^{3-}$	4,6	144	8,3

Os maiores valores de i_{final} e $t_{100\text{V}}$ são explicados pela solubilização ou corrente de dissolução do óxido durante a anodização. Esta dissolução mais rápida do óxido (i_{dis}) é produto da agressividade do ânion do eletrólito, pH mais baixo e maior concentração deste ânion. A ordem de agressividade expressa por i_{final} é $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})^{3-} > \text{CrO}_4^{2-}$ (0,25 NbO) > BO_3^{3-} (0,16 NbO) > MoO_4^{2-} (0,12 NbO).

4.3 Transientes de densidade de corrente obtidos na formação dos filmes de óxido de alumínio poroso

Os transientes de densidade de corrente (i vs. t) dos filmes de óxido poroso mostrados a seguir, Figuras 14 e 15, foram medidos no processo de anodização do Al nos eletrólitos *NbO-oxalato* e *ácido crômico*, respectivamente. Os parâmetros fixos da anodização foram: a tensão (100 V), a densidade de corrente (20 mA cm^{-2}) e o tempo de anodização (5400 s).

O processo de anodização do Al empregado na obtenção desses filmes foi descrito no item 4.1.1. Mediram-se, nesses ensaios, o tempo para a tensão atingir 100 V ($t_{100\text{ V}}$), a densidade de corrente final (i_{final}) e a densidade de carga total (q_{total}) até o final do experimento (5400 s). Definiu-se como q_{total} , a carga elétrica por unidade de área que percorre a interface alumínio/eletrólito no processo galvanostático e potencioestático da anodização. Já a espessura equivalente total ($d_{\text{eq total}}$) foi calculada a partir da expressão abaixo. Essas medidas, compiladas na Tab. 11, foram obtidas a partir da Fig. 14.

$$d_{\text{eq total}} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1}{g} \quad (9)$$

sendo,

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \bar{n} \times \bar{M}$$

$$\bar{n} = \frac{q_{\text{total}}}{e \times F}$$

$$\bar{M} = \text{massa molar do Al}_2\text{O}_3 \text{ (101,96 g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$g = \text{densidade da alumina amorfa (3,1 g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ [12])}$$

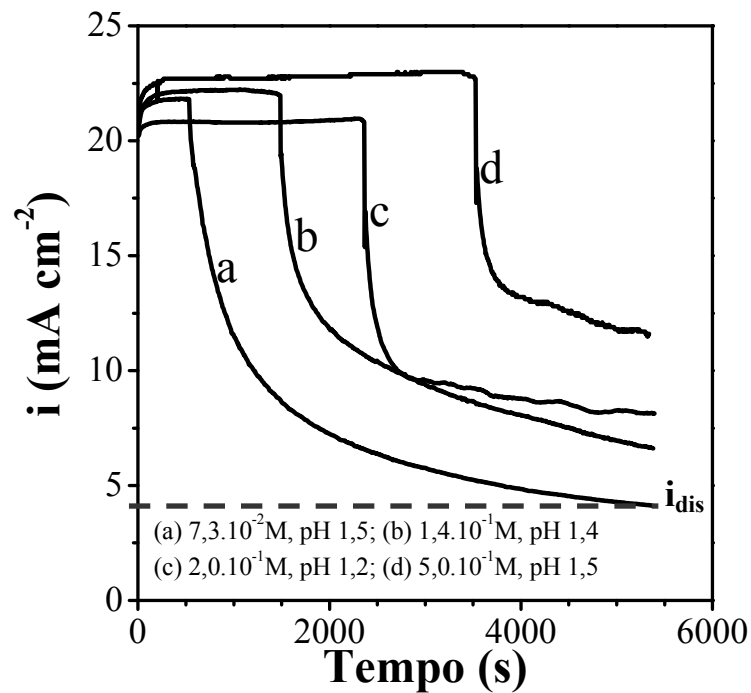


FIGURA 14 – Transientes de densidade de corrente medidos na anodização do Al a 100 V na solução de *NbO-oxalato* em diferentes concentrações e pH. a) $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5; b) $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,4; c) $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,2, e d) $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5.

Na Figura 14 está indicada a densidade de corrente de dissolução (i_{dis}), que foi tomada como sendo igual a i_{final} . A i_{dis} foi utilizada para calcular a carga de dissolução do óxido (q_{dis}). A partir das medidas de q_{dis} foi calculada a carga de anodização (q_{anod}). Foram empregadas as seguintes expressões para o cálculo de q_{dis} e q_{anod} .

$$q_{dis} = t_{5400s} \cdot i_{dis} \quad (10)$$

sendo,

t_{5400s} = tempo total de anodização

$i_{dis} = i_{final}$

$$q_{anod} = q_{total} - q_{dis} \quad (11)$$

sendo,

q_{total} = carga total da anodização

q_{dis} = carga de dissolução

TABELA 11 – Dados obtidos da anodização do Al no eletrólito *NbO-oxalato* durante a formação dos filmes de óxido poroso

Eletrólito	pH	t_{100V}	$i_{final}=i_{dis}$	q_{total}	q_{dis}	q_{anod}	$d_{eq\ total}$
<i>NbO-oxalato</i>		(s)	(mA cm ⁻²)	(C cm ⁻²)	(C cm ⁻²)	(C cm ⁻²)	(μ m)
$7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	1,5	550,5	4,13	45,3	22,3	23,0	25,7
$1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	1,4	1490	6,63	69,2	35,8	33,4	39,4
$2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	1,2	2367	8,13	77,1	43,9	33,2	43,8
$5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$	1,5	3530	11,6	103,7	62,6	41,1	58,9

A análise das medidas compiladas na Tab. 11 mostra que com aumento da concentração da solução de *NbO-oxalato*, de $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, houve aumento do t_{100V} de 6,4 vezes e aumento da densidade de corrente final (i_{final}) em torno de 3 vezes. Os resultados medidos para i_{final} sugerem que o pH não interfere significativamente na

i_{final} , pois a i_{final} medida para uma mesma concentração de *NbO-oxalato* ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), porém em pH maior (4,6), foi em torno do mesmo valor da i_{final} obtida em pH 1,2, conforme mostram as Tabelas 10 e 11.

Os valores calculados para q_{dis} mostram que o aumento da concentração do eletrólito *NbO-oxalato* empregado na anodização das amostras de Al aumenta a i_{dis} e, conseqüentemente, mais Al_2O_3 foi formado, o que pode ser comprovado pelo aumento da q_{total} e q_{anod} .

As espessuras equivalentes total ($d_{\text{eq total}}$) calculadas para as amostras anodizadas em *NbO-oxalato* (Tab. 11) estão de acordo com as espessuras medidas por microscopia eletrônica de varredura (Tab. 18, item 4.7.3). Isto comprova que toda a carga foi empregada para formação do óxido e não no desprendimento de O_2 (oxidação da água) ou em outro processo oxidativo sobre o óxido.

A Figura 15 abaixo mostra as curvas i vs. t obtidas durante a anodização do Al na solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5 de *ácido crômico*.

Durante o processo de anodização do Al em *ácido crômico* observou-se a formação de descargas elétricas de centelhamento (*sparking*) sobre a superfície dos filmes de óxido. Essas descargas são pequenos arcos elétricos, que se formaram durante a anodização das amostras de Al. Este fenômeno foi observado visualmente, pois formaram-se faíscas elétricas e pontos pretos sobre o óxido. Um outro efeito observado foi a instabilidade da densidade de corrente durante a anodização, o que pode ser visto claramente na Fig. 15, a qual está associada ao centelhamento. A instabilidade da densidade de corrente ocorreu a partir de 100 s do início da anodização até aproximadamente 600 s, conforme Fig. 15.

Khaselev *et.al.* [65], investigaram a estrutura e a composição de filmes anódicos formados pela anodização de ligas binárias de Mg-Al. Os autores verificaram a ocorrência de centelhamento durante o processo de anodização dessas ligas, com intensiva formação de oxigênio e oscilação da tensão. Segundo os autores, a formação de centelhamento causou mudanças na estrutura dos filmes anódicos formados nessas ligas. No trabalho aqui efetuado, observou-se a formação de centelhamento somente sobre os filmes formados no eletrólito *ácido crômico*.

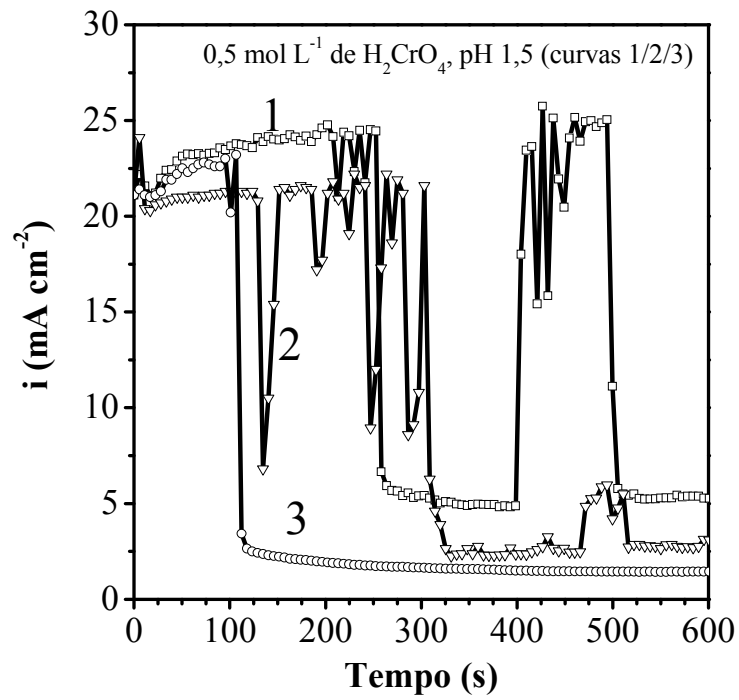
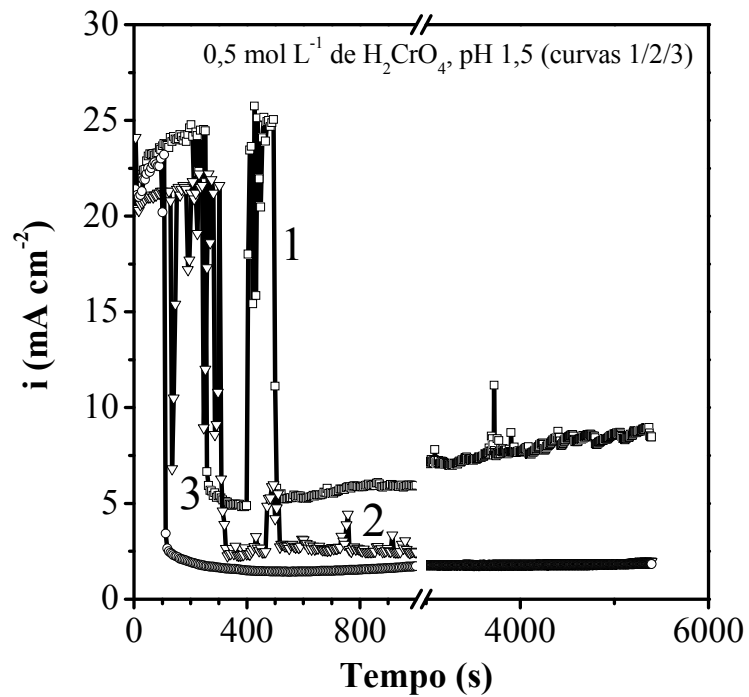
a**b**

FIGURA 15 – Transientes de densidade de corrente medidos durante a anodização do Al a 100 V na solução 0,5 mol L⁻¹ em pH 1,5 de ácido crômico. a) Transientes até 600 s e b) Transientes até 5400 s.

Para o cálculo da q_{total} , i_{final} e $d_{\text{eq total}}$ do óxido obtido em *ácido crômico* foi feita a média desses dados obtidos em três anodizações do Al nesse eletrólito, através das curvas i vs. t , pois devido ao excesso de centelhamento em *ácido crômico* a oscilação desses parâmetros foi grande.

A i_{final} medida em *ácido crômico* foi menor ($4,4 \text{ mA cm}^{-2}$) em comparação com a i_{final} obtida em *NbO-oxalato* ($11,6 \text{ mA cm}^{-2}$) para uma mesma concentração do eletrólito ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 1,5, conforme figuras 14-d e 15. A menor i_{final} observada em *ácido crômico* do que em *NbO-oxalato* é explicada por uma menor dissolução química do óxido produzido em *ácido crômico*. Como consequência, o filme formado em *ácido crômico* é menos espesso do que aquele formado em *NbO-oxalato*. Isto foi confirmado pela medida da $d_{\text{eq total}}$ para o óxido obtido em *ácido crômico*, a qual foi de $13,6 \text{ }\mu\text{m}$ (Fig. 15, média das três curvas), aproximadamente 4,3 vezes menor do aquela obtida em *NbO-oxalato*, conforme Tab. 11.

A espessura, medida por MEV, do filme obtido em *ácido crômico* foi de $5,7 \text{ }\mu\text{m}$, enquanto que a $d_{\text{eq total}}$ foi de $13,6 \text{ }\mu\text{m}$. A diferença medida entre os valores das espessuras obtidas por MEV e a $d_{\text{eq total}}$ mostra que nem toda a carga de anodização (q_{total}) foi empregada na formação do óxido em *ácido crômico*. A carga em excesso é provavelmente empregada no desprendimento de O_2 (oxidação da H_2O). Outro motivo se deve a maior condutividade do óxido formado em *ácido crômico* de acordo com a ocorrência de centelhamento durante a anodização das amostras neste eletrólito, conforme mostra a Fig. 15. Além disso, o centelhamento pode ter causado modificações na estrutura do filme formado em *ácido crômico*, mas isto deve ser testado.

4.4 Testes de Corrosão

Os testes de corrosão potencioestáticos e potenciodinâmicos são usados com maior frequência para o estudo da corrosão por pites em metais válvulas, assim como para determinação segundo norma do potencial de pite. Para superfícies com filmes espessos de óxido de anodização, mais importante do que o potencial atingido é o tempo de nucleação de pites acima do potencial de pite de superfícies não anodizadas. Por este motivo, dois tipos de ensaios de corrosão foram feitos. Os tradicionais potenciodinâmicos, nos quais o potencial de

pite depende da velocidade de varredura e os potenciostáticos, nos quais o tempo atenuação de pite é o parâmetro da avaliação da resistência à corrosão.

4.4.1 Testes de corrosão potenciostáticos de filmes barreiras

Os ensaios de corrosão potenciostáticos foram feitos nos filmes de Al_2O_3 barreira obtidos por anodização do Al a 100 V nas soluções pH 7,4 de *borato*, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 de *molibdato*, $0,18 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 de *cromato* e $0,073 \text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-oxalato*, pH 8.

Para a caracterização do comportamento da corrosão desses filmes as amostras de óxidos foram polarizadas em quatro meios com diferente agressividade. A agressividade destes meios foi diferenciada pelo parâmetro concentração do ânion cloreto (Cl^{-}), com a adição ou não de SO_4^{2-} na forma de K_2SO_4 , o qual, por adsorção competitiva, inibe parcialmente o efeito do Cl^{-} .

O tempo de nucleação da corrosão localizada (pites) foi estipulado como o tempo necessário para haver uma subida em i para valores acima de $30 \mu\text{A cm}^{-2}$.

As Fig. 16 a 18 mostram o comportamento da corrosão dos filmes de óxido barreira obtidos nos eletrólitos citados acima, para os meios com diferentes agressividade de Cl^{-} e SO_4^{2-} .

O potencial aplicado nos testes de corrosão foi de $-240 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ para os testes feitos nos meios mais agressivos ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^{-} (Fig. 16 curvas a); $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^{-} + $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de SO_4^{2-} (Fig. 16 curvas b) e $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^{-} , Fig. 18) e $-200 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ para o meio menos agressivo ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Cl^{-} + $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de SO_4^{2-} Fig. 16, curvas c).

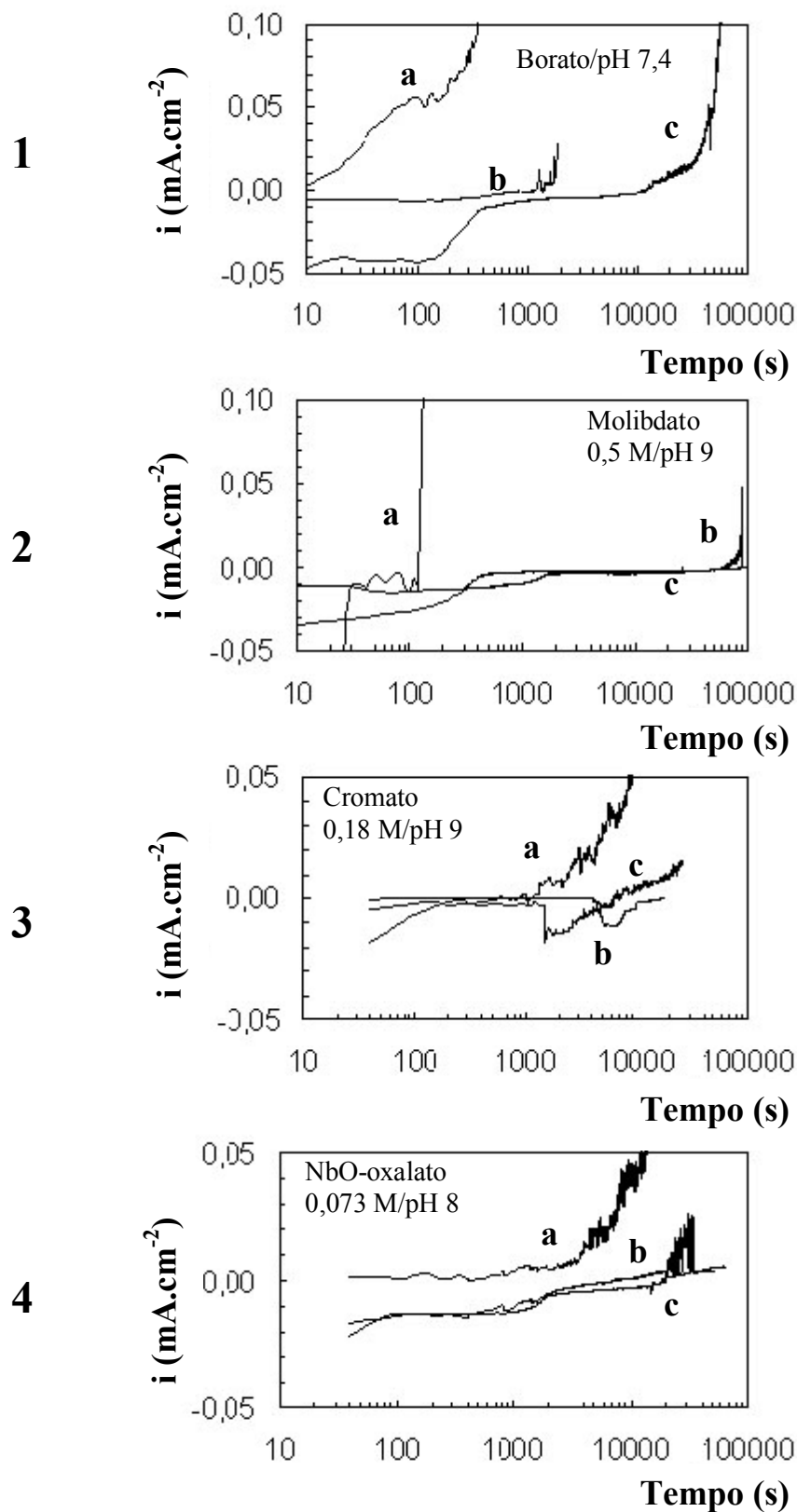


FIGURA 16 – Testes de corrosão potenciostáticos feitos sobre os filmes de óxido barreira nos seguintes meios: a) 10^{-2} mol L⁻¹ de NaCl, $E=-240$ mV_{NHE}, b) 10^{-2} mol L⁻¹ de NaCl + 10^{-1} mol L⁻¹ de K₂SO₄, $E=-240$ mV_{NHE}, e c) 10^{-3} mol L⁻¹ de NaCl + $0,1$ mol L⁻¹ de K₂SO₄, $E=-200$ mV_{NHE}.

Comparando-se os testes de corrosão mostrados na Fig. 16, curvas a-c, observa-se que, para todos os ensaios, o tempo de nucleação da corrosão depende muito da agressividade do meio. Este foi de alguns segundos para os filmes crescidos em *borato* na solução mais agressiva (10^{-2} mol L⁻¹ de Cl¹⁻, E = -240 mV_{NHE}), enquanto que para os filmes crescidos em *cromato* e em *NbO-oxalato*, o tempo de nucleação foi duas ordens de magnitude maior (Fig. 16-3 e 4, curvas a). Nas três soluções do teste, o tempo de nucleação para os filmes crescidos em *molibdato* foi uma ordem de magnitude maior do que os valores obtidos para os filmes crescidos em *borato*, conforme Fig. 16-1 e 2, curvas a-c.

No meio menos agressivo (10^{-3} mol L⁻¹ Cl¹⁻ + 0,1 mol L⁻¹ SO₄²⁻, E=-200 mV_{NHE}) o tempo de nucleação excedeu 24 h de teste para os filmes crescidos em *molibdato*, portanto, superior aos filmes crescidos em *borato*, *cromato* e em *NbO-oxalato* (Fig. 16-1 a 4, curvas c).

O efeito nocivo de íons Cl¹⁻ como promotor da corrosão localizada de superfícies passivas tem sido bastante citado na literatura. Alguns autores [66-68] atribuem a esses íons a nucleação de pites nessas superfícies, a qual pode ocorrer tanto na interface óxido/solução, como na interface metal/óxido. Segundo esses autores, isto levaria à exposição da superfície metálica e, conseqüentemente, à dissolução desta.

Heine *et.al.* [69] estudaram o efeito dos íons Cl¹⁻ e SO₄²⁻ sobre a superfície do alumínio puro, coberta com filme de óxido, em soluções neutras contendo NaCl e Na₂SO₄. Nas suas investigações, esses autores observaram a ocorrência de mudança na estrutura do filme de óxido causadas pelos íons Cl¹⁻. Esses íons seriam introduzidos na alumina em grande proporção e afetariam a resistência do filme, levando ao afinamento do mesmo. Conseqüentemente, ocorreria um aumento na taxa de dissolução do Al₂O₃. Porém, nos experimentos onde foram empregados os íons SO₄²⁻, não foram verificadas grandes mudanças na estrutura dos filmes, comparada aos filmes de óxido submetidos aos íons Cl¹⁻. Os íons SO₄²⁻, segundo os autores, não são introduzidos significativamente na estrutura do Al₂O₃, sendo a estrutura do filme pouco modificada. A taxa de dissolução medida nesses filmes foi muito menor do que para os íons Cl¹⁻.

A maior agressividade do íon Cl¹⁻ comparada ao do SO₄²⁻, no mesmo potencial, tem sido admitida como sendo devida a mesma valência deste íon e do íon O²⁻. Quando o Cl¹⁻ é incorporado no óxido em substituição ao O²⁻, para manter a eletroneutralidade, para cada três Cl¹⁻ incorporados tem-se uma vacância de Al³⁺, o que aumenta a condutividade do óxido. Para o SO₄²⁻ isto não acontece, pois a carga é a mesma que a do O²⁻ do óxido.

Nos testes de corrosão realizados neste trabalho, foi claramente observado que os filmes de óxido tratados em meios contendo íons Cl^- e SO_4^{2-} , Fig. 16, curvas b e c, apresentaram menores densidades de corrente anódica em relação aos testes feitos somente com íons Cl^- , conforme Fig. 16, curvas a.

A Figura 17 abaixo, foi obtida a partir das curvas a ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^-) mostradas na Fig. 16. Esta figura mostra o logaritmo do tempo necessário para ocorrer a nucleação de pites ($30 \mu\text{A cm}^{-2}$) para diferentes eletrólitos de anodização.

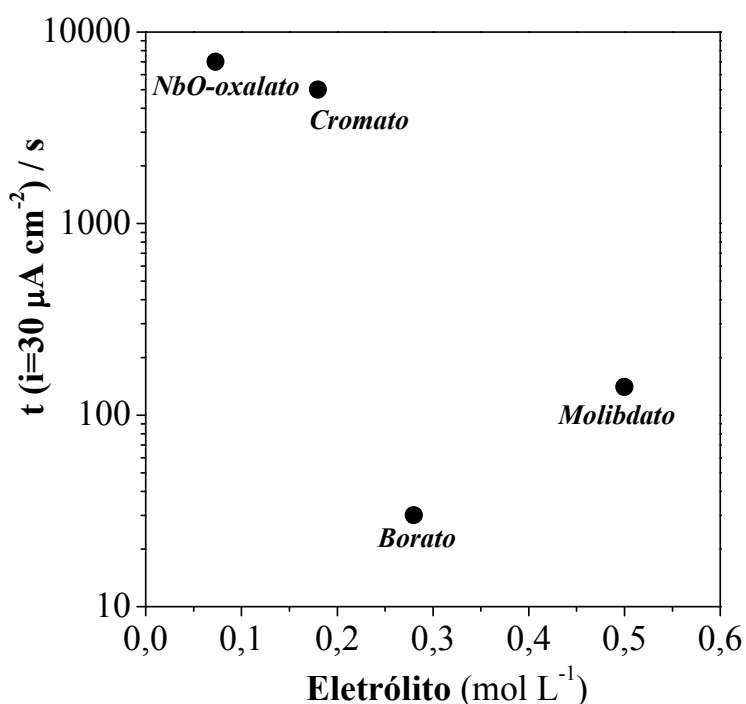


FIGURA 17 – Tempo de nucleação de pites vs. o eletrólito de anodização medido a partir dos testes de corrosão da Fig. 16 (curvas a) em $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , $E = -240 \text{ mV}_{\text{NHE}}$.

Na Fig. 17 observa-se que o tempo necessário para nucleação de pites aumentou na seguinte ordem de eletrólitos: *NbO-oxalato* > *cromato* > *molibdato* > *borato*. Essas medidas mostram que os filmes formados em *NbO-oxalato* e em *cromato* são os que resistiram por mais tempo à nucleação de pites, quando comparados com os filmes formados em *borato* e *molibdato*. Portanto, o eletrólito *NbO-oxalato* é uma alternativa viável para substituir os eletrólitos poluentes a base de *cromato*.

A Figura 18 abaixo, mostra os testes de corrosão potencioestáticos dos filmes barreira de Al_2O_3 no meio $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , $E = -240 \text{ mV}_{\text{NHE}}$ (meio mais agressivo). Os eletrólitos empregados na obtenção desses filmes foram soluções com concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, em

cromato, pH 9,4 (Fig. 18, curva a), em *NbO-oxalato*, pH 4,6 (Fig. 18, curva b) e em *molibdato*, pH 7,2 (Fig. 18, curva c).

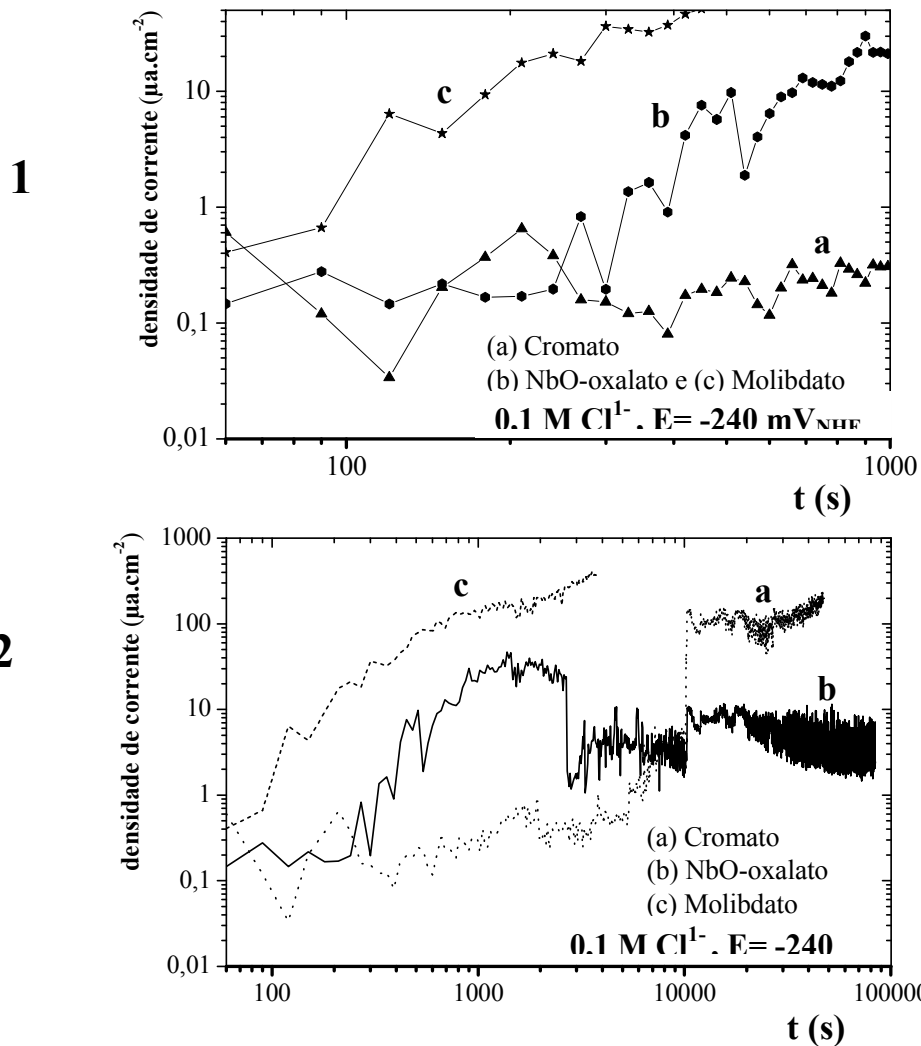


FIGURA 18 – Testes de corrosão potencioestáticos medidos nos filmes de Al_2O_3 barreira no meio mais agressivo ($10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^{-1} , $E = -240 \text{ mV}_{(\text{NHE})}$). 1) Teste até 1.000 s e 2) Mesmo teste, porém até 100.000 s.

Na Fig. 18-1 observa-se que o tempo necessário para nucleação de pites aumentou na seguinte ordem de eletrólitos: *cromato* > *NbO-oxalato* > *molibdato*. Já a Fig. 18-2, mostra que os filmes formados em *cromato* e em *NbO-oxalato* no tempo de 10.000 s, obtiveram a mesma densidade de corrente, aproximadamente de $5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Porém, após esse tempo, para os filmes obtidos em *cromato*, há um salto na densidade de corrente de 4,4 para $142,7 \mu\text{A cm}^{-2}$, nos tempos 10140 s e 10290 s, respectivamente. Após isto ocorrer, a densidade de corrente cresceu continuamente, não havendo mais repassivação da superfície (Fig. 18-2, curva a). Enquanto que, para os filmes obtidos em *NbO-oxalato*, a densidade de corrente, nos tempos

10140 e 10290 s, foi de 2,3 e 4,2 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. A máxima densidade corrente atingida durante todo o teste, para o eletrólito *NbO-oxalato*, foi de 46,9 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Entretanto, a mesma diminuiu a partir de 13.800 s, indicando a repassivação da superfície do filme. Isto foi confirmado pelo aparecimento de picos ou pulsos na densidade de corrente, de duração muito curta, os quais foram medidos intensamente a partir desse tempo, conforme Fig. 18-2, curva b.

Marcus e Maurice [41] consideram que esses pulsos ou picos de densidade corrente ocorrem devido a formação de pites instáveis ou metaestáveis. Estes, segundo os autores, podem aparecer no estágio de iniciação de pites em superfícies passivas, as quais são sujeitas a meios contendo o ânion Cl^{-} . Esses pites indicam a quebra e eventuais reparos do filme passivo, sendo que os mesmos podem ou não ser repassivados. Pode-se verificar claramente, através dos testes de corrosão mostrados na Fig. 18-2, curva b, que os óxidos obtidos em *NbO-oxalato* apresentaram esse comportamento, ou seja, houve reparos do filme passivo, principalmente a partir do tempo 3000 s, onde verificou-se também uma queda significativa da densidade de corrente.

TABELA 12 – Tempo de nucleação de pites ($t=30 \mu\text{A cm}^{-2}$) para os diferentes meios agressivos

Eletrólito	10^{-1} M Cl^{-} (-240 mV)	10^{-2} M Cl^{-} (-240 mV)	10^{-2} M Cl^{-} + $10^{-1} \text{ M SO}_4^{2-}$ (-240 mV)	10^{-3} M Cl^{-} + $10^{-1} \text{ M SO}_4^{2-}$ (-200 mV)
MoO_4^{2-}	290 s	140 s	> 90000 s	90000 s
BO_3^{3-}	---	30 s	> 1500 s	35000 s
CrO_4^{2-}	10000 s	5000 s	> 19000 s	> 40000 s
$\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})^{3-}$	900 s	7000 s	> 55000 s	> 55000 s

Através dos tempos de nucleação de pites, $t = 30 \mu\text{A cm}^{-2}$, (Tab. 12) verificou-se que as amostras anodizadas em *NbO-oxalato* e *cromato* apresentaram um maior tempo de nucleação de pites para os meios mais concentrados (10^{-1} Cl^{-} e 10^{-2} Cl^{-} , em $-240\text{mV}_{(\text{NHE})}$) do que aquelas anodizadas em *borato* e em *molibdato*, conforme mostra a Tabela 12. Já, nos meios onde foi adicionado o íon SO_4^{2-} , as amostras anodizadas em *NbO-oxalato* e em *molibdato* foram as que apresentaram tempo nucleação de pites maiores do que aquelas anodizadas em *borato* e em *cromato*, conforme mostra a Tabela 12. Portanto, quando comparados os quatro meios agressivos, observa-se que o filmes formados em *NbO-oxalato*

continuam sendo uma alternativa viável para substituir os eletrólitos poluentes a base de *cromato*.

4.4.2 Testes de corrosão potenciodinâmicos de filmes porosos

Os testes de corrosão potenciodinâmicos (voltametria cíclica) foram feitos nos filmes porosos de Al_2O_3 . Esses filmes foram obtidos pela anodização do Al nos eletrólitos a base de *ácido crômico* e *NbO-oxalato*. As concentrações empregadas estão listadas na Tab. 4. Os testes de corrosão foram efetuados em um meio contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} . A Figura 19 apresenta duas curvas de polarização potenciodinâmicas do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ /pH 1,5 e em $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ /pH 1,2.

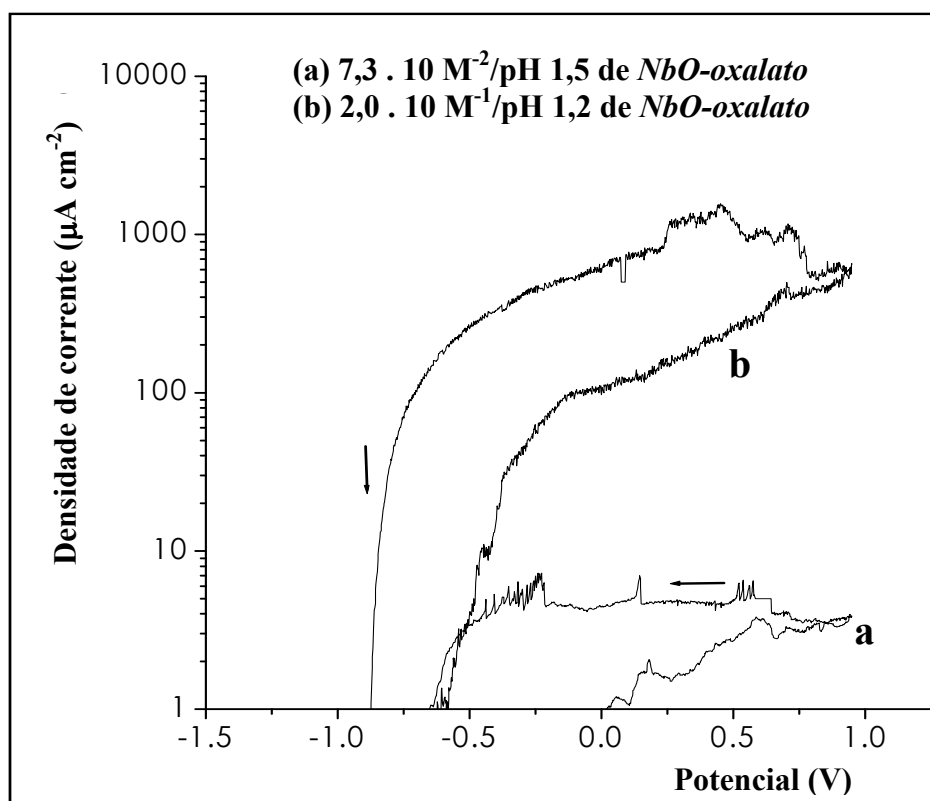


FIGURA 19 – Curvas de polarização potenciodinâmicas medidas nos filmes de Al_2O_3 poroso, em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Os testes de corrosão feitos nos filmes de óxido poroso apresentaram pouca repetibilidade. Devido a isto, foi feita a média das densidades de corrente medidas no potencial 940 mV. Foram empregadas, para tanto, a medida de seis testes de corrosão feitos sobre os filmes obtidos nas diferentes concentrações dos eletrólitos de anodização. A Tabela 13 mostra os resultados dos testes de corrosão potenciodinâmicos.

TABELA 13 – Resultados dos testes de corrosão potenciodinâmicos feitos sobre os filmes de óxido poroso (média de 6 testes)

i ($\mu\text{A cm}^{-2}$) a 940 mV	<i>NbO-oxalato</i> $7,3 \cdot 10^{-2}$ M pH 1,5	<i>NbO-oxalato</i> $1,4 \cdot 10^{-1}$ M pH 1,4	<i>NbO-oxalato</i> $2,0 \cdot 10^{-1}$ M pH 1,2	<i>NbO-oxalato</i> $5,0 \cdot 10^{-1}$ M pH 1,5	<i>ác. crômico</i> $5,0 \cdot 10^{-1}$ M pH 1,5
(média de 6 testes)	5,6	160	394	345	67

Observou-se que a menor i medida nos filmes crescidos em *NbO-oxalato* foi para a concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹/pH 1,5. Porém, ao compararem-se a i obtida nesta concentração com a da maior concentração ($5,0 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹/pH 1,5), verificou-se que houve um aumento em torno de 62 vezes da i com o aumento da concentração de *NbO-oxalato*, conforme Tab. 13. No entanto, ao compararem-se os filmes obtidos em *NbO-oxalato* com os em *ácido crômico*, ambos na concentração $5,0 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹/pH 1,5, observa-se que o último é mais resistente à corrosão do que o primeiro, sendo as densidades de corrente medidas 345 e 67 $\mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Provavelmente, o aumento da densidade de corrente medida nos testes de corrosão para os filmes formados em *NbO-oxalato*, nesta concentração e pH, esteja associado ao maior diâmetro de poros na camada de óxido do Al anodizado em *NbO-oxalato*. Como será visto em itens posteriores, tanto o aumento da concentração, como, do pH deste eletrólito, aumentam o diâmetro dos poros, sendo que o contrário ocorre para os filmes formados em *ácido crômico*. Portanto, com poros maiores, o acesso de íons Cl⁻ da solução de ataque (NaCl) para dentro do filme seria facilitado, aumentando a corrosão localizada nestes filmes. Outro indicativo de que isto ocorre é que os filmes formados em *ácido crômico* apresentam uma menor i quando comparados com o *NbO-oxalato* na mesma concentração e pH.

4.5 Detecção de sítios catódicos

Os defeitos catódicos foram determinados somente nos filmes de óxido de alumínio barreira.

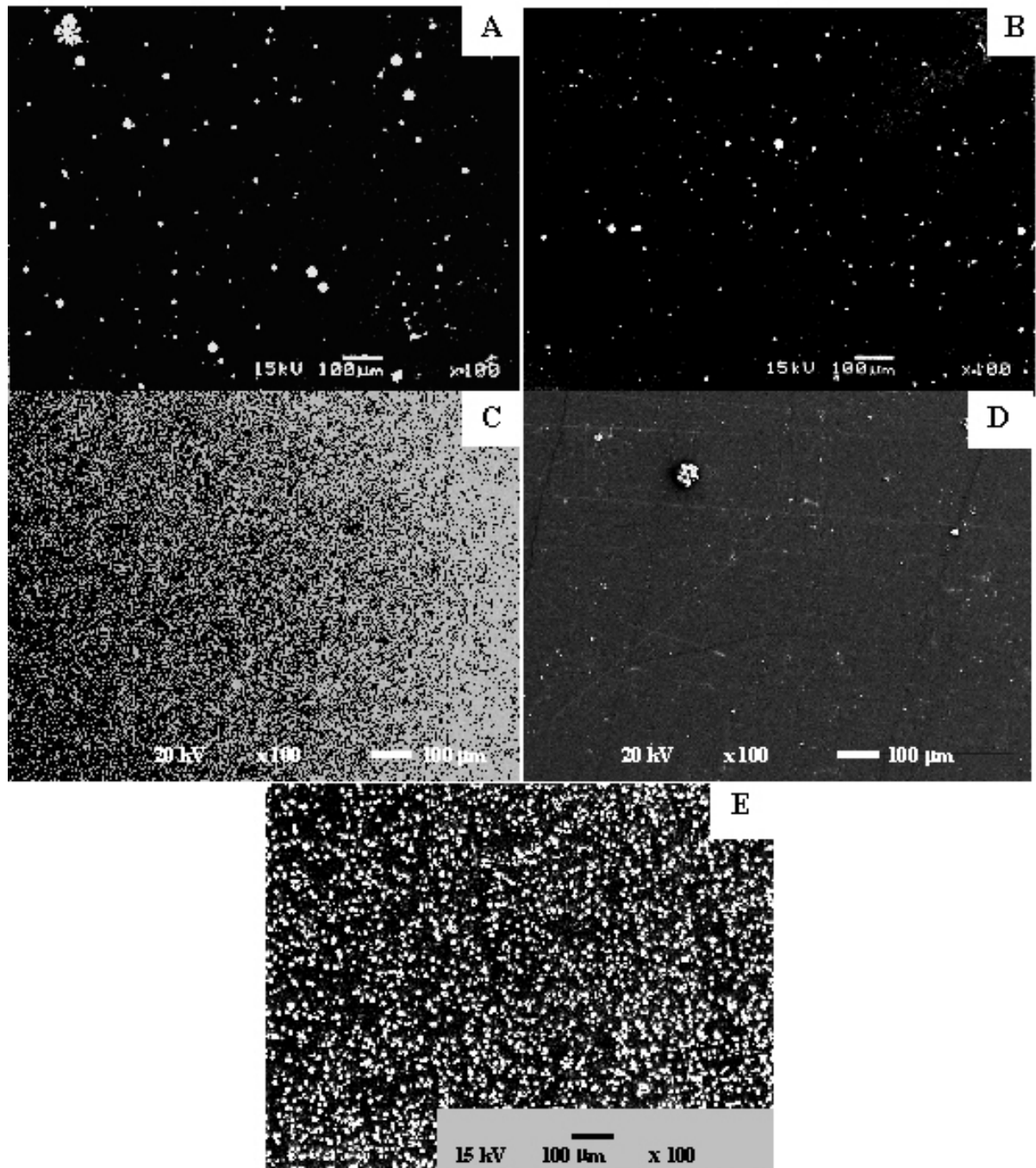


FIGURA 20 - Distribuição de Cu depositado na superfície dos filmes de Al_2O_3 barreira produzidos pela anodização do Al, em 100 V e 20 mA cm^{-2} . a) pH 7,4 de *borato*; b) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 de *molibdato*; c) $0,18 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 de *cromato*; d) $0,073 \text{ mol L}^{-1}$, pH 8 de *NbO-oxalato* e e) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 9 de *molibdato* produzido sobre a liga comercial de Al (contendo 1,5% Mn, 0,5% Fe).

Os eletrólitos empregados para a obtenção desses filmes foram o *borato*, *molibdato* e *NbO-oxalato*. Os valores da concentração e pH desses eletrólitos estão descritos na Tab. 2. A deposição do cobre nos filmes de óxido foi feita conforme descrito no item 3.6 (materiais e métodos). A Figura 20, abaixo, mostra a distribuição do cobre na superfície dos filmes de Al_2O_3 a qual foi observada com uso da técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 20 observa-se visualmente que as amostras anodizadas em *borato* (Fig. 20A) e em *molibdato* (Fig. 20B) mostraram maior distribuição de partículas de Cu na superfície dos óxidos, sem uma notável diferença entre as mesmas, do que aquela anodizada em *NbO-oxalato* (Fig. 20D). Já as amostras anodizadas em *cromato* (Fig. 20C) e em *molibdato*, liga comercial de Al, (Fig. 20E) apresentaram uma grande densidade de partículas de Cu depositadas sobre a superfície das amostras.

Os defeitos detectados pela deposição de cobre nos óxidos mostrados na Fig. 20, provavelmente, são sítios catódicos. O bloqueio desses sítios por íons cromatos tem sido bastante discutido na literatura [7-8, 28-33]. Pois, superfícies tratadas com compostos contendo Cr (VI) apresentam uma excelente proteção contra corrosão. Isto é atribuído à reação de redução do Cr (VI) para Cr (III) [07]. Admitindo-se que essa reação ocorra nos defeitos catódicos do óxido, o benéfico efeito dessa reação seria a formação de uma fase de Cr (III), de baixa solubilidade, provavelmente de $Cr(OH)_3$, a qual bloquearia possíveis reações catódicas sobre os óxidos.

Em outros estudos empregaram-se os íons molibdato, vanadato e tungstato na substituição aos íons cromatos [11, 36]. Os metais Mo, W e V também possuem mais de um estado de oxidação, assim como o Cr e, portanto, segundo esses estudos, esses íons no seu maior estado de oxidação teriam também a capacidade de incorporarem-se ao Al_2O_3 . A partir desta característica, espera-se que o mecanismo de proteção à corrosão, com esses íons, seja idêntico ao dos íons cromatos. Pois, esses metais, em seu maior estado de valência, poderiam reduzir-se e bloquear os possíveis sítios catódicos e anódicos encontrados nos filmes de óxido de alumínio e, com isso, reparar os defeitos dos filmes de óxido.

Outra hipótese, para o melhor desempenho dos óxidos obtidos nos eletrólitos *NbO-oxalato*, em *molibdato* e em *borato* do que em *cromato*, pode ser a incorporação de pequenas quantidades de íons dos eletrólitos nos óxidos formados. KONNO *et.al.* [33] estudaram a incorporação dos íons cromatos e fosfatos em filmes de óxido de alumínio e verificaram que as espécies Cr (III) e fosfato não são efetivas inibidoras de corrosão, mas quando incorporadas aos filmes causariam mudanças na estrutura desses. Estas se instalariam principalmente na

parte externa do óxido (interface óxido/solução) e funcionariam como uma barreira contra a formação de pites, resultando na melhora da resistência à corrosão. Portanto, a maior deposição de Cu nas amostras anodizadas em *romato* e em *molibdato* (liga comercial de Al) pode estar relacionada a: maior densidade de sítios no óxido; maior presença de contaminações condutoras (%Fe) e maior condutividade eletrônica do filme, como p.ex., maior incorporação de Cr tornando o filme um condutorT.

4.6 Análise por Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) dos filmes de Al₂O₃ barreira e poroso

Neste item serão discutidos os resultados obtidos da incorporação de íons, oriundos do eletrólitos, nos filmes de óxido de alumínio tipo barreira e poroso pelo emprego da técnica de RBS. Esses filmes foram obtidos pelo processo de anodização do Al nos eletrólitos *borato*, *molibdato*, *NbO-oxalato* e *ácido crômico*. Todos os filmes de Al₂O₃ analisados por RBS foram anodizados na tensão de 100 V e na densidade de corrente de 20 mA cm⁻².

Em todas as simulações, que serão aqui apresentadas, foi empregado o programa RUMP.

Os filmes de óxido barreira foram obtidos no tempo de anodização necessário para a tensão atingir 100V e para a densidade de corrente cair, aproximadamente, a zero. Obtiveram-se também medidas de RBS para filmes barreira e poroso em 5400 s de anodização.

A Figura 21 mostra o perfil de RBS do filme de óxido obtido por anodização do Al na solução de *borato*, pH 7,4, assim como, a simulação do perfil de concentração do mesmo obtida através do programa RUMP. Este programa é usado para fazer a simulação dos perfis de concentração e a incorporação de íons no óxido.

As linhas pontilhadas nesta figura mostram a localização das bordas do oxigênio na superfície do filme de óxido, do Al na superfície do substrato e do Al na superfície do filme.

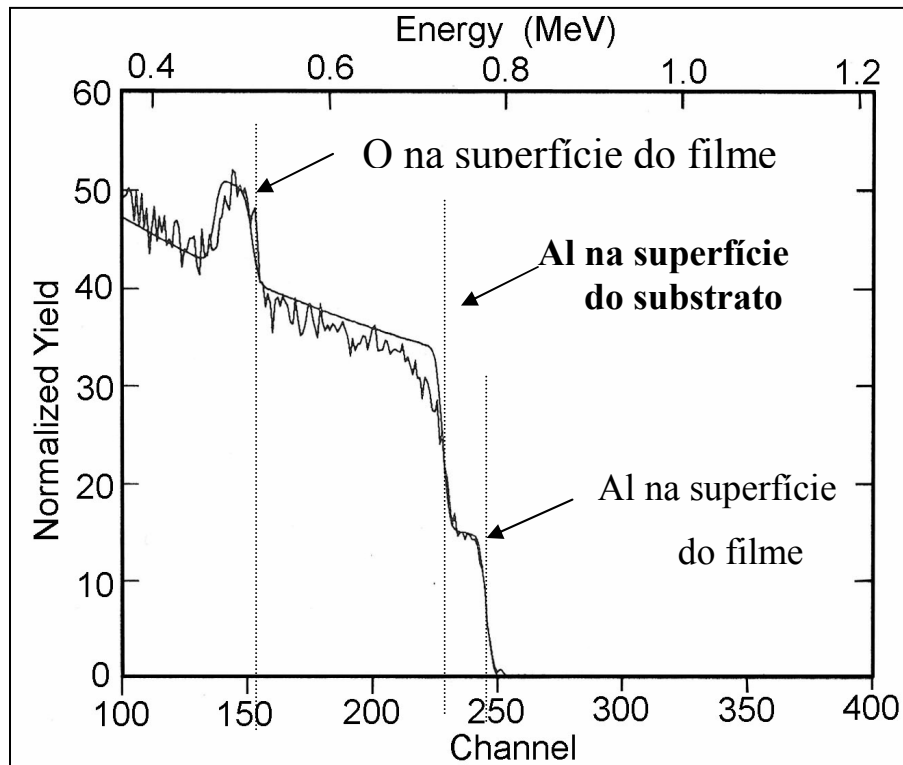


FIGURA 21 - Perfil de RBS e simulação do filme de Al_2O_3 barreira obtido pela anodização Al na solução de *borato*, pH 7,4, na tensão de 100 V e no tempo da densidade de corrente cair, aproximadamente, a zero.

A Figura 22 mostra os perfis de RBS do filme de Al_2O_3 barreira obtidos no eletrólito *molibdato* em três concentrações ($1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}/\text{pH } 7$; $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}/\text{pH } 8,8$ e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}/\text{pH } 9$). Observa-se, nesta figura, a localização das bordas do oxigênio na superfície do filme de óxido, do Al na superfície do substrato, do Al na superfície do filme de óxido e do molibdênio incorporado no filme. A Fig. 23 mostra detalhadamente a incorporação do Mo nos filmes.

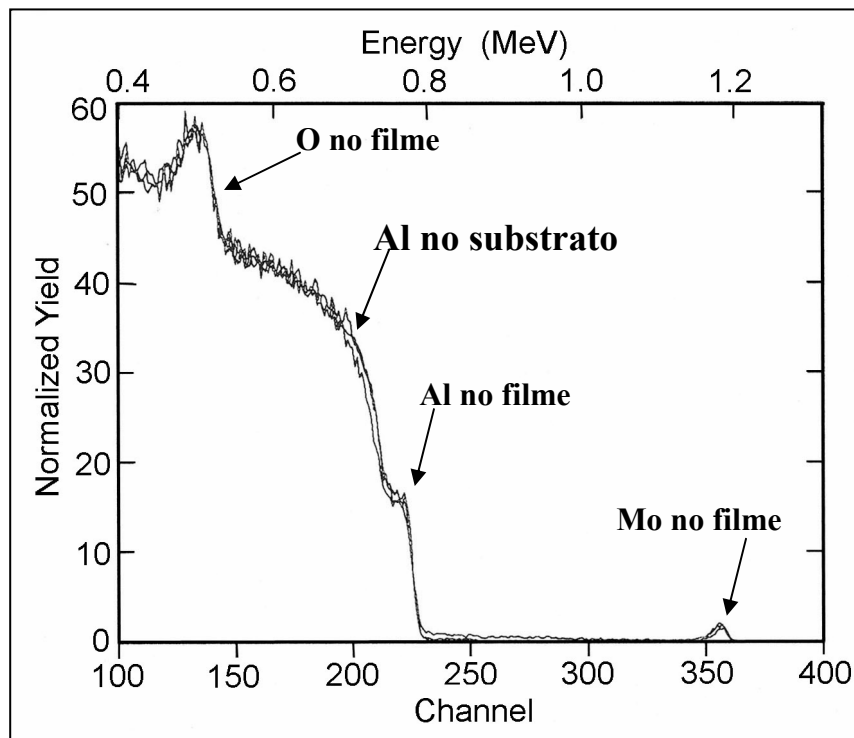


FIGURA 22 – Perfis de RBS do Al_2O_3 obtido por anodização do Al em *molibdato* nas concentrações $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH7, $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,8 e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 9.

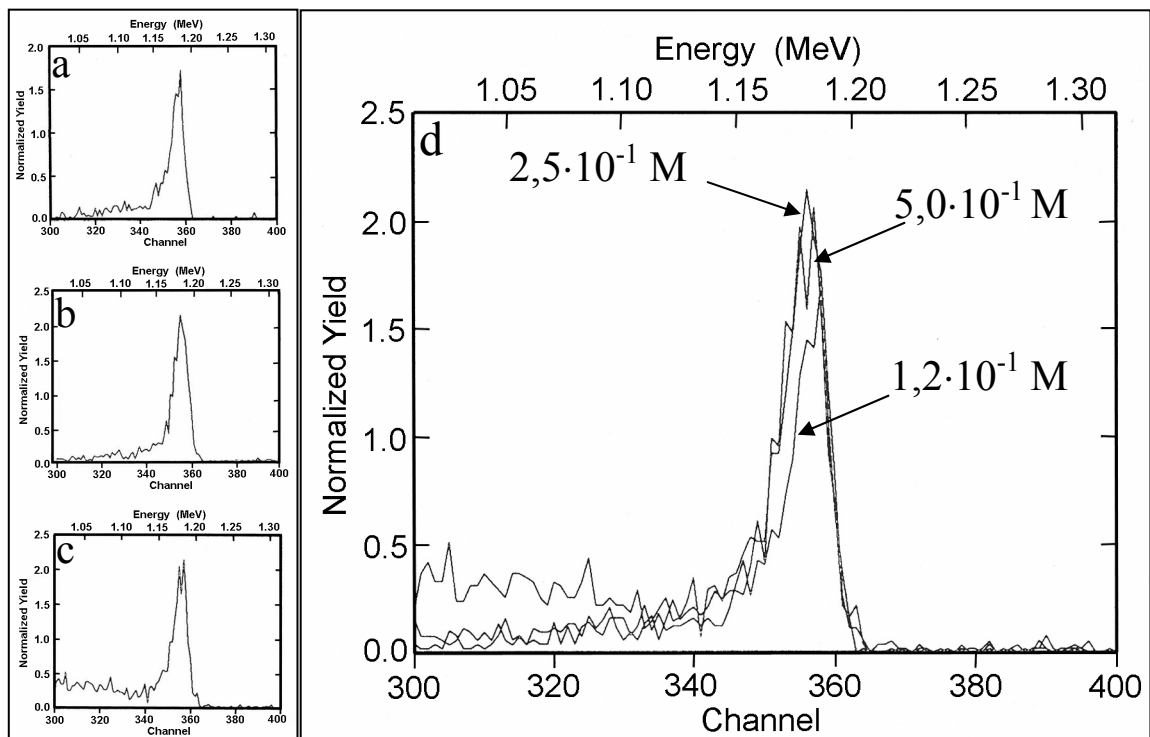


FIGURA 23 – Perfis de RBS detalhados da incorporação de Mo nos filmes de Al_2O_3 obtidos em *molibdato* a) $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 7, b) $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 8,8, c) $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 9, e d) Em três concentrações de *molibdato*.

A Figura 24 abaixo mostra somente o perfil de Mo e a simulação do mesmo incorporado no óxido obtido pela anodização de Al em *molibdato*. De acordo com simulação, o óxido contém na sua superfície uma zona de aproximadamente 60 nm de espessura, a qual é enriquecida em Mo.

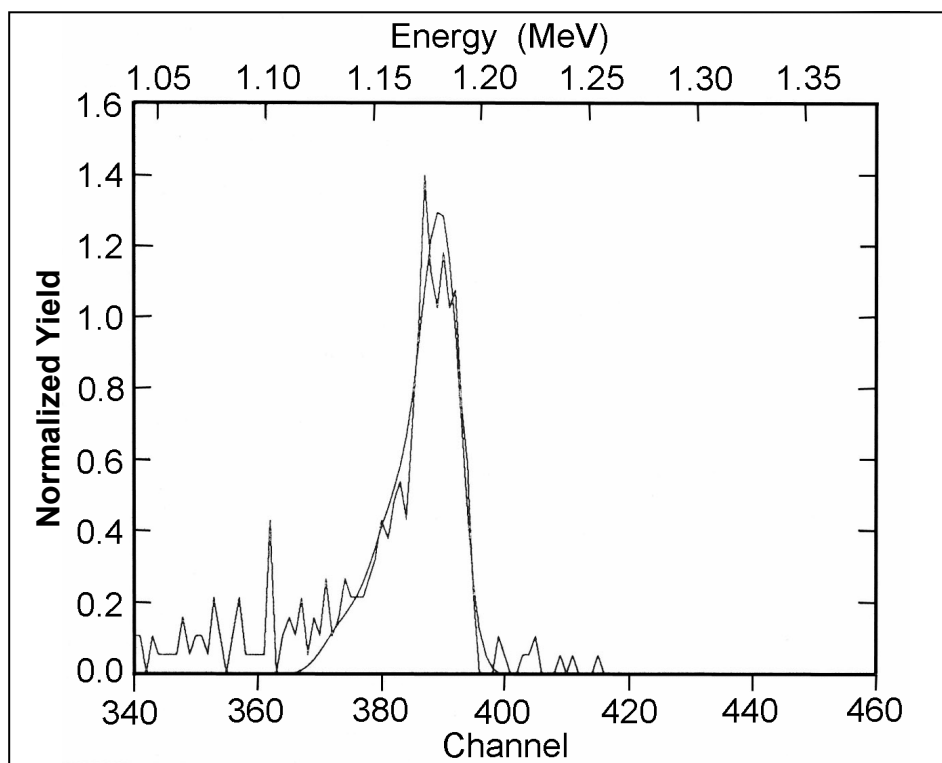


FIGURA 24 – Perfil de RBS do Mo incorporado no Al_2O_3 barreira e simulação do mesmo obtido por anodização do Al em $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 9, em *molibdato*.

A Figura 25 mostra o perfil de RBS do Nb incorporado nos filmes óxido obtido pela anodização do Al no eletrólito *NbO-oxalato*. O tempo de anodização empregado foi até a tensão atingir 100 V e a densidade de corrente cair a, aproximadamente, zero.

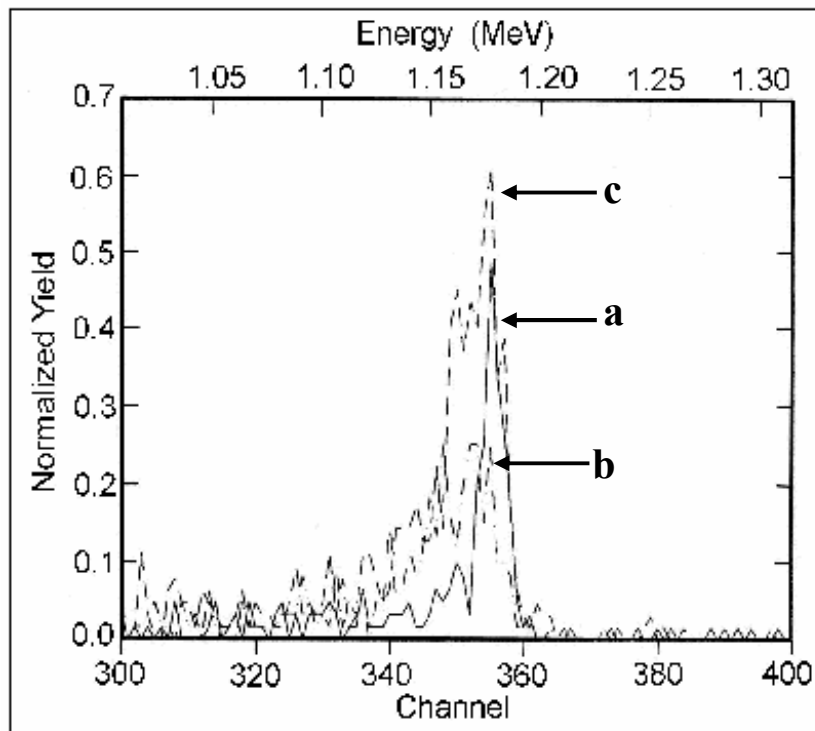


FIGURA 25 – Perfil de RBS do Nb incorporado no filme de Al_2O_3 obtido pela anodização do Al em *NbO-oxalato*. a) $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH 8, b) $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 5 e c) $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,6, na tensão de 100 V e no tempo de anodização para a densidade de corrente cair a, aproximadamente, zero.

A Tabela 14 mostra as espessuras e incorporação de íons dos filmes de óxido barreira medidos por meio dos espectros de RBS exibidos nas Figuras 21-22 e 25. Observa-se através dos perfis de concentração obtidos por RBS que a razão Al:O para todos os filmes analisados foi de 2:3, indicando que os óxidos são pouco hidratados. Admitindo-se que a densidade do Al_2O_3 é cerca de $3,1 \text{ g cm}^{-3}$ [12, 70], mediu-se uma espessura em torno de 120 nm para os óxidos obtidos nas soluções que continham Mo e Nb. Em torno deste mesmo valor está a espessura medida para os filmes crescidos em *borato*.

TABELA 14 – Espessuras e incorporação de Mo e Nb medidos por RBS nos filmes de Al₂O₃ barreira

Eletrólito	Espessura do óxido (nm)	FWHM (Mo, Nb) (nm)	[C(Mo, Nb) / C(Al)] _{óxido} %
<i>NbO-oxalato</i>			
7,3·10 ⁻² mol L ⁻¹ , pH 8	122	27	0,36
1,4·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 5	122	74	0,19
2·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 4,6	122	54	0,44
<i>Molibdato</i>			
1,2·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 7	122	47	1,14
2,5·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 8,8	122	54	1,38
5,0·10 ⁻¹ mol L ⁻¹ , pH 9	103 – 122	40 – 47	1,30 – 1,99
<i>Borato</i>			
pH 7,4	116	---	---

O molibdênio e o nióbio foram incorporados na parte externa do óxido durante a sua formação (Figuras 23-25). A proporção dos cátions Mo:Al encontrada no óxido é de 1 e 2%, enquanto a de Nb:Al foi significativamente menor (0,2 a 0,4%), conforme mostra a Tab. 14. Em ambos os eletrólitos, a razão cátion:Al não depende muito da concentração do eletrólito de anodização. Thompson *et.al.* [71] mediram a concentração de Cr em filmes anódicos de Al tratados com cromato e o valor encontrado foi em torno de 1%. Portanto, concentrações relativamente baixas (10⁻² M) são suficientes para causar uma incorporação de cátions de cerca de 0,3 a 1,2%, resultando em melhor resistência à corrosão.

As espessuras medidas das zonas do óxido enriquecidas com Nb e Mo variaram entre 27 e 74 nm. Estes valores também não mostraram uma significativa dependência da concentração dos eletrólitos *molibdato* e *NbO-oxalato*, pois ao aumentar a sua concentração não houve um aumento significativo das espessuras das zonas enriquecidas com Mo e Nb. As espessuras foram calculadas pela medida da largura a meia altura do pico nos espectros (Full Width at Half Maximum – FWHM).

A dispersão dos resultados e a imprecisão das medidas de RBS permitem apenas dizer que, para concentrações semelhantes, no eletrólito *NbO-oxalato* incorpora-se menos quantidade de íons do que em *molibdato* e *cromato* (1% de Cr, dados da literatura).

A razão para isto pode estar nos três ânions oxalato ligados ao NbO, o que resulta em um raio iônico maior ou então de valência 3- do ânion NbO(C₂O₄)₃³⁻ diferente da valência 2-

do O^{2-} , pois para cada dois $NbO(C_2O_4)_3^{3-}$ que se incorporam na rede do O^{2-} , surge uma vacância de O^{2-} na alumina. A forma como o Nb se incorpora, como ânion $NbO(C_2O_4)_3^{3-}$ ou como cátion NbO^{3+} , não é conhecida e não foi determinada neste trabalho. É provável, no entanto, que a incorporação se dê como ânion, o que estaria de acordo com a migração de ânions para polarizações positivas do Al.

As Figuras 26 e 27 mostram o perfil de RBS e a simulação do filme de Al_2O_3 , respectivamente. Esses filmes foram obtidos pela anodização do Al em $0,2\text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-oxalato*, pH 4,6, para o tempo de anodização de 5400 s.

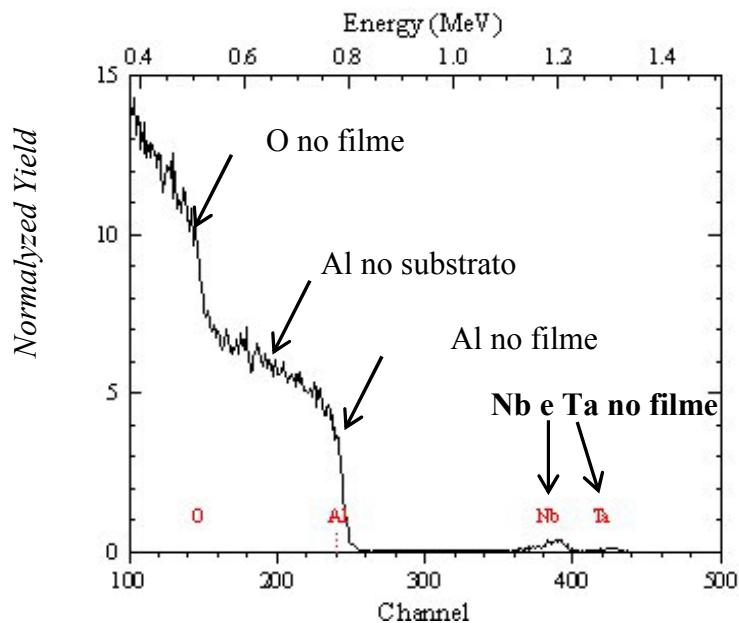


FIGURA 26 – Perfil de RBS do Al_2O_3 obtido pela anodização do Al em $0,2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de *NbO-oxalato*, pH 4,6, na tensão de 100 V e no tempo de anodização de 5400 s.

A Fig. 26 mostra os picos de O, Al, Nb e um pico adicional, o qual está relacionado com a presença de Ta incorporado no Al_2O_3 . O tântalo é uma impureza do reagente complexo oxalato amoniacal de niobila. A concentração de Ta neste reagente é muito baixa, em torno de 500 ppm, em relação ao Nb, que é de 30 % em Nb_2O_5 , conforme mostra a Tab. 3.

Os espectros das Figuras 25c e 26 mostram os perfis de RBS dos óxidos obtidos em $0,2\text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-oxalato* para diferentes tempos de anodização do Al. A Fig. 25 mostra o perfil de RBS do óxido obtido em 150 s de anodização (Tab. 10) e o perfil do óxido da Fig. 26 foi obtido em 5400 s de anodização. Observa-se que no primeiro não foi determinada a incorporação de Ta no óxido, mas o contrário ocorreu no óxido obtido em 5400 s de anodização, conforme mostra a Fig. 26. A presença de Ta neste espectro é um indicativo de que o tempo de anodização pode influenciar a incorporação de espécies do eletrólito no filme

formado e que uma alta concentração do eletrólito não aumenta significativamente a incorporação de íons.

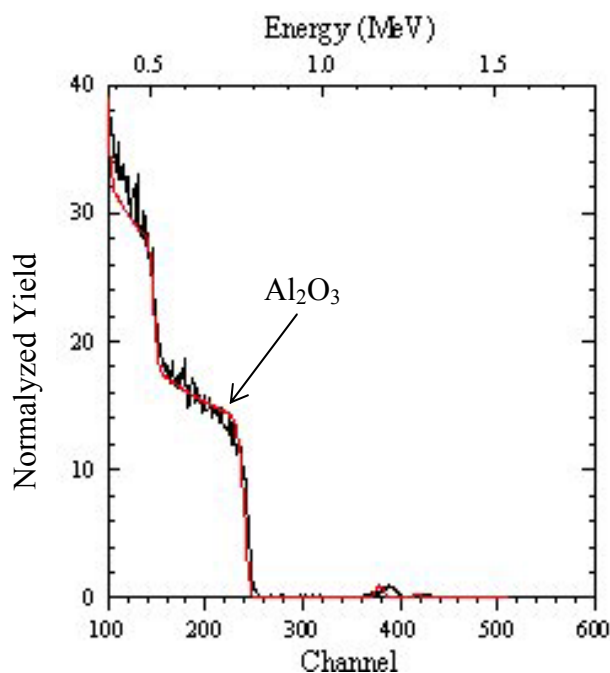


FIGURA 27 – Perfil de RBS (linha hachurada) e simulação (linha cheia) do Al₂O₃ mostrado na Fig. 26.

Os filmes de Al₂O₃ poroso foram obtidos pela anodização do Al em 5400 s. As concentrações dos eletrólitos foram as seguintes: $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5; $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,4; $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,2 e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5 de *NbO-oxalato* e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5 de *ácido crômico*. Foi medida a incorporação de Nb e Cr nestes filmes.

A Figura 28 mostra o perfil de RBS do óxido obtido em $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-oxalato*, pH 1,5, assim como, a simulação feita do óxido analisado. Observa-se nesta figura que o Nb e o Ta foram incorporados na parte superior do óxido.

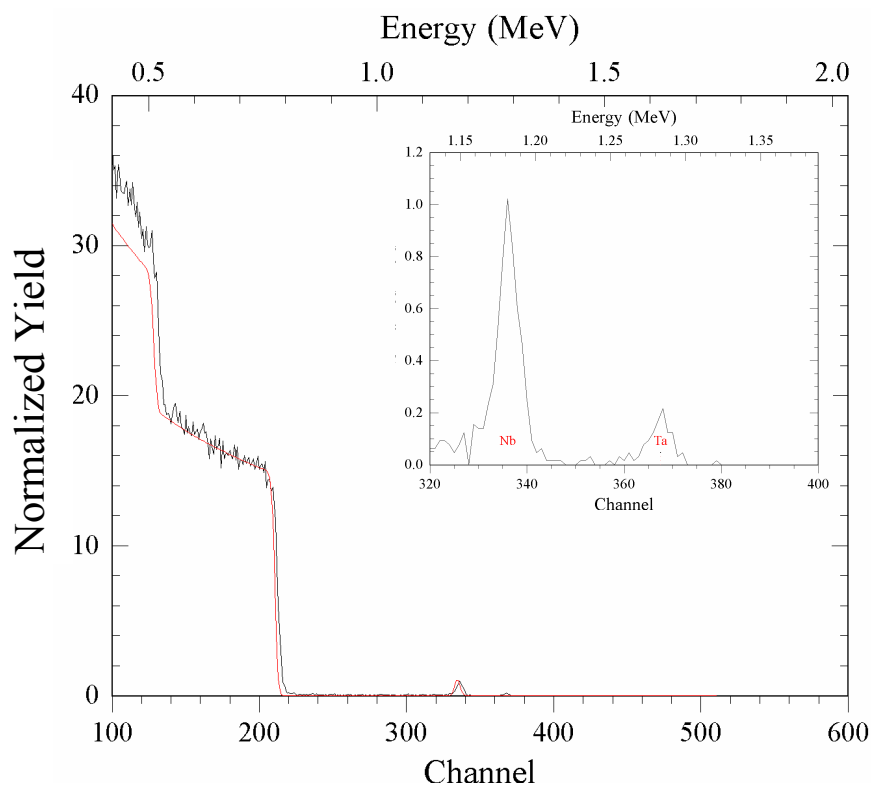


FIGURA 28 – Perfil de RBS e simulação do filme de Al_2O_3 poroso obtido pela anodização do Al em $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-Oxalato*, pH 1,5 e 100 V de tensão. Em detalhe, na figura, é mostrada a incorporação de Nb e Ta na parte superior do óxido.

A Tabela 15 mostra as medidas das espessuras do Nb e Cr incorporados nos filmes de óxido poroso obtidos em *NbO-oxalato* e em *Ácido crômico*.

TABELA 15 – Espessuras do Nb e Cr obtidas por RBS dos filmes de Al_2O_3 poroso

Eletrólitos	Concentração (mol L^{-1})	pH	FWHM Nb, Cr (nm)
NbO-oxalato	$7,3 \cdot 10^{-2}$	1,5	13
<i>NbO-oxalato</i>	$1,4 \cdot 10^{-1}$	1,4	27
<i>NbO-oxalato</i>	$2,0 \cdot 10^{-1}$	1,2	29
NbO-oxalato	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,5	21
<i>Ácido crômico</i>	$5,0 \cdot 10^{-1}$	1,5	>196

As espessuras medidas das zonas do óxido enriquecidas com Nb e Cr, nas diferentes concentrações de *NbO-oxalato*, variaram de 13 a 29 nm, e para o *ácido crômico* foi maior que 196 nm. As espessuras foram calculadas pela medida da largura a meia altura do pico nos espectros (Full Width at Half Maximum – FWHM). Os valores de espessura das zonas do óxido enriquecidas com Nb também não mostraram uma significativa dependência do aumento da concentração do eletrólito. Ou seja, ao aumentar-se a concentração do eletrólito *NbO-oxalato* não houve um aumento significativo da espessura, sendo que as espessuras medidas estão na mesma ordem de grandeza, conforme mostra Tab. 15. Porém, ao compararem-se as espessuras medidas em eletrólitos de diferente natureza, *NbO-oxalato* e *ácido crômico*, num mesmo pH e concentração ($5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 1,5), observou-se que a espessura da zona do óxido obtido no eletrólito *ácido crômico* é 9 vezes maior do que aquela obtida em *NbO-oxalato*. Isto indica que, nos filmes porosos, o tipo de eletrólito pode influenciar na espessura das zonas do óxido enriquecidas com espécies do eletrólito.

4.7 Caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi empregada para caracterização da morfologia dos filmes Al_2O_3 porosos obtidos pela variação dos parâmetros concentração e pH do eletrólito, assim como, a tensão aplicada. Foram empregados os eletrólitos *NbO-oxalato* e *ácido crômico* na formação dos filmes.

A Fig. 9 mostra o desenho esquemático das interfaces óxido/solução e alumínio/óxido dos filmes de óxido analisadas ao MEV. Estas interfaces foram analisadas em vista de topo.

Inicialmente, mantiveram-se constantes o pH (1,2) e a concentração ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) do eletrólito, e variou-se a tensão aplicada na anodização em 40, 60 e 100 V. A seguir, a concentração do eletrólito ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e a tensão (100 V) foram mantidos constantes, e somente o pH do eletrólito foi variado em 1,2, 1,6 e 2,0. E, por último, a tensão (100 V) e o pH (1,2) foram os parâmetros constantes, e variou-se a concentração do eletrólito em 0,2, 0,5 e $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. O tempo empregado para todas as anodizações foi de 5400 s.

Os filmes de Al_2O_3 foram separados do substrato pela dissolução cuidadosa do Al em solução de bromo-metanol, conforme descrito no item 3.8.1. A partir disso, obtiveram-se as

interfaces óxido/solução e Al/óxido (conforme mostra a Fig. 9), as quais foram analisadas por MEV. Na interface óxido/solução mediram-se os parâmetros densidade superficial de poros e o diâmetro dos poros, e na interface Al/óxido mediram-se a quantidade de intrusões de Al, a densidade e o diâmetro de células. Por fim, mediram-se as espessuras dos filmes formados em cada parâmetro variado.

4.7.1 Influência da variação da tensão na morfologia dos filmes de Al_2O_3 poroso

A Figura 29 mostra a morfologia das interfaces óxido/solução e Al/óxido dos filmes de óxido poroso obtidos na tensão de 100 V.

Observa-se, através desta figura, que os óxidos obtidos em *NbO-oxalato* apresentam na interface óxido/solução poros abertos e fechados (Fig. 29A). A nucleação dos poros ocorreu preferencialmente em riscos devidos ao lixamento. Estes riscos, anteriores à anodização do Al, permaneceram na morfologia do óxido. Já os óxidos formados em *ácido crômico* apresentam poros abertos com o formato celular (Fig. 29B).

A Fig. 29C mostra a morfologia da interface Al/óxido obtida em *NbO-oxalato*. Observa-se nesta figura a formação de sulcos para dentro do óxido deixados pelas intrusões de Al que foram dissolvidas pela solução de bromo. As intrusões foram nucleadas às vezes nos contornos de grão, em pares, e outras, isoladamente, como ilhas, na superfície do óxido. No óxido obtido em *ácido crômico*, nesta mesma interface, observou-se a formação abundante de células “tipo couve flor”, o que formou protuberâncias por toda a superfície (Fig. 29D). Estas células são aproximadamente hexagonais. Foi observada a formação destas células nos filmes obtidos em ambos eletrólitos (Fig. 29E e 29F).

Os óxidos formados em *NbO-oxalato*, para as diferentes tensões, mostraram espessuras maiores do que os óxidos obtidos em *ácido crômico* (Fig. 29G-H).

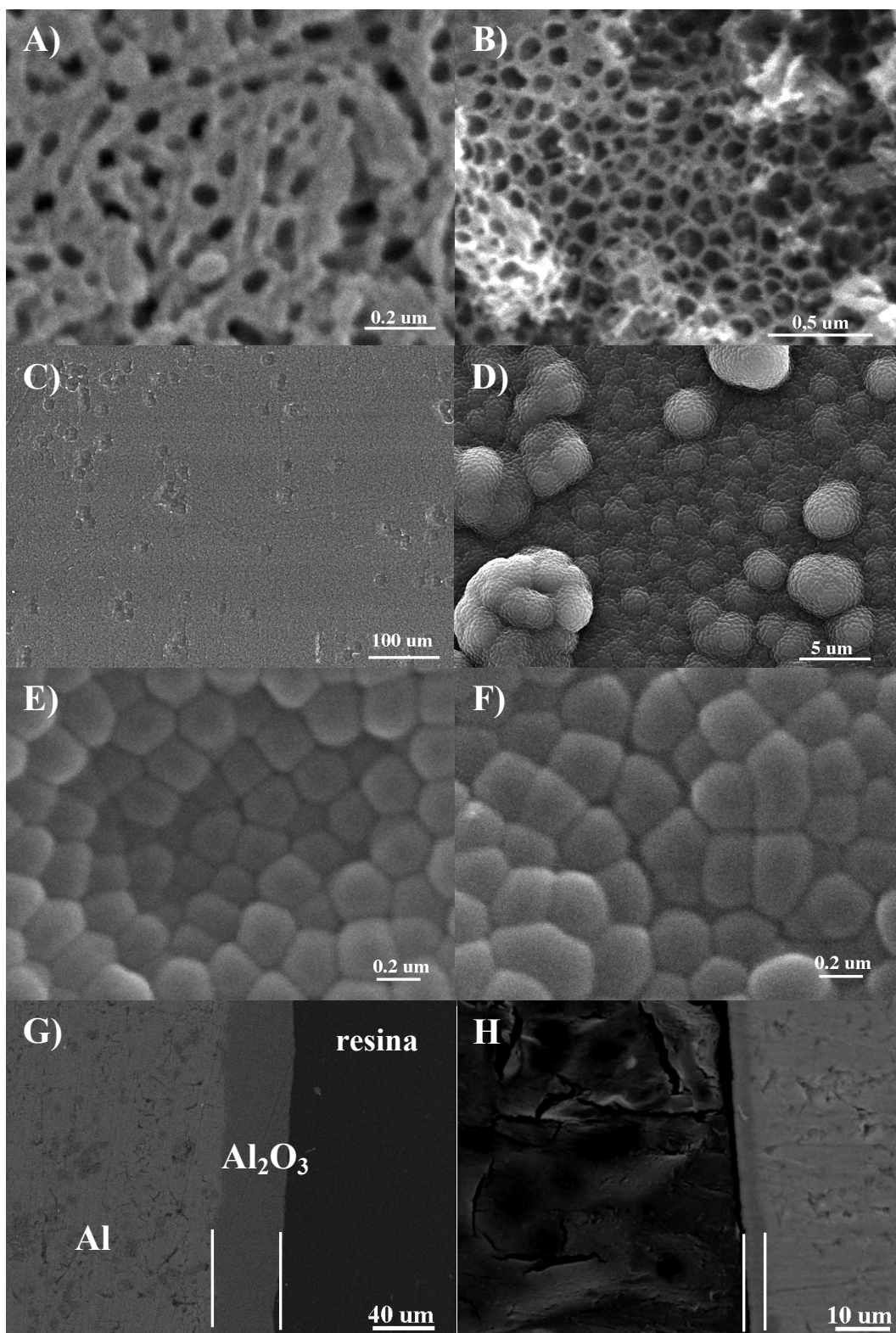


FIGURA 29 – Vista ao MEV dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos em $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 1,2 em *NbO-oxalato* e *ácido crômico* na tensão de 40, 60 e 100 V. A) Interface óxido-solução/100 V/*NbO-oxalato*; B) Interface óxido-solução/40 V/*ácido crômico*; C) Interface Al-óxido/100 V/*NbO-oxalato*; D) Interface Al-óxido/100 V/*ácido crômico*; E) Interface Al-óxido Interface Al-óxido/100 V/*NbO-oxalato*; F) Interface Al-óxido/100V/*ácido crômico*; G) Espessura do óxido/100 V/*NbO-oxalato*, e H) Espessura do óxido/100 V/*ácido crômico*.

A Tabela 16 mostra as medidas obtidas a partir da caracterização dos filmes de Al_2O_3 porosos obtidos pela anodização do Al em 40 V, 60 V e 100 V de tensão.

Nesta tabela observa-se que a densidade de poros medida na interface óxido/solução dos filmes de óxido obtidos em *NbO-oxalato* aumenta com o aumento da tensão de 40 V para 100 V. No eletrólito *ácido crômico*, a análise das medidas de densidade de poros mostrou que a mesma diminui em torno de cinco vezes ao aumentar-se a tensão de 40 V para 100 V.

O diâmetro de poros aumentou com o aumento da tensão em ambos eletrólitos empregados. Porém, em *ácido crômico*, ao aumentar-se a tensão de 40 para 100 V, o diâmetro dos poros aumentou 3 vezes (69 ± 14 nm para 229 ± 10 nm), sendo que em *NbO-oxalato* o aumento medido foi na mesma ordem de grandeza.

TABELA 16 – Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em 40 V, 60 V e 100 V de tensão

Eletrólito*	NbO-oxalato			Ácido crômico		
	40V	60V	100V	40V	60V	100V
Densidade de poros (poros/ μm^2)	56 ± 4	83 ± 5	58 ± 3 (Micr. A)	59 ± 5 (Micr. B)	38 ± 3	11 ± 1
Diâmetro dos poros (nm)	46 ± 4	31 ± 3	66 ± 2	69 ± 14	78 ± 12	229 ± 10
Intrusões de alumínio (intrus. de Al/ mm^2)	Distribuição bastante irregular	2563 ± 473	179 ± 40 (Micr. C)	Não apresenta intrusões (Micr. D)		
Densidade de células (células/ μm^2)	93 ± 4	37 ± 7	18 ± 3 (Micr. E)	67 ± 2	39 ± 1	12 ± 1 (Micr. F)
Diâmetro das células (nm)	104 ± 6	158 ± 12	280 ± 30	129 ± 14	169 ± 22	298 ± 10
Espessura do filme (μm)	10	24	43 (Micr. G)	$2,17 \pm 0,14$	$2,82 \pm 0,05$	$3,07 \pm 0,10$ (Micr. H)

* A concentração e o pH do eletrólito foi de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,2, respectivamente.

Na interface Al/óxido foram observadas intrusões de Al (Fig. 29C), mas essas ocorreram somente nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato*. As intrusões de Al diminuíram com o aumento da tensão, conforme mostra a Tab. 16. Na tensão de 40 V, a distribuição de intrusões foi bastante irregular impossibilitando a contagem das mesmas.

A densidade de células hexagonais da interface Al/óxido formada em *NbO-oxalato* e em *ácido crômico* diminuiu com o aumento da tensão. Os valores medidos de densidade de células, para o aumento da tensão de 40 para 100 V, em *NbO-oxalato*, foram de 93 ± 4 células/ μm^2 para 18 ± 3 células/ μm^2 , enquanto que em *ácido crômico* os mesmos diminuíram de 67 ± 2 células/ μm^2 para 12 ± 1 células/ μm^2 (Tab. 16).

O diâmetro das células hexagonais, medido na interface Al/óxido, aumentou com o aumento da tensão em ambos eletrólitos. No eletrólito *NbO-oxalato*, o diâmetro aumentou de 104 ± 6 nm para 280 ± 30 nm e, em *ácido crômico*, de 129 ± 14 nm para 298 ± 10 nm com o aumento da tensão de 40 para 100 V, respectivamente.

As espessuras dos filmes de Al_2O_3 poroso formados em ambos eletrólitos aumentam com o aumento da tensão. A espessura medida em *NbO-oxalato* foi quatorze vezes maior do que a mesma medida em *ácido crômico*, conforme mostra a Tab. 16.

4.7.2 Influência do pH do eletrólito na morfologia dos filmes de Al_2O_3 poroso

A Figura 30 abaixo mostra a morfologia das interfaces óxido/solução e Al/óxido dos filmes de óxido poroso obtidos em *NbO-oxalato* (pH de 2,0) e em *ácido crômico* (pH 1,6).

Observa-se, através desta figura, que os óxidos obtidos em *NbO-oxalato* apresentam na interface óxido/solução poros abertos e fechados (Fig. 30A). Já os óxidos formados em *ácido crômico* apresentam poros abertos e poros fechados de formato irregular (Fig. 30B). Tanto para o *NbO-oxalato* como para o *ácido crômico*, os poros ocorreram preferencialmente em riscos do lixamento.

A Fig. 30C mostra a morfologia da interface Al/óxido obtida em *NbO-oxalato*. As intrusões de Al foram nucleadas isoladamente e apresentaram uma distribuição homogênea na superfície do óxido. No óxido obtido em *ácido crômico*, observou-se a formação abundante de células “tipo couve flor”, o que formou protuberâncias por toda a superfície (Fig. 30D). Foi observada a formação destas células nos filmes de óxido obtidos em ambos eletrólitos (Fig. 30E e 30F). Como já foi dito, no item anterior, estas células apresentam o formato aproximado de um hexágono.

Os óxidos formados em *NbO-oxalato*, para os diferentes pH, mostraram espessuras maiores do que os óxidos obtidos em *ácido crômico* (Fig. 30H-G). Na Fig. 30G observam-se as intrusões de Al produzidas pela anodização do Al em *NbO-oxalato*.

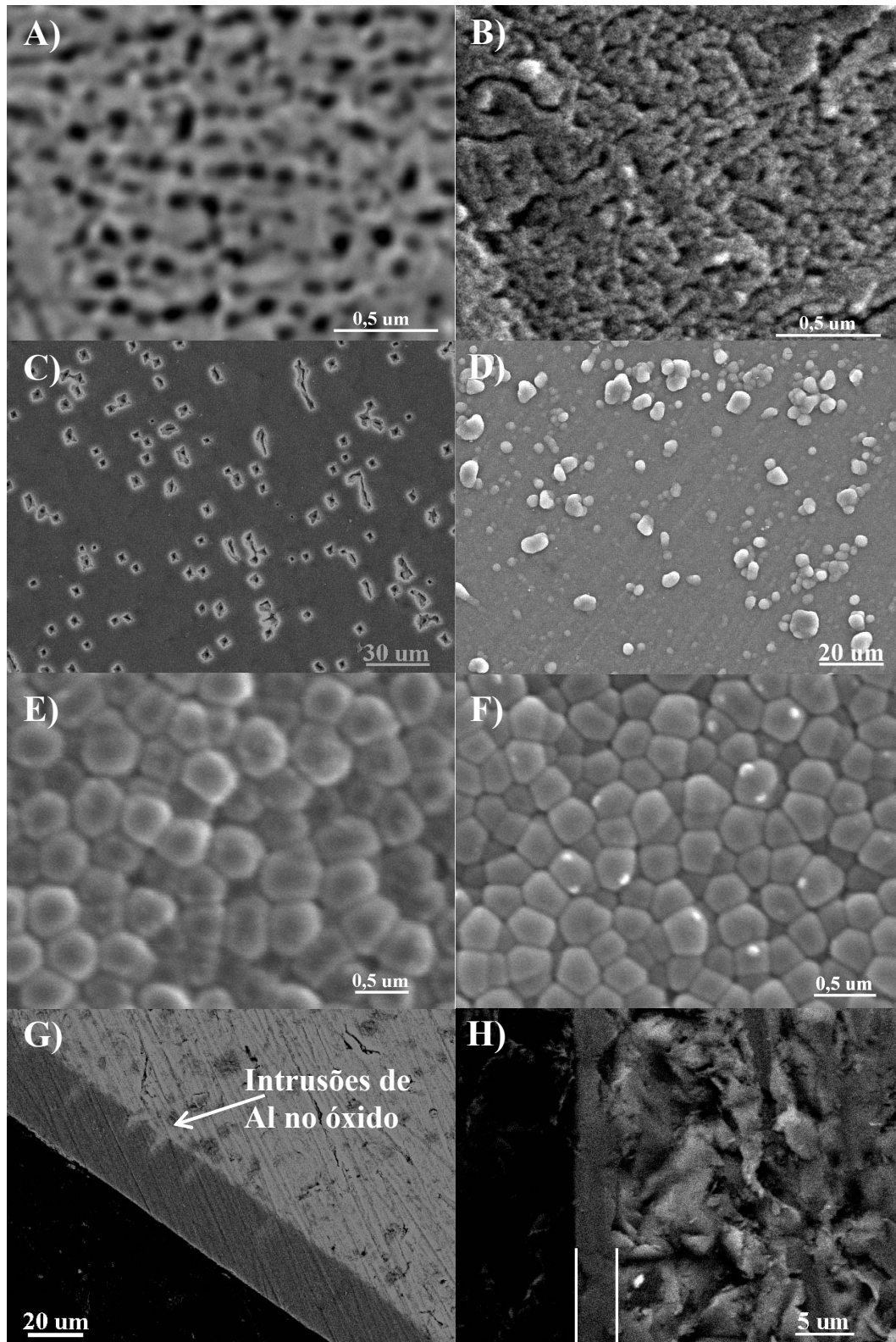


FIGURA 30 – Vista ao MEV dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos em $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 V em *NbO-oxalato* e em *ácido crômico* nos pH 1,2, 1,6 e 2,0. A) Interface óxido-solução/pH 2,0/*NbO-oxalato*; B) Interface óxido-solução/pH 1,6/*ácido crômico*; C) Interface Al-óxido/pH 2,0/*NbO-oxalato*; D) Interface Al-óxido/pH 1,6/*ácido crômico*; E) Interface Al-óxido/pH 2,0/*NbO-oxalato*; F) Interface Al-óxido/pH 1,6/*ácido crômico*; G) Espessura do filme/pH 2,0/*NbO-oxalato* e H) Espessura do filme/pH 1,6/*ácido crômico*.

Na Tabela 17 estão as medidas obtidas a partir da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso produzidos pela variação do parâmetro pH da solução eletrolítica durante a anodização do Al.

TABELA 17- Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em diferentes pH

Eletrólito de anodização	<i>NbO-oxalato</i>			<i>Ácido crômico</i>		
	pH	1,2	1,6	2,0	1,2	1,6
Densidade de poros (poros/ μm^2)	58 ± 3	63 ± 4	40 ± 2 (Micr. A)	11 ± 1	37 ± 5 (Micr. B)	43 ± 3
Diâmetro dos poros (nm)	66 ± 2	29 ± 6	72 ± 6	229 ± 10	34 ± 5	44 ± 8
Intrusões de alumínio (intrus. de Al/ mm^2)	179 ± 40	2647 ± 721	3218 ± 186 (Micr. C)	Não apresenta intrusões (Micr. D)		
Densidade de células (células/ μm^2)	18 ± 3	19 ± 1	6 ± 1 (Micr. E)	12 ± 1	13 ± 1 (Micr. F)	14 ± 1
Diâmetro das células (nm)	280 ± 30	265 ± 21	444 ± 39	298 ± 10	307 ± 22	367 ± 39
Espessura do filme (μm)	43	27	28 (Micr. G)	3,07 ± 0,10	0,81 ± 0,03 (Micr. H)	2,27 ± 0,26

* A tensão aplicada e a concentração do eletrólito foi de 100 V e 0,2 mol L^{-1} , respectivamente.

Observa-se, por meio da Tabela 17, que a densidade de poros, medida na interface óxido/solução, aumentou ao aumentar-se o pH do eletrólito *ácido crômico*, mas o diâmetro de poros diminuiu em torno de 5 vezes com o aumento do pH de 1,2 para 2,0, neste eletrólito. No entanto, o aumento da densidade de poros, assim como, do diâmetro de poros não foi significativo em relação ao aumento do pH para os óxidos formados no eletrólito *NbO-oxalato*, conforme mostra a Tab. 17.

As intrusões de Al medidas na interface Al/óxido ocorreram somente nos filmes de óxido obtidos em *NbO-oxalato*. A incidência de intrusões de Al no óxido aumentou com o aumento do pH do eletrólito. As intrusões aumentaram 18 vezes em relação ao aumento de pH de 1,2 para 2,0. Em *ácido crômico* não foram observadas intrusões de Al, mas um crescimento acentuado de células hexagonais.

A caracterização da interface Al/óxido mostrou que a densidade de células medida em *NbO-oxalato* diminuiu com o aumento de pH (Tab. 17). Em *ácido crômico* houve uma tendência de aumento da densidade células. O diâmetro das células hexagonais medido na interface Al/óxido aumentou com o aumento do pH em ambos eletrólitos empregados, conforme mostra a Tab. 17.

As espessuras dos filmes Al_2O_3 formado nos eletrólitos *NbO-oxalato* e *ácido crômico* diminuiram com o aumento de pH 1,2 para 2,0. Mas as espessuras dos óxidos formados em *NbO-oxalato* são duas ordens de grandeza maiores do que as espessuras medidas em *ácido crômico*.

4.7.3 Influência da concentração do eletrólito na morfologia dos filmes de Al_2O_3 poroso

A Figura 31 mostra a morfologia das interfaces óxido/solução e Al/óxido dos filmes obtidos em *NbO-oxalato* e em *ácido crômico* pela variação da concentração do eletrólito.

Observa-se, através desta figura, que os óxidos obtidos em *NbO-oxalato* apresentam na interface óxido/solução poros abertos e fechados com o formato celular (Fig. 30A). Já os óxidos formados em *ácido crômico* apresentam poros abertos e poros fechados de formato irregular (Fig. 30B), sendo que estes ocorreram preferencialmente em riscos do lixamento.

Nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato* observou-se uma grande densidade de intrusões que se formaram nos defeitos (riscos) causados pelo polimento da superfície do Al (Fig. 31C). As intrusões de Al, ao serem dissolvidas pela solução de bromo, formaram buracos que ocuparam quase toda a interface Al/óxido (Fig. 31C). Em *ácido crômico*, observou-se o crescimento desordenado das células hexagonais, tipo “couve flor”, formando protuberâncias por toda a interface estudada (Fig. 31D). Observou-se a formação destas células nos óxidos formados em ambos eletrólitos (Fig. 31E e 31F).

Os óxidos obtidos em *NbO-oxalato* (Fig. 31G) mostraram espessuras maior do que os óxidos obtidos em *ácido crômico* (Fig. 31H).

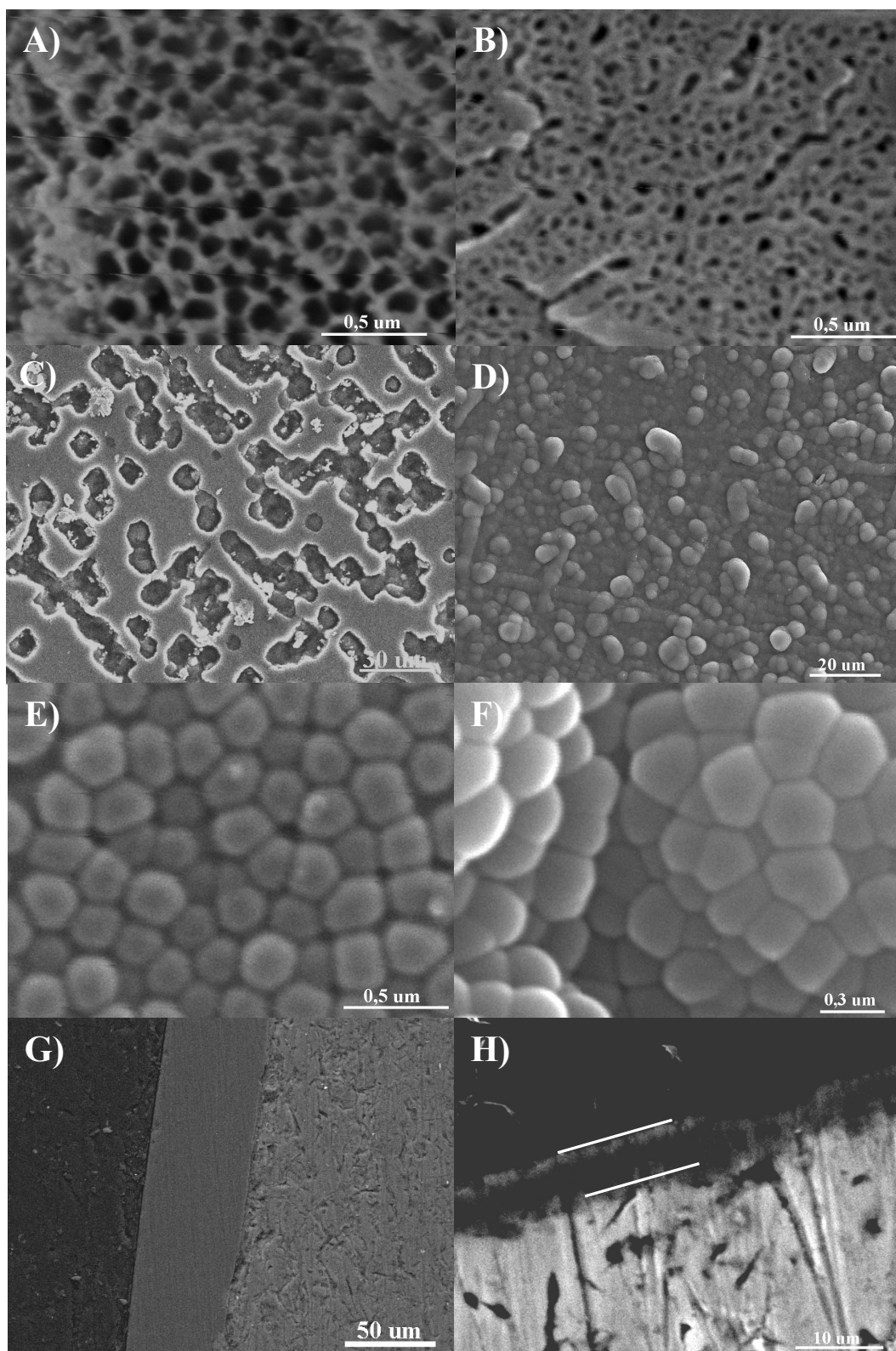


FIGURA 31 – Vista ao MEV dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos a 100 V, no pH 1,2 em *NbO-oxalato* e *ácido crômico* em diferentes concentrações. A) Interface óxido-solução/0,2 mol L^{-1} /*NbO-oxalato*; B) Interface óxido-solução/0,5 mol L^{-1} /*ácido crômico*; C) Interface Al-óxido/0,5 mol L^{-1} /*NbO-oxalato*; D) Interface Al-óxido/0,5 mol L^{-1} /*ácido crômico*; E) Interface Al-óxido Interface Al-óxido/0,5 mol L^{-1} /*NbO-oxalato*; F) Interface Al-óxido/0,8 mol L^{-1} /*ácido crômico*; G) Espessura do óxido/0,5 mol L^{-1} /*NbO-oxalato*, e H) Espessura do óxido/0,8 mol L^{-1} /*ácido crômico*.

A Tabela 18 mostra as medidas obtidas a partir da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso produzidos pela variação do parâmetro concentração do eletrólito.

TABELA 18 – Dados da caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso obtidos pela anodização do Al em eletrólitos com diferentes concentrações do eletrólito

Eletrólito de anodização	<i>NbO-oxalato</i>			<i>Ácido crômico</i>		
	0,2 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹	0,8 mol L ⁻¹	0,2 mol L ⁻¹	0,5 mol L ⁻¹	0,8 mol L ⁻¹
Densidade de poros (poros/ μm^2)	58 ± 3 (Micr. A)	42 ± 2	62 ± 5	11 ± 1	83 ± 14 (Micr. B)	41 ± 14 Difícil Observ.
Diâmetro dos poros (nm)	66 ± 2	90 ± 9	61 ± 7	229 ± 10	40 ± 4	33 ± 5
Intrusões de Al (intrus./mm ²)	179 ± 40	3204 ± 438 (Micr. C)	1035 ± 107	Não apresentam (Micr. D)		
Densidade de células (células/ μm^2)	18 ± 3	20 ± 1 (Micr. E)	36 ± 1	12 ± 1	13 ± 1	18 ± 1 (Micr. F)
Diâmetro das células (nm)	280 ± 30	248 ± 13	183 ± 12	298 ± 10	326 ± 47	274 ± 32
Espessura do filme (μm)	43	59 (Micr. G)	51	3,07 ± 0,10	5,74 ± 0,13	6,30 ± 0,26 (Micr. H)

* A tensão e o pH do eletrólito foi de 100 V e 1,2, respectivamente.

Da análise dos dados compilados na Tabela 18, observa-se que a densidade de poros medida na interface óxido/solução aumentou em ambos eletrólitos empregados. Em *ácido crômico* o aumento da densidade de poros foi mais significativo (11 ± 1 poros/ μm^2 para 41 ± 14 poros/ μm^2) do que em *NbO-oxalato* (58 ± 3 poros/ μm^2 para 62 ± 5 poros/ μm^2) para o aumento de concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$.

O diâmetro de poros medido nesta mesma interface diminuiu ao aumentar-se a concentração de ambos eletrólitos, sendo que em *ácido crômico* o diâmetro de poros diminuiu em torno de sete vezes ao aumentar-se a concentração de $0,2$ para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$.

As intrusões de Al medidas na interface Al/óxido dos filmes formados em *NbO-oxalato* aumentaram de 179 ± 40 para 1035 ± 107 intrusões/mm² em relação ao aumento da concentração de $0,2$, para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

A densidade de células hexagonais medidas na interface Al/óxido aumentou com o aumento da concentração de ambos eletrólitos empregados. Em *NbO-oxalato* a densidade de

células medida na concentração $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ foi o dobro do que aquela medida em *ácido crômico*, conforme mostra a Tab. 18.

O diâmetro das células hexagonais medido na interface Al/óxido dos filmes formados em *NbO-oxalato* diminuiu de $280 \pm 30 \text{ nm}$ para $183 \pm 12 \text{ nm}$ ao aumentar-se a concentração do eletrólito de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$. Em *ácido crômico* os valores medidos para o diâmetro das células foram em torno de 300 nm .

As espessuras dos filmes de óxido formados em *NbO-oxalato* como em *ácido crômico* aumentam com o aumento da concentração dos eletrólitos. Em *NbO-oxalato* o aumento da espessura foi de $43 \text{ }\mu\text{m}$ para $51 \text{ }\mu\text{m}$ e em *ácido crômico* o aumento medido foi de $3,07 \pm 0,10 \text{ }\mu\text{m}$ para $6,30 \pm 0,26 \text{ }\mu\text{m}$, para o aumento da concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A espessura medida em *NbO-oxalato*, na concentração $0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, foi quatorze vezes maior do que aquela medida em *ácido crômico* nesta mesma concentração.

4.7.4 Resumo dos resultados da caracterização ao MEV dos filmes de Al_2O_3 poroso

A partir da caracterização das interfaces óxido/solução e Al/óxido dos filmes de óxido obtidos pela variação dos parâmetros tensão, pH e concentração, observou-se que os óxidos produzidos em *NbO-oxalato* e em *ácido crômico* são porosos, sendo que os poros dos óxidos formados no eletrólito *ácido crômico* são mais regulares do que os obtidos em *NbO-oxalato*.

-Eletrólito de anodização:

O tipo de eletrólito utilizado parece influenciar mais fortemente a morfologia da interface Al/óxido do que da interface óxido/solução, pois nos óxidos produzidos no eletrólito *NbO-oxalato* observou-se a formação de intrusões de Al. Entretanto, esse fenômeno não ocorre nos óxidos formados em *ácido crômico*. Neste último eletrólito, o crescimento das células hexagonais é desordenado, formando protuberâncias na interface Al/óxido.

-Tensão de anodização:

O diâmetro de poros aumenta com o aumento da tensão de anodização. O diâmetro de poros dos óxidos formados no eletrólito *ácido crômico* é maior do que o obtido em *NbO-oxalato*.

O aumento da tensão também causa um aumento no diâmetro das células hexagonais e uma diminuição na densidade de células em ambos eletrólitos empregados.

Quanto às espessuras, observou-se que o aumento da tensão de 40 V para 100 V aumentou as espessuras dos óxidos em ambos os eletrólitos.

A influência da tensão na anodização tem sido muito pesquisada [2-3, 72-73] porque a compreensão da influência deste parâmetro na formação de alumina, com poros e células regulares, seria a chave para a aplicação desse óxido em nanoestruturas. Masuda *et.al.* [2] investigaram a influência da tensão na formação de filmes de óxido com células e poros ordenados. Foi verificado, por esses autores, que é necessária uma tensão específica para cada tipo de eletrólito empregado na anodização. Entretanto, ao ser encontrada a tensão “ideal”, um tempo mais longo de anodização é sinônimo de auto formação de células e poros ordenados. Já Jessensky *et.al.* [3] pesquisaram a morfologia e as condições de anodização na formação de células e poros ordenados na alumina anódica. Para estes autores, o pré-tratamento dado ao substrato e às condições de anodização influenciariam a cinética de crescimento de células e poros ordenados.

-pH do eletrólito:

Nos filmes de óxido obtidos em *ácido crômico*, o diâmetro das células aumentou e sua densidade permaneceu na mesma ordem de grandeza. Já, o diâmetro dos poros diminuiu com o aumento do pH e a densidade de poros aumentou, conseqüentemente (Tab. 17).

Nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato*, o diâmetro de células e de poros aumentaram com o aumento do pH, sendo que a densidade de poros e de células diminuiu como conseqüência do aumento do diâmetro (Tab. 17). Observou-se uma grande influência do aumento de pH na formação de intrusões de Al nos óxidos. Quanto às espessuras dos filmes observou-se que o aumento do pH de ambos eletrólitos diminuiu as espessuras dos mesmos. Provavelmente, houve uma maior dissolução dos óxidos ao aumentar-se o pH dos eletrólitos.

-Concentração do eletrólito:

Ao aumentar-se a concentração de ambos eletrólitos, observou-se um aumento da densidade de poros e o seu diâmetro diminuiu conseqüentemente.

Em relação à densidade de células, observou-se que o aumento da concentração de ambos eletrólitos aumentou a densidade de células, mas diminuiu o diâmetro das mesmas.

As espessuras dos filmes aumentaram com o aumento da concentração de ambos eletrólitos.

As intrusões de Al nos óxidos mostraram um grande aumento com o aumento deste parâmetro.

As intrusões de Al surgiram como defeitos na alumina formada em *NbO-oxalato*. As causas da formação desses defeitos serão discutidas posteriormente.

No trabalho aqui executado observou-se, como já discutido, que tanto a tensão, o pH e a concentração, assim como o eletrólito empregado modificam a morfologia dos óxidos pesquisados.

4.8 Caracterização dos filmes de Al_2O_3 barreira e poroso por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi empregada no estudo superficial dos filmes de óxidos barreira e poroso. Esses filmes foram obtidos através da preparação e anodização do Al, conforme descrito nos itens 3.1-2 e 3.7.1-2. As concentrações e o pH das soluções eletrolíticas usadas nas anodizações estão descritas nas Tabelas 2 e 4.

A Fig. 9 mostra o desenho esquemático das interfaces óxido/solução e alumínio/óxido dos filmes de óxido analisadas ao MEV e ao MET. Estas interfaces foram analisadas em vista de topo (MEV) e em seção transversal (MET).

4.8.1 Morfologia dos filmes de Al_2O_3 barreira obtidos no eletrólito *borato*

A Figura 32 mostra a morfologia dos filmes de óxido barreira obtidos no eletrólito *borato*. As micrografias desses óxidos foram obtidas em vista de topo. Para tanto, as amostras anodizadas foram preparadas através da técnica de eletropolimento com jato de eletrólito em apenas um lado da amostra, isto é, o lado oposto ao anodizado. A dissolução foi feita até atingir a transparência, o que resultou em uma fina camada de óxido para ser analisada.

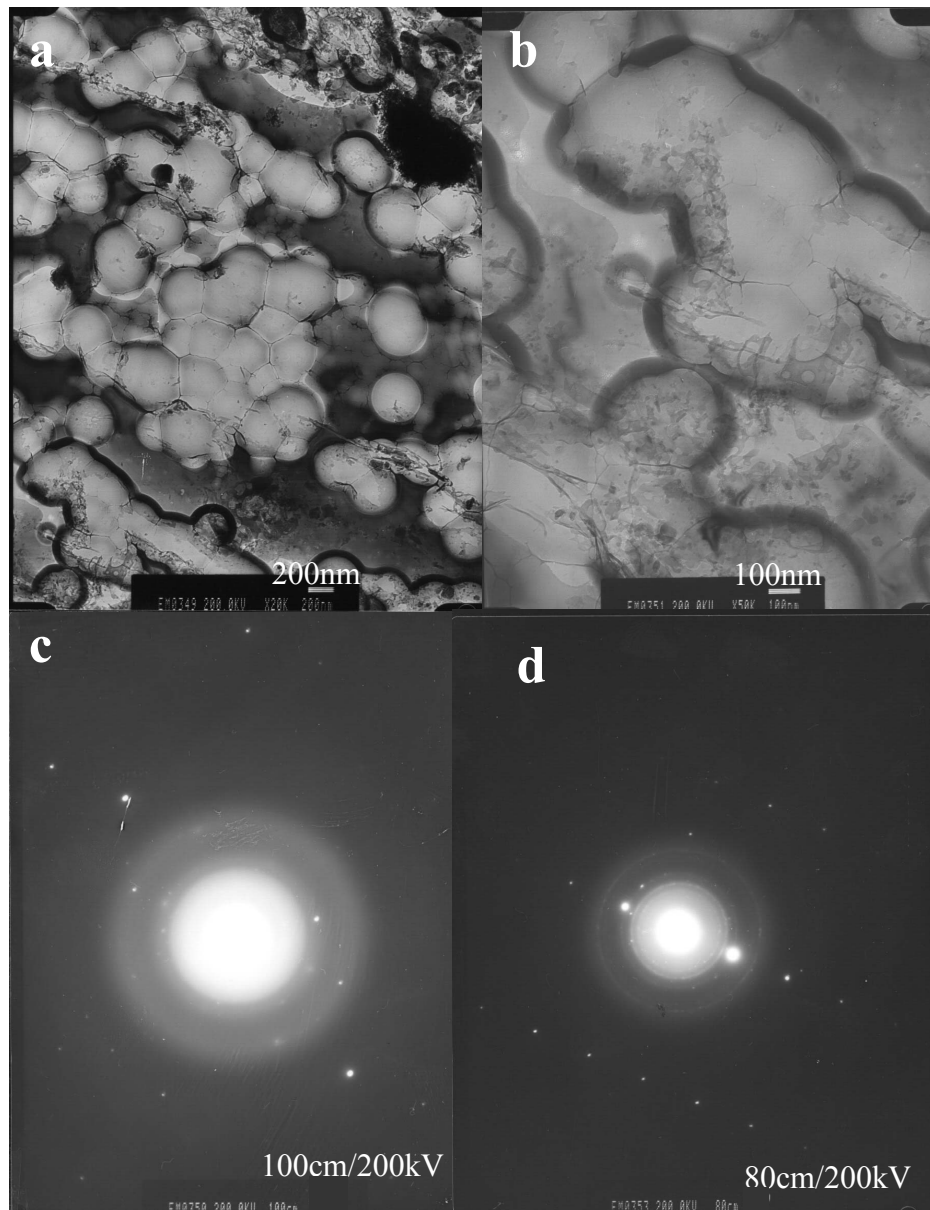


FIGURA 32 – Vista de topo em MET do Al anodizado tipo barreira na solução de *borato* em pH 7,4. a-b) Vista de topo, e c-d) Espectro de difração de elétrons das áreas das micrografias a e b.

As concavidades vistas na Fig. 32a podem ser tanto devido à dissolução não homogênea da superfície da amostra durante o eletropolimento com jato de eletrólito, como originado durante a anodização. A existência de finas linhas dividindo estas concavidades indica que estas não são apenas um efeito do afinamento do óxido durante a dissolução do Al. O óxido formado é amorfo como mostra o anel difuso de difração da Fig. 32c. Portanto, estas linhas também não podem ser contornos entre os grão do óxido. Aparentemente, ocorre a formação de células rasas mesmo em eletrólitos aproximadamente neutros. As linhas podem ser devido à segregação de vacâncias ou impurezas para esta região durante a oxidação do Al. Os reflexos adicionais das Figuras 32c têm como fonte o Al.

4.8.2 Morfologia dos filmes de Al_2O_3 barreira obtidos no eletrólito *molibdato*

A Figura 33 mostra, em vista de topo, o filme de óxido barreira obtido na solução de *molibdato* na concentração $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9. Empregou-se, na preparação das amostras anodizadas, a técnica de eletropolimento com jato de eletrólito.

O mesmo tipo de células rasas divididas por linhas de espessura muito baixa são observadas para o *molibdato* com pH 9 (Fig. 33a-c). Neste caso, as células rasas são provavelmente fruto da solubilidade maior do Al_2O_3 em meio alcalino. Também, este óxido barreira é amorfo (Figura 33d). É possível também que a descontinuidade no óxido, evidenciada pela linha, esteja associada a diferentes taxas de anodização sobre o contorno de grão do substrato de alumínio. No entanto, não é possível perceber variações de espessura do óxido junto ao contorno de grão do alumínio.

A Figura 34 mostra, em seção transversal, o filme de óxido barreira obtido em *molibdato*, na concentração $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,8. Observa-se, a partir desta figura que o óxido cresceu homoganeamente a partir do substrato de alumínio (Fig. 34a).

O valor da espessura medida para os óxidos obtidos em *molibdato* foi de $140,3 \pm 15,1$ nm. Este valor indica que a espessura do óxido cresceu com a voltagem aplicada, aproximadamente, $1,4 \text{ nm/V}$. Este valor obtido de espessura é levemente superior ao medido pela análise de RBS (122 nm).

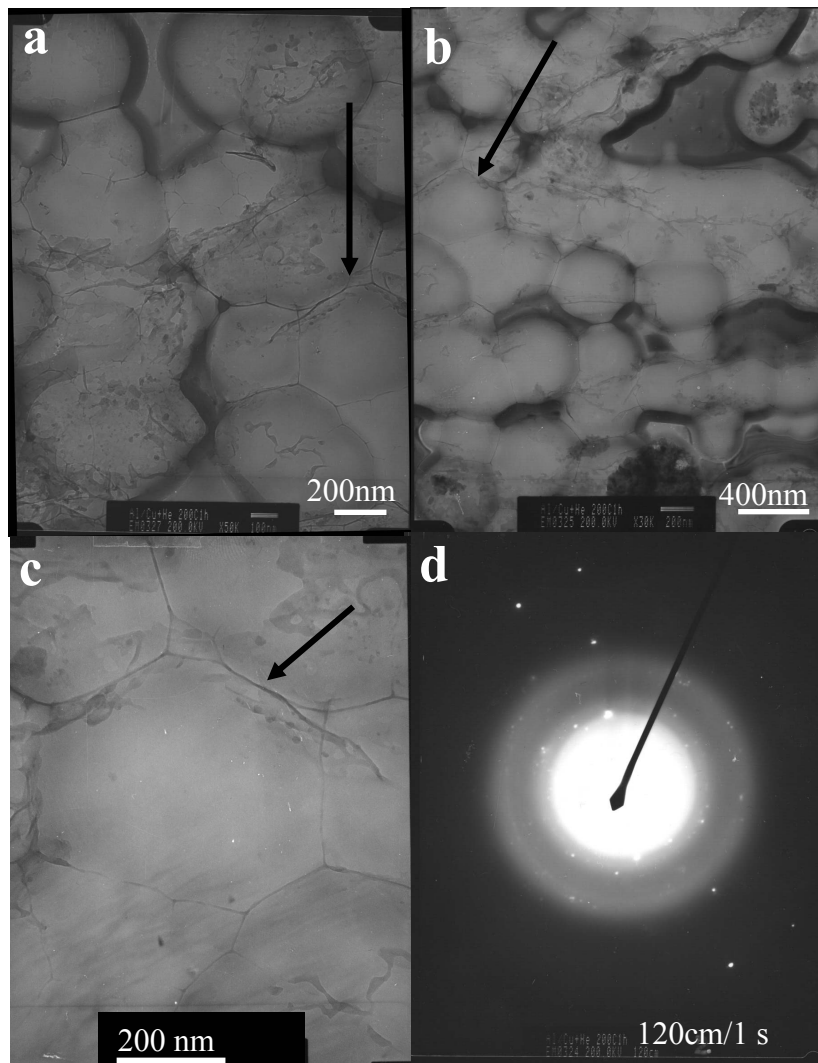


FIGURA 33 – Vista de topo em MET do Al anodizado tipo barreira em *molibdato* $5,0 \cdot 10^{-1}$ mol L em pH 9. a-c) Vista de topo, e d) Espectro de difração das áreas das Figuras a-c.

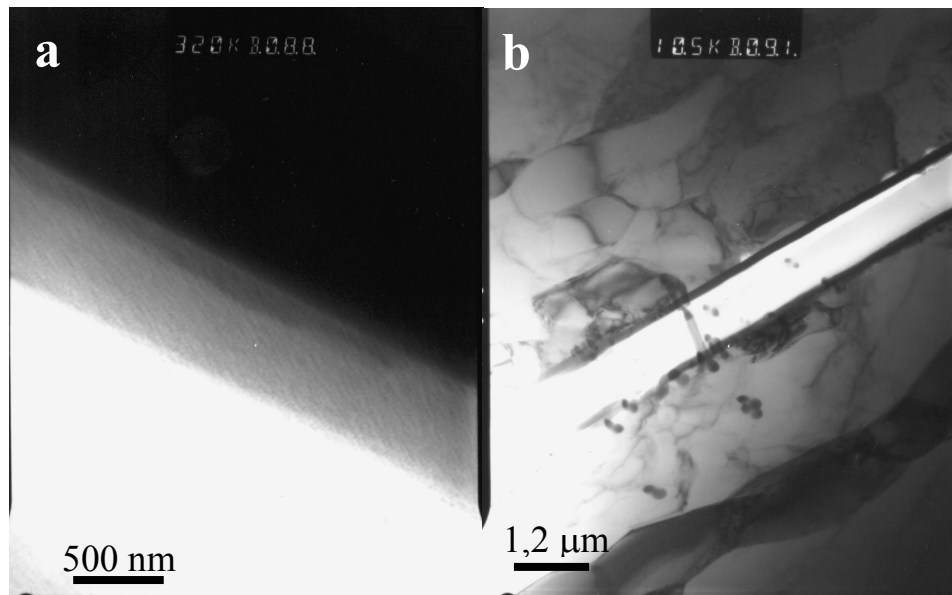


FIGURA 34 – Vista em seção transversal em MET do Al anodizado tipo barreira em *molibdato*, na concentração $2,5 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ em pH 8,8. a) Vista em seção transversal, e b) Vista geral do óxido e da região do Al/óxido/cola.

4.8.3 Morfologia dos filmes de Al₂O₃ barreira obtidos no eletrólito *NbO-oxalato*

As Figuras 35 e 36 mostram, o padrão de difração (Fig. 35) e a morfologia dos filmes de óxido barreira (Fig. 36) obtidos na solução de *NbO-oxalato*, na concentração $2 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ em pH 8.



FIGURA 35 – Padrão de difração do filme de óxido barreira obtido pelo Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $2,0 \cdot 10^{-1}$ mol L em pH 8.

A micrografia da Fig. 35 revela, através dos anéis difusos vistos no padrão de difração, que a alumina formada no eletrólito *NbO-oxalato* também é amorfa.

Já, nas micrografias do óxido mostradas na Fig. 36, a seguir, não se observa a formação de células como nos óxidos formados em *borato* e *molibdato*. Porém, a morfologia do óxido se apresentou homogênea e sem poros (Figs. 36e-f). Isto, também é um indicativo de que o óxido formado é barreira. Mas, nas Figuras 36a-e, se observa a formação de algumas falhas no óxido com o formato de bolhas. Segundo Crossland *et.al.* [16], podem ocorrer falhas residuais em filmes anódicos (alumina) em lugares onde o material do filme é modificado morfológicamente, estruturalmente ou quimicamente. Para esses autores, essas falhas são bolhas de gás oxigênio que se formam dentro da alumina anódica devido à oxidação dos íons oxigênio a gás oxigênio ($O^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$) na vizinhança da interface metal/óxido.

Na Fig. 36f observa-se um provável contorno de grão do Al que foi estampado no óxido pelo processo de anodização do Al.

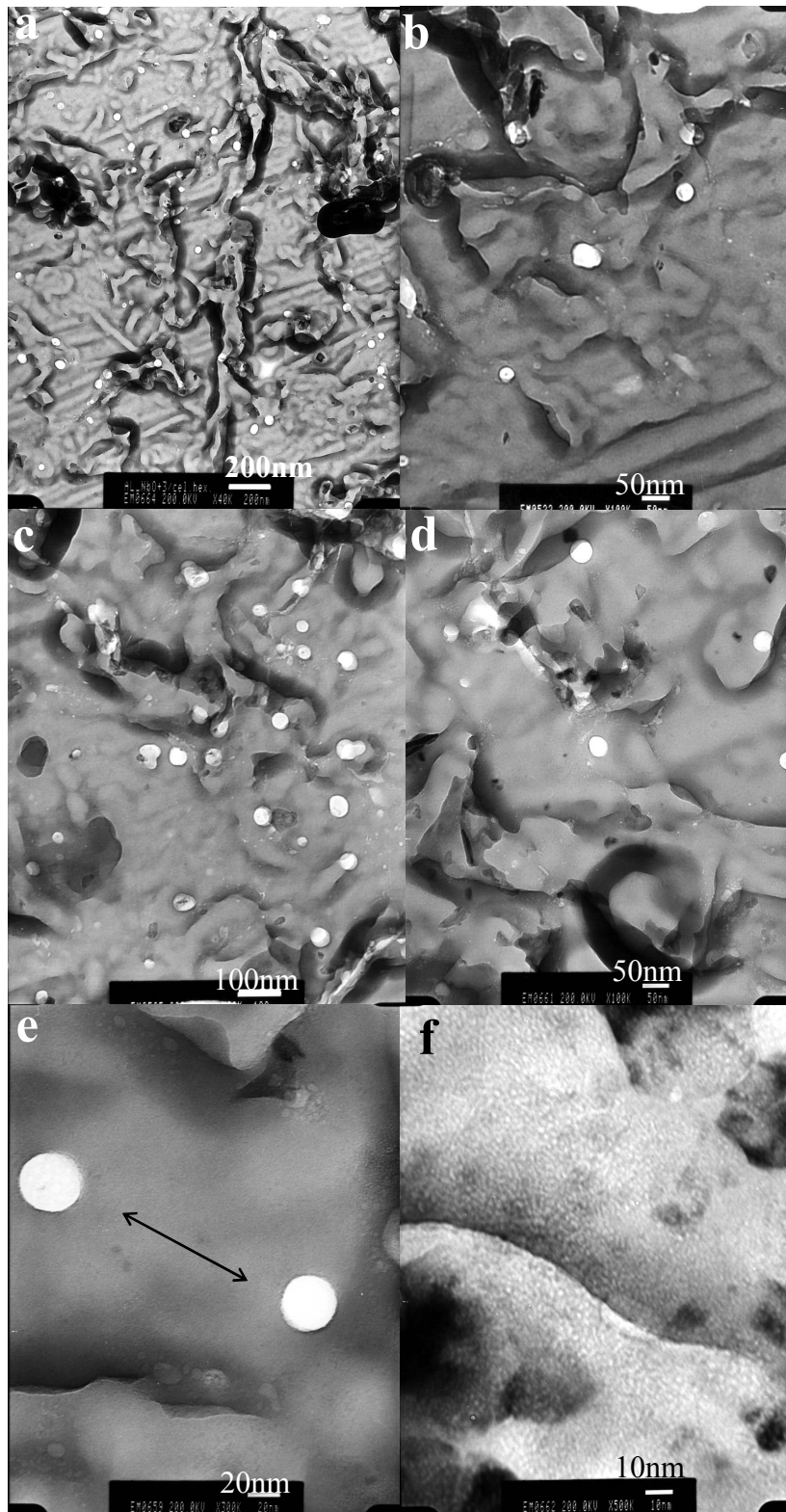


FIGURA 36 – Vista de topo em MET da morfologia do filme de óxido barreira obtido pela anodização do Al em *NbO-oxalato*, na concentração $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8. a-d) Vista de topo do óxido mostrando algumas falhas no óxido e e-f) Micrografia mostrando a morfologia do óxido sem poros.

4.8.4 Morfologia dos filmes de óxido tipo barreira obtidos no eletrólito *cromato*

A Figura 37 mostra, em vista de topo, a morfologia do filme de óxido barreira formado pela anodização do Al em *cromato*, na concentração de $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9.

Através desta figura, observa-se que o padrão de difração do óxido mostrou 4 anéis e partículas cristalinas no óxido. Essas partículas são oriundas do eletrólito *cromato* empregado na anodização. Isto foi confirmado pela análise de EDS feita sobre esse óxido. Portanto, os óxidos formados no eletrólito *cromato* não são constituídos somente de alumina amorfa, sendo que os mesmos apresentam certa cristalinidade.

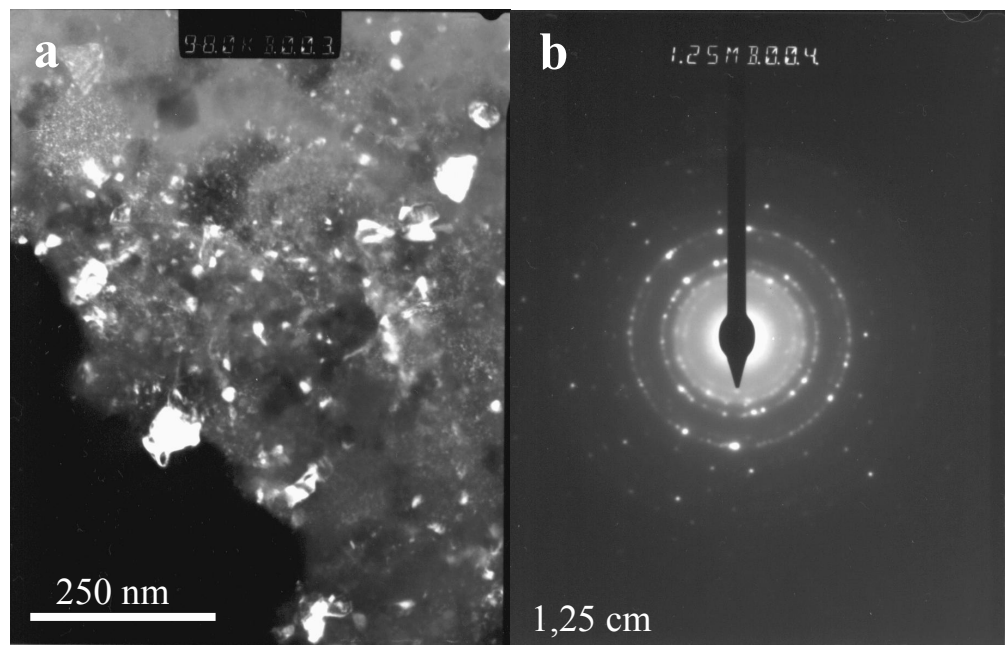


FIGURA 37 – Vista de topo do Al_2O_3 barreira obtido a partir do Al anodizado em *cromato*, na concentração $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9. a) Vista de topo em campo escuro do Al_2O_3 , e b) Padrão de difração do óxido.

4.8.5 Morfologia dos filmes de Al_2O_3 barreira obtidos no eletrólito *tungstato*

A Figura 38 mostra a morfologia dos filmes de óxido barreira obtidos pela anodização do Al em *tungstato*, na concentração de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 8,5.

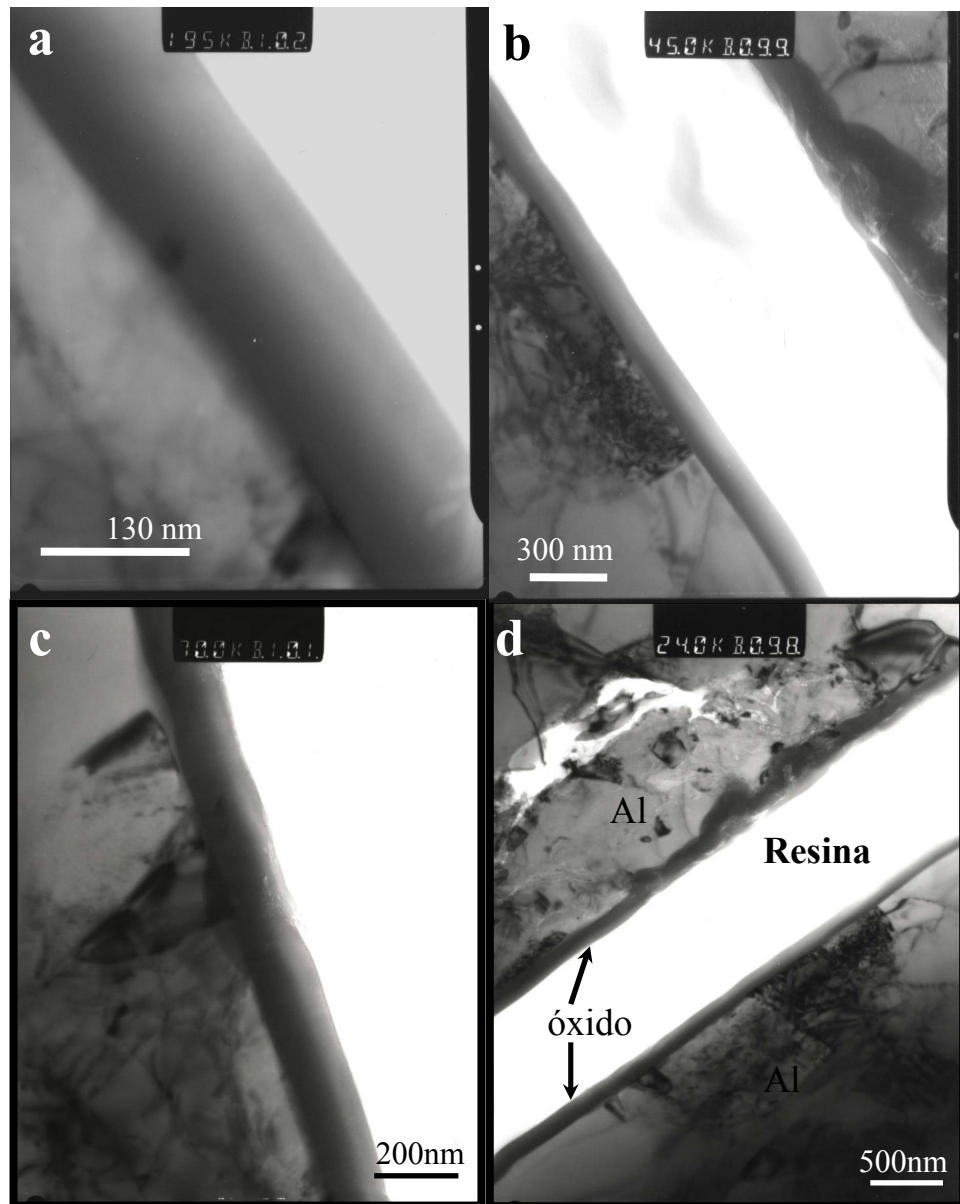


FIGURA 38 – Vista em seção transversal em MET do Al_2O_3 barreira obtido no Al anodizado em *tungstato*, na concentração $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9. a-c) Vista em seção transversal do óxido, e d) Vista em seção transversal das regiões da amostra (Al/óxido/resina).

A Fig. 38 mostra que a morfologia do óxido formado em *tungstato* é homogênea e sem formação de poros. O óxido cresceu uniformemente com a tensão aplicada formando uma

camada compacta, sendo que a espessura medida foi de $147,2 \pm 10,3$ nm. Este valor indica, que a espessura do óxido cresceu com a voltagem aplicada, aproximadamente, 1,4 nm/V. Os óxidos obtidos no eletrólito *tungstato* também são barreiras como aqueles obtidos em *molibdato*, sendo que a taxa de crescimento foi um pouco superior a 1,2 nm/V.

4.9 Caracterização dos filmes de Al_2O_3 poroso por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os resultados da caracterização dos filmes de óxido de alumínio poroso foram obtidos em amostras preparadas em seção transversal por desbaste iônico. Os filmes porosos foram obtidos pelo processo anodização do Al em *NbO-oxalato*, a 100 V de tensão e 20 mA cm^{-2} de densidade de corrente.

4.9.1 Morfologia do Al_2O_3 poroso obtido no eletrólito *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} e pH 1,5

As Figuras 39 a 42 a seguir mostram a morfologia do óxido formado em *NbO-oxalato* na concentração $7,3 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} .

A Figura 39a-b mostra a formação da camada barreira, na interface alumínio/óxido, a partir do substrato metálico. Nesta mesma interface pode ser visto, em corte transversal, o crescimento das células hexagonais. A formação dessas células, tamanho e densidade, já foi analisada no item 4.7.

Já na Fig. 40a-d observa-se a presença de túneis no óxido, os quais crescem a partir da interface alumínio/óxido, sendo que esses túneis se ramificam dentro do óxido formado. A morfologia revelada pelas micrografias é característica de filmes porosos.

Observa-se, para os óxidos porosos formados em *NbO-oxalato*, a formação de intrusões coniformes de Al para dentro do óxido (interface Al/óxido), conforme mostram as Figuras 39c-d, 41a e 42.

Estas intrusões de Al com o formato de cone ocorrem apenas para os óxidos formados em *NbO-oxalato*, os quais também apresentam uma interface Al/óxido poroso muito plana. Filmes porosos formados em cromato ou em sulfato apresentam, após certo tempo de anodização, a tendência crescente a uma interface rugosa não plana e neste caso, não se observa a formação de cones isolados de Al. Conclui-se que a formação destes cones deve estar associada a presença de uma interface extremamente plana Al/óxido poroso para o *NbO-oxalato* (Fig.39c-d).

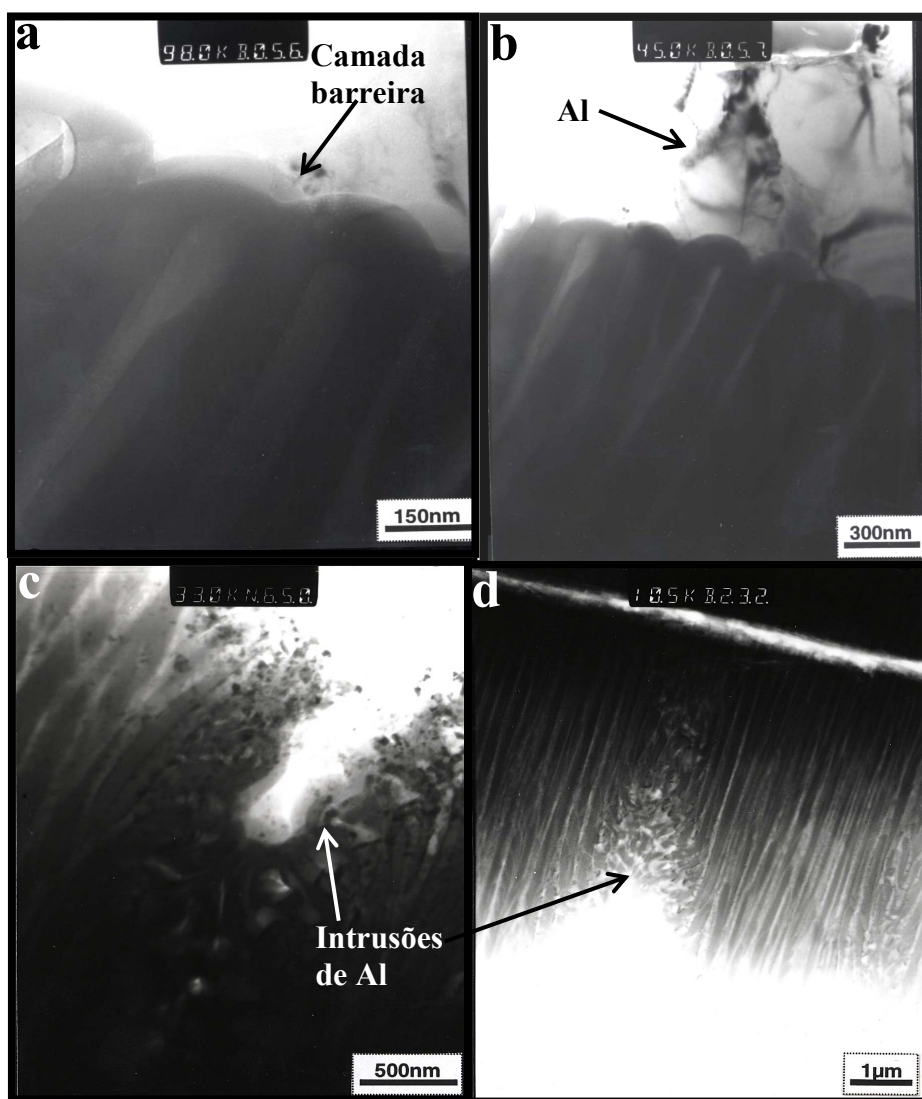


FIGURA 39 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al₂O₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5. a) Vista em seção transversal das células hexagonais, e c-d) Micrografia do óxido mostrando intrusões cônicas de Al.

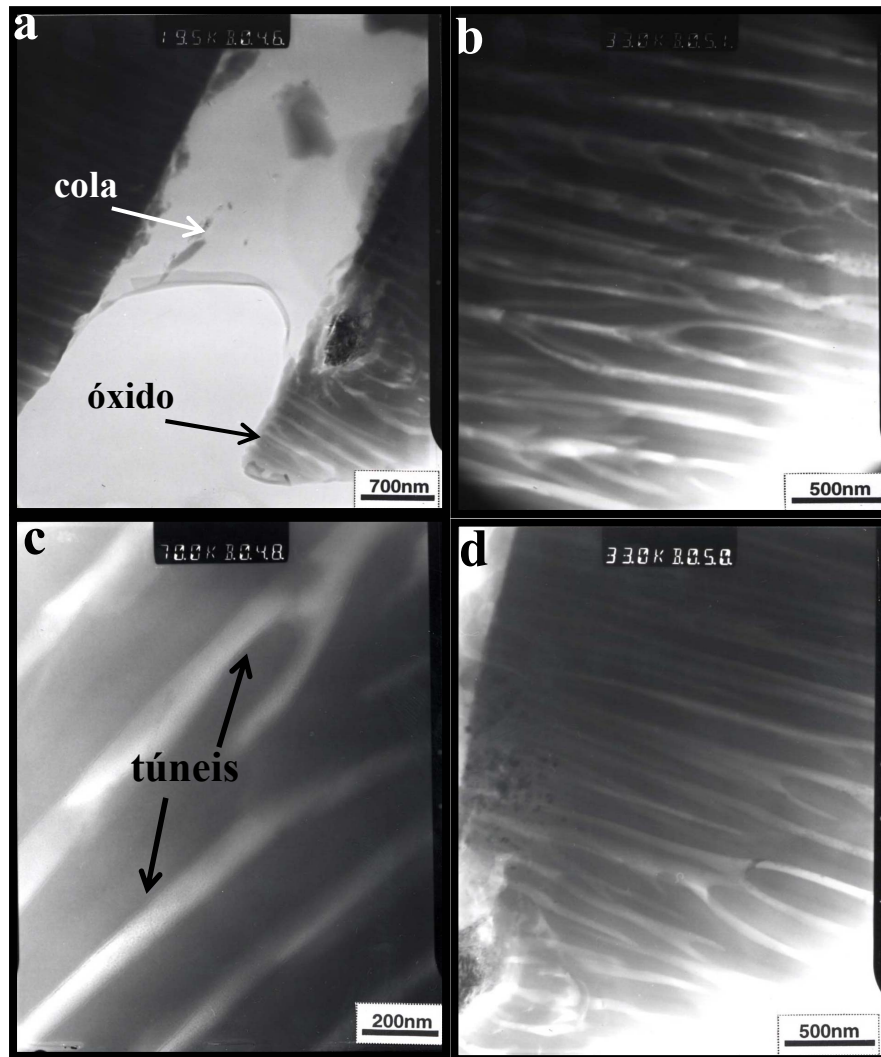


FIGURA 40 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al_2O_3 poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5. a) Vista em seção transversal da amostra e b-d) Micrografia do óxido mostrando os túneis no óxido.

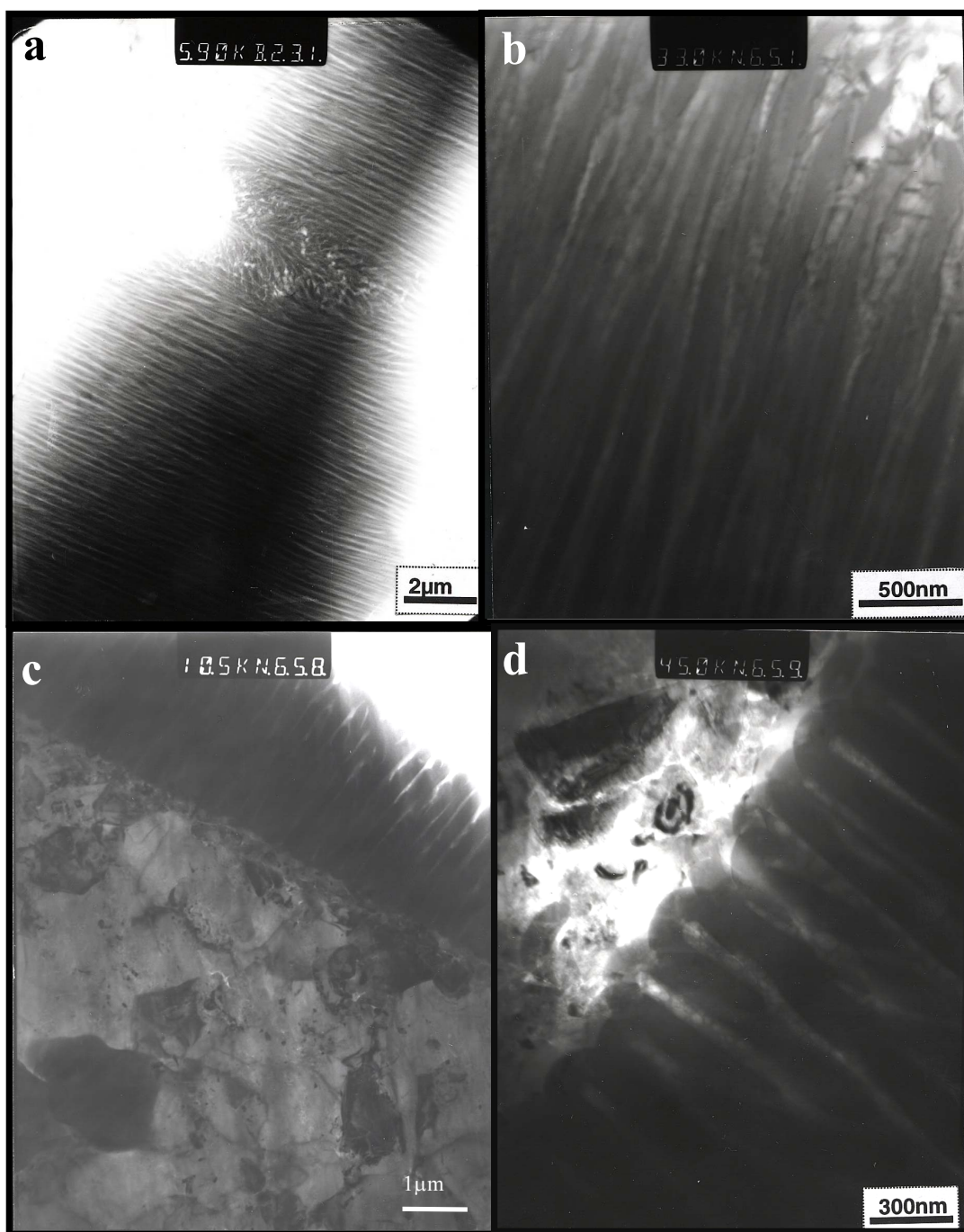


FIGURA 41 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al_2O_3 poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5. a-c) Vista em seção transversal dos túneis no óxido e d) Vista em seção transversal da camada barreira.

Como mostram as Figuras 40d, 41a-c e 42, o crescimento dos túneis ocorrem em toda extensão da espessura do Al_2O_3 formado em *NbO-oxalato*, isto é, os túneis são contínuos de uma interface a outra. Na interface óxido/solução esses túneis são vistos como poros (ver item

4.7 Figuras 29-31, micrografia 1). As medidas do diâmetro interno dos túneis varia de 72 a 108 nm com o aumento da concentração do eletrólito de $7,3 \cdot 10^{-2}$ a $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

A Fig. 42 mostra a modificação da morfologia do óxido causada pelas intrusões cônicas de Al e a formação dos túneis a partir do substrato de alumínio.

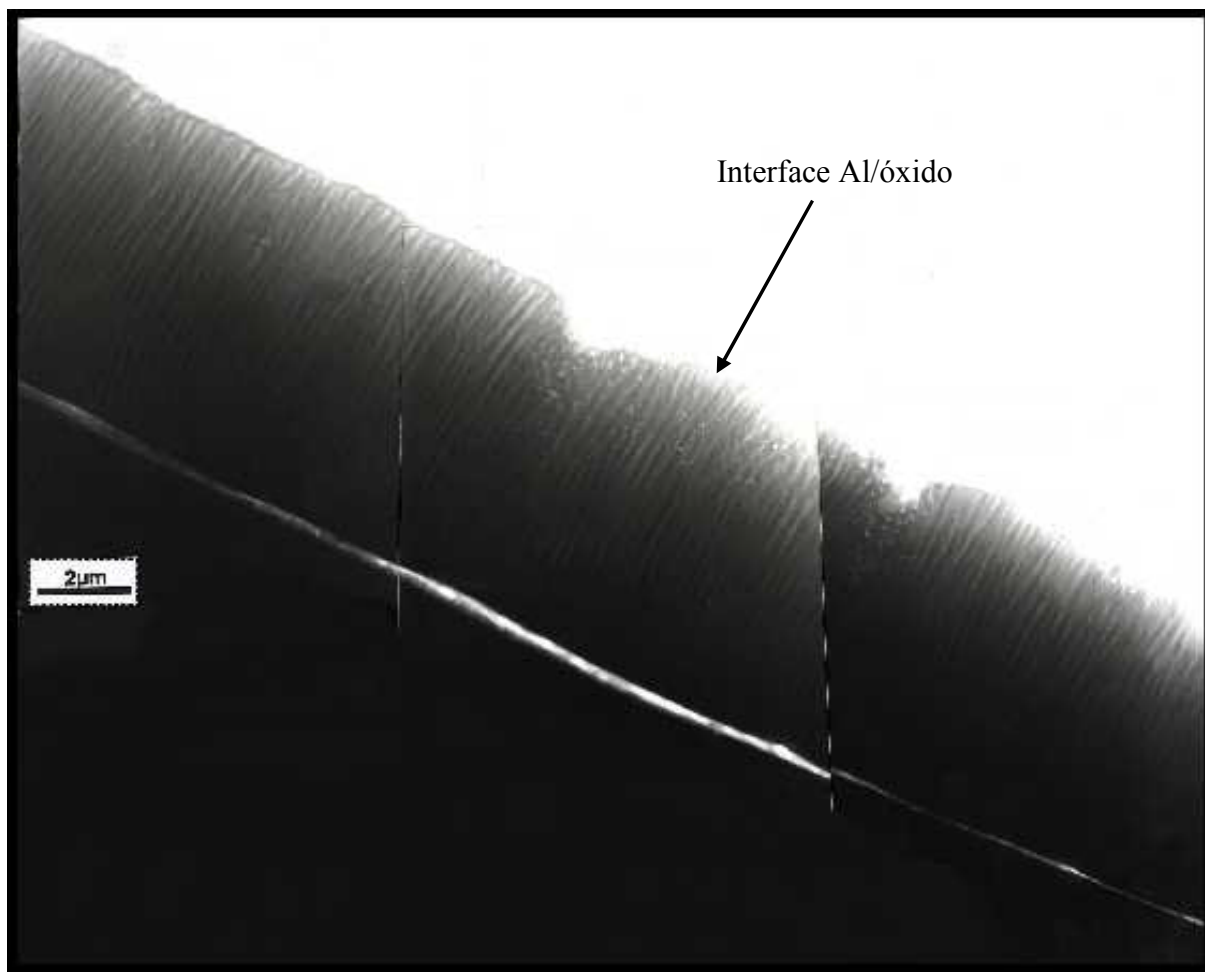


FIGURA 42 – Vista geral do óxido em seção transversal do filme de Al_2O_3 poroso obtido em *NbO-oxalato*, na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5.

4.9.2 Morfologia do Al_2O_3 poroso obtido no eletrólito *NbO-oxalato* nas concentrações $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,4 e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5

A Figuras 43-45 mostram, em seção transversal, as morfologias dos filmes porosos obtidos pela anodização do Al em *NbO-oxalato*, nas concentrações $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,4 (Figuras 43-44) e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5 (Fig. 45).

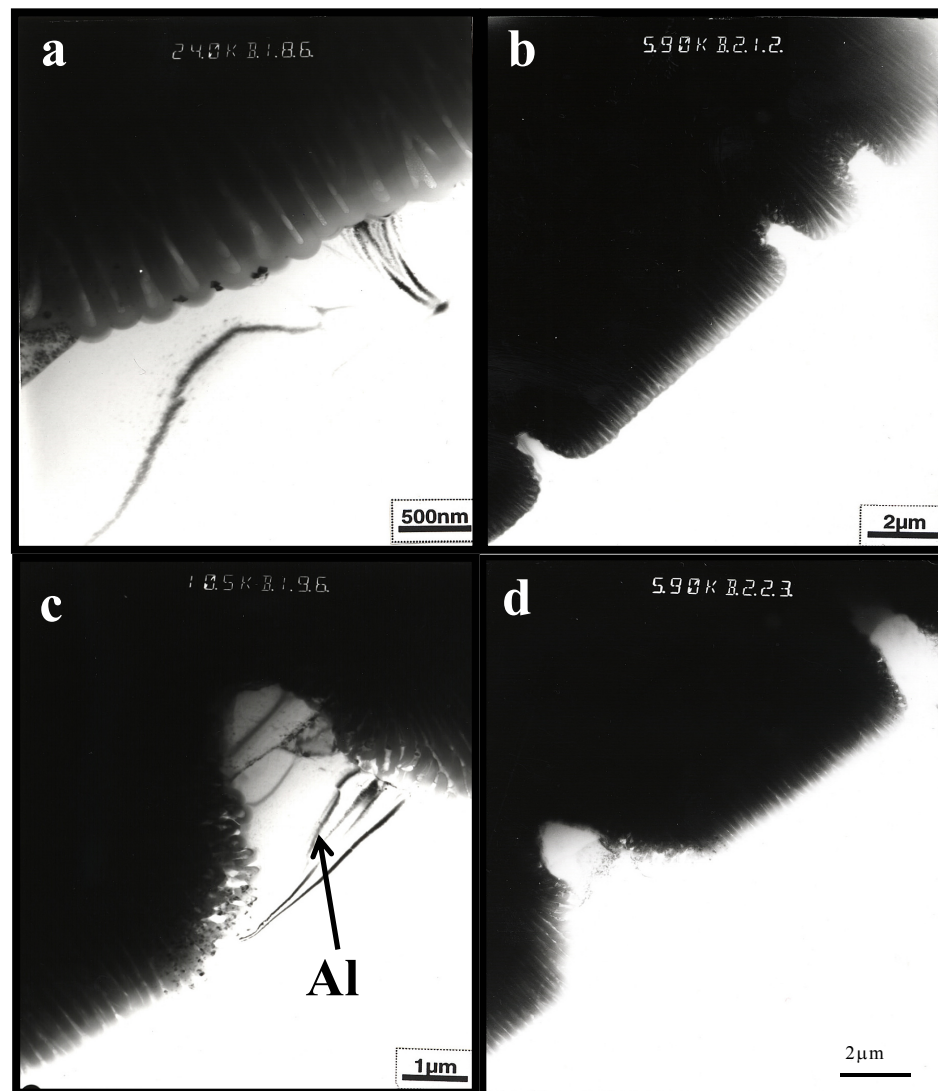


FIGURA 43 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al_2O_3 poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,4. a) Vista em seção transversal da camada barreira e c-d) Vista em seção transversal das intrusões de Al.

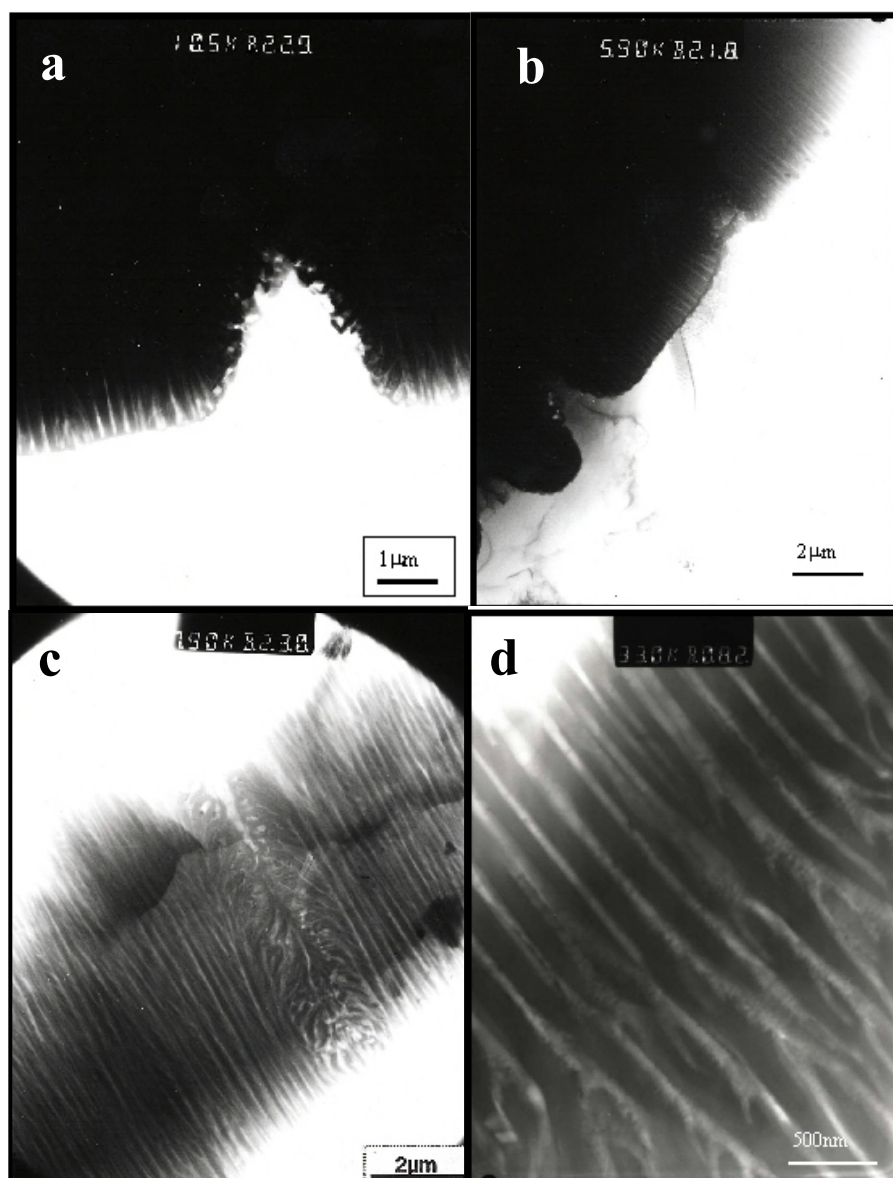


FIGURA 44 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al₂O₃ poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $1,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,4. a-b) Vista em seção transversal das intrusões de Al no óxido e c-d) Vista em seção transversal dos túneis.

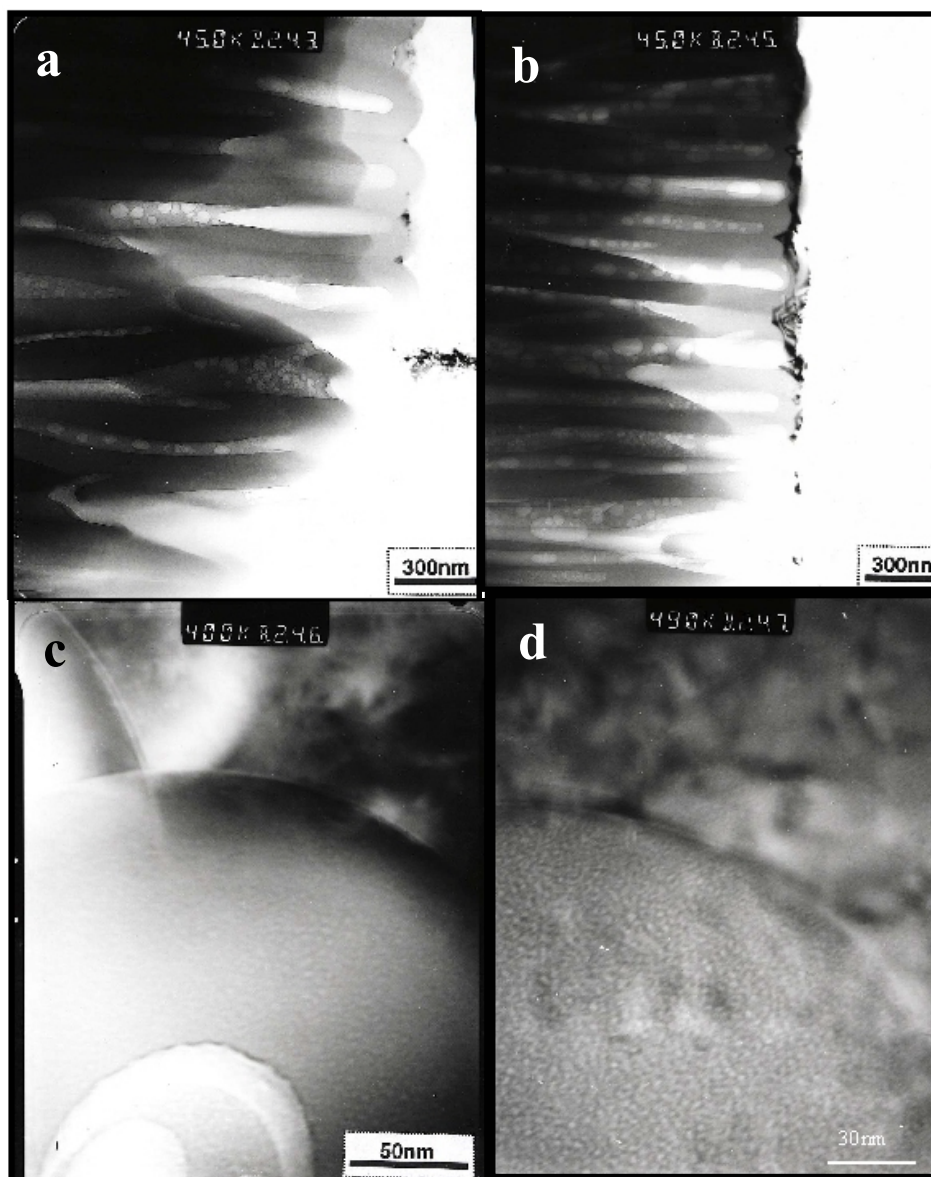


FIGURA 45 – Vista em seção transversal em MET do filme de Al_2O_3 poroso obtido a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,5. a-b) Vista em seção transversal da camada barreira e túneis no óxido e c-d) Vista em seção transversal da camada barreira.

Nas Figuras 43-44 observa-se a formação da camada barreira que cresce a partir do substrato de Al e de intrusões de Al com o formato de cones na interface metal/óxido. Já, a Fig. 44 revela a alteração da forma dos túneis no óxido causada por uma intrusão de Al (Fig. 44c) e o crescimento da camada barreira em torno das intrusões de Al (Fig. 44a-b). Os túneis se ramificam em torno da intrusão e param de crescer, porém, ao lado da ramificação dos túneis no óxido, os mesmos são contínuos e percorrem toda a extensão do óxido.

Já, os óxidos formados na concentração $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de *NbO-oxalato* (Fig. 45) mostram também o crescimento da camada barreira a partir do substrato e dos túneis, os quais crescem a partir da camada barreira (Fig. 45a-b). Nesta mesma figura é possível ver, em grande aumento, a forma hemisférica e a estrutura homogênea de uma célula hexagonal em seção transversal (Fig. 45c).

As Figuras 43-45 mostram que os óxidos obtidos em *NbO-oxalato*, nas concentrações $1,4 \cdot 10^{-1}$ e $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, possuem as mesmas características morfológicas dos óxidos obtidos em *NbO-oxalato* na concentração $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Portanto, o aumento da concentração do eletrólito *NbO-oxalato* não modifica a morfologia do filme formado.

4.9.3 Modelo da morfologia do Al_2O_3 poroso obtido no eletrólito *NbO-oxalato*

Neste item será discutida a formação de intrusões de Al nos filmes de óxido poroso obtidos pela anodização do Al em *NbO-oxalato* em diferentes concentrações. As Figuras 46 e 47 mostram o modelo geral de formação do Al_2O_3 (Fig. 46) e o modelo específico da formação dos cones no Al_2O_3 (Fig. 47). Estudou-se a formação de intrusões cônicas de Al, na interface $\text{Al}|\text{Al}_2\text{O}_3$, pelas técnicas de MEV (vista de topo) e MET (vista em seção transversal).

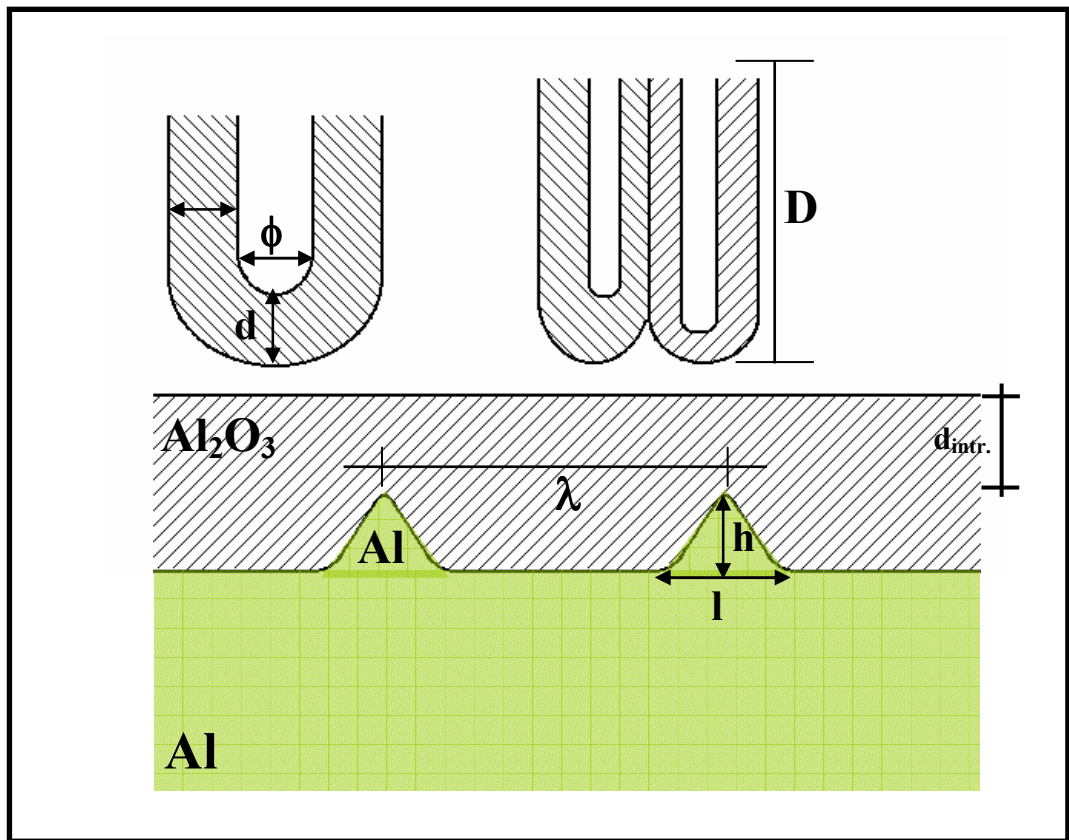


FIGURA 46 – Modelo geral de formação dos filmes de óxido de alumínio poroso obtidos sobre o Al anodizado em *NbO-oxalato* na tensão de 100 V e na densidade de corrente de 20 mA cm⁻².

Na Fig. 46 estão localizados os parâmetros **D**, **d**, **ϕ** , **l**, **h**, **λ** e **$d_{intr.}$** , onde **D** é a espessura da camada porosa de óxido, **d**, a espessura da camada barreira, **ϕ** , o diâmetro interno dos túneis, **λ** , a distância média entre as intrusões de Al, **h**, a altura da intrusão de Al, **l**, a sua largura na base e **$d_{intr.}$** , a espessura média do óxido em que começa a formação das intrusões de Al.

Na Tabela 19 estão compilados os valores de **D**, **d**, **ϕ** , **l**, **h** e **λ** (Fig. 46) medidos a partir das micrografias obtidas da caracterização dos filmes de Al₂O₃ poroso no eletrólito *NbO-oxalato* nas concentrações 7,3·10⁻², 1,4·10⁻¹, 2,0·10⁻¹, 5,0·10⁻¹ mol L⁻¹ e pH 1,5; 1,4; 1,2 e 1,5, respetivamente.

TABELA 19 – Dados medidos a partir das micrografias dos filmes de Al₂O₃ poroso obtidos em *NbO-oxalato* em diferentes concentrações

Concentração <i>NbO-oxalato</i> (mol L ⁻¹)	pH	Espes. da camada porosa de óxido (D / μm)	Espes. da camada barreira (d / nm)	Diâm. interno dos túneis (φ / nm)	Larg. e altura da cones de Al (l e h / μm)	Dist. média entre as intrusões (λ / μm)	Espes. média do óxido até a intr. (d _{intr} / μm)
7,3·10 ⁻²	1,5	7,0	247	72	2,4 e 1,0	12,8	6
1,4·10 ⁻¹	1,4	10,3	145	98	2,6 e 1,9	10,9	8,4
2,0·10 ⁻¹	1,2	11,6	---	---	3,3 e 1,9	16,4	9,7
5,0·10 ⁻¹	1,5	7,7	100	108	2,6 e 3,0	13,8	4,7

Pela Tabela 19 observa-se que, com o aumento da concentração e simultânea diminuição do pH, a espessura total da camada porosa (D) aumenta, no entanto, caso o pH seja mantido constante não se observa um aumento significativo da espessura (só 10%) da camada porosa. Portanto, para o intervalo da condição estudada, a espessura final da camada formada em *NbO-oxalato* é principalmente determinada pelo pH e não pela concentração de *NbO-oxalato*, caso a tensão e o tempo sejam constantes.

Observa-se também, com a diminuição do pH, que a espessura da camada barreira (d) diminui e aumenta o diâmetro interno dos túneis (φ), conforme mostra as Figuras 40, 44 e 45. Portanto, a maior solubilização do óxido pela diminuição do pH permite maiores correntes, pois sendo o controle da corrente por migração através do óxido barreira [17], seu afinamento leva a uma densidade de corrente alta e a uma maior área ativa dos poros. Esta maior densidade de corrente, que também é confirmada por uma maior corrente final de anodização, explica o aumento da espessura da camada porosa do óxido com a diminuição do pH.

Caso apenas a concentração de *NbO-oxalato* seja aumentada, a um pH constante, também se observa uma diminuição da espessura do óxido barreira (d) e aumento do diâmetro interno dos túneis significativos, mas, neste caso, o aumento da espessura total não é tão grande (só 10%). Logo o aumento da concentração de *NbO-oxalato* provoca uma maior solubilização do óxido. No entanto, observa-se que a i_{final} é muito grande (10,5, 12,1 e 23,9 mA.cm⁻² para as concentrações 0,2, 05 e 0,8 mol L⁻¹, respectivamente). Neste caso, ocorre também a solubilização do óxido na interface externa óxido/solução que diminui a espessura total.

Quanto aos parâmetros geométricos dos cones (l e h), observa-se que são aproximadamente constantes, incluindo-se aqui a espessura a partir da qual se inicia a formação dos cones. Logo, existe uma espessura mínima de óxido poroso a partir da qual a interface se torna instável com a formação das intrusões de Al.

A explicação para isto estaria no acúmulo de tensões mecânicas pela variação de volume que acompanha a oxidação. As intrusões de Al permitem aliviar estas tensões e a deformação elástica associada. Diminui-se assim, pela instabilização e rugosidade da interface, a energia elástica de deformação ao crescimento do óxido.

Molina, Oliveira, Atz e Dick [55-56] mostraram, através dos estudos realizados neste trabalho, que o mecanismo de formação de intrusões de Al nos óxidos formados em *NbO-oxalato* ocorrem devido ao volume do Al_2O_3 causar tensões de compressão no óxido e de tração na região do substrato metálico (Al), conforme mostra a Fig. 47. Portanto, como o módulo de elasticidade, E, do Al é cinco vezes menor do que o módulo de elasticidade da alumina, as intrusões de Al possibilitam o relaxamento das tensões compressivas introduzindo os cones de Al no óxido. Conseqüentemente, há uma redução da energia elástica contida no óxido.

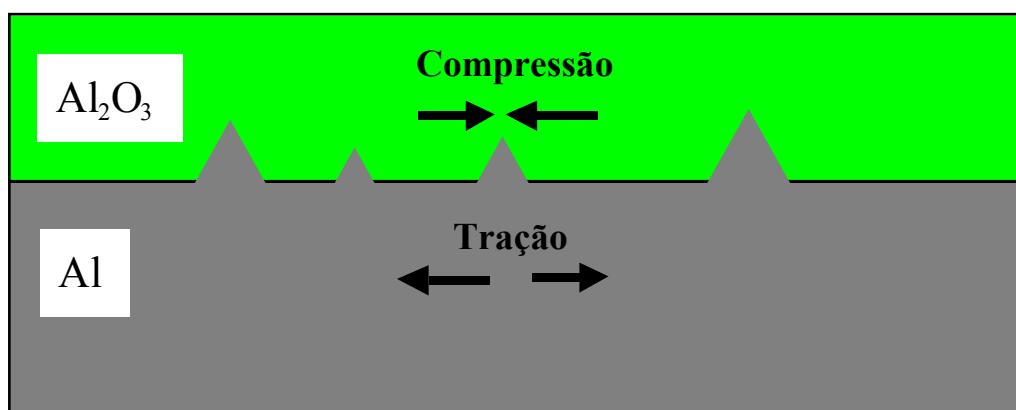


FIGURA 47 – Modelo específico obtido a partir da Fig. 46 da formação de intrusões de Al nos filmes de Al_2O_3 a partir da anodização do Al em *NbO-oxalato* [57].

A Fig. 48A-D mostra os defeitos causados na interface $Al|Al_2O_3$ pelas intrusões de Al no óxido. Na Fig. 48E-F observa-se a formação de células com forma hexagonal de menor tamanho do que as suas vizinhas. Uma hipótese para isso ocorrer é, que as células vizinhas crescem mais rapidamente devida a tensão no Al e a forma cônica das intrusões ou, ainda, devido ao contato destas com o Al com baixa tensão de estresse (relaxação).

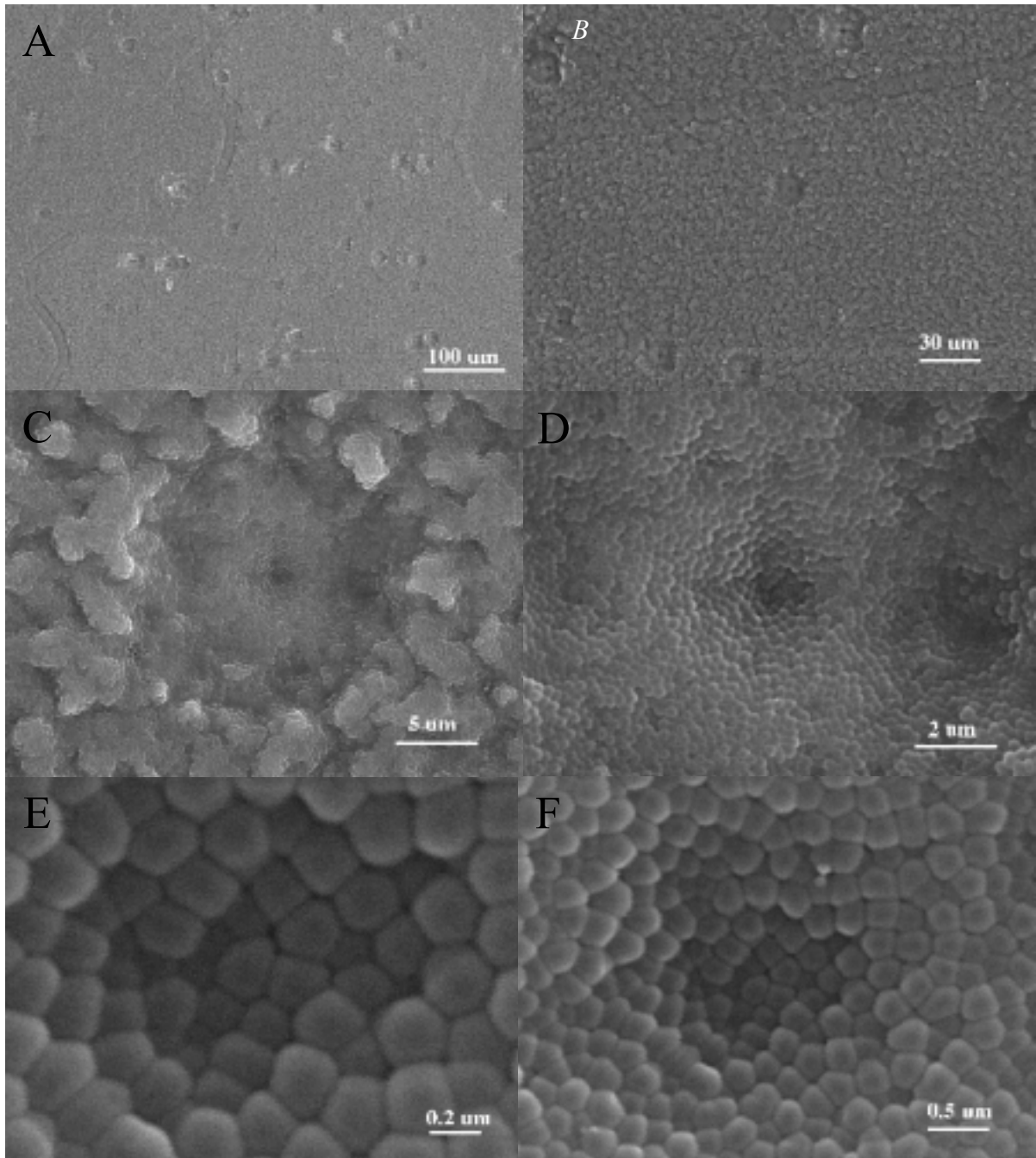


Figura 48 – Vista de topo em MEV dos defeitos causados na interface Al/óxido pelas intrusões de Al no óxido obtido em *NbO-oxalato*, na concentração $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 1,2 e na tensão de 100 V. A-F) Vista de topo da interface Al/óxido para o aumento de 100 a 0,2 μm .

4.10 Análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

As análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizadas nos filmes de óxido barreira. Esses filmes foram obtidos a partir da anodização de amostras de Al nos eletrólitos *NbO-oxalato*, *cromato*, *borato* e *molibdato*, na concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e nos pH 4,6, 9,4, 7,4 e 7,2, respectivamente. O tempo de anodização foi de 1:30 h, na tensão de 100 V e na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} .

Nas medidas de EIS dos filmes de óxido empregou-se a solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , sem O_2 . A faixa de frequência foi de 3 mHz a 64 kHz, sendo o eletrodo de referência o Hg/Hg₂SO₄.

As medidas de EIS das amostras anodizadas foram realizadas inicialmente no potencial de corrosão (E_{corr}) ou potencial de circuito aberto (PCA). A partir destas medidas, variou-se o potencial, catodicamente e anodicamente, em relação ao PCA. Os experimentos foram realizados com a mesma amostra, começando em potenciais negativos em relação ao PCA e passando a potenciais positivos. Os gráficos de impedância, Nyquist e Bode obtidos para os diferentes filmes estão mostrados nas Figuras 49-52, seguir. Nestas figuras o potencial de circuito aberto (PCA) está escrito como OCP (Open Circuit Potential).

O PCA medido em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com relação a Hg/Hg₂SO₄ foi de -792 mV , -690 mV , -620 mV e -572 mV para os óxidos obtidos em *cromato* (pH 9,4), *NbO-oxalato* (pH 4,6), *molibdato* (pH 7,2) e *borato* (pH 7,4), respectivamente. Esta ordem de potenciais de corrosão concorda com a resistência à corrosão em medidas potenciostáticas em NaCl (ver item 4.4.1, Tab. 12). Portanto, os eletrólitos que produzem amostras com maior tempo necessário para o início da nucleação da corrosão por pites ($t=30 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$) são também aqueles que produzem amostras com PCA mais alto em K_2SO_4 . Filmes mais resistentes têm, portanto, PCA mais alto.

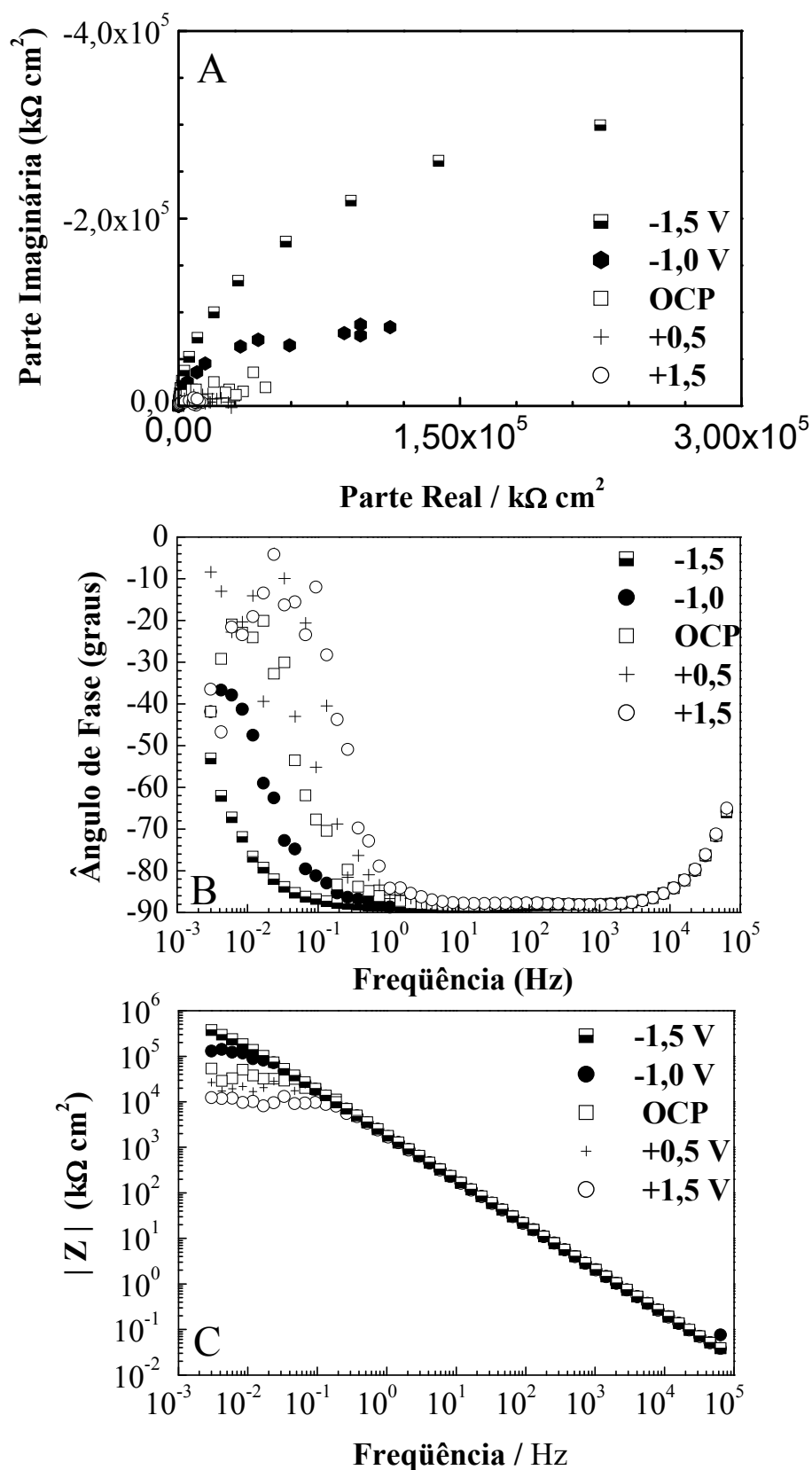


FIGURA 49 – Gráficos de impedância dos filmes de Al_2O_3 obtidos a partir do Al anodizado em *NbO-oxalato*, na concentração $0,2\text{ mol L}^{-1}$ e em pH 4,6. Medidas realizadas na solução de K_2SO_4 , $0,2\text{ mol L}^{-1}$, sem O_2 . a) Nyquist, e b-c) Bode.

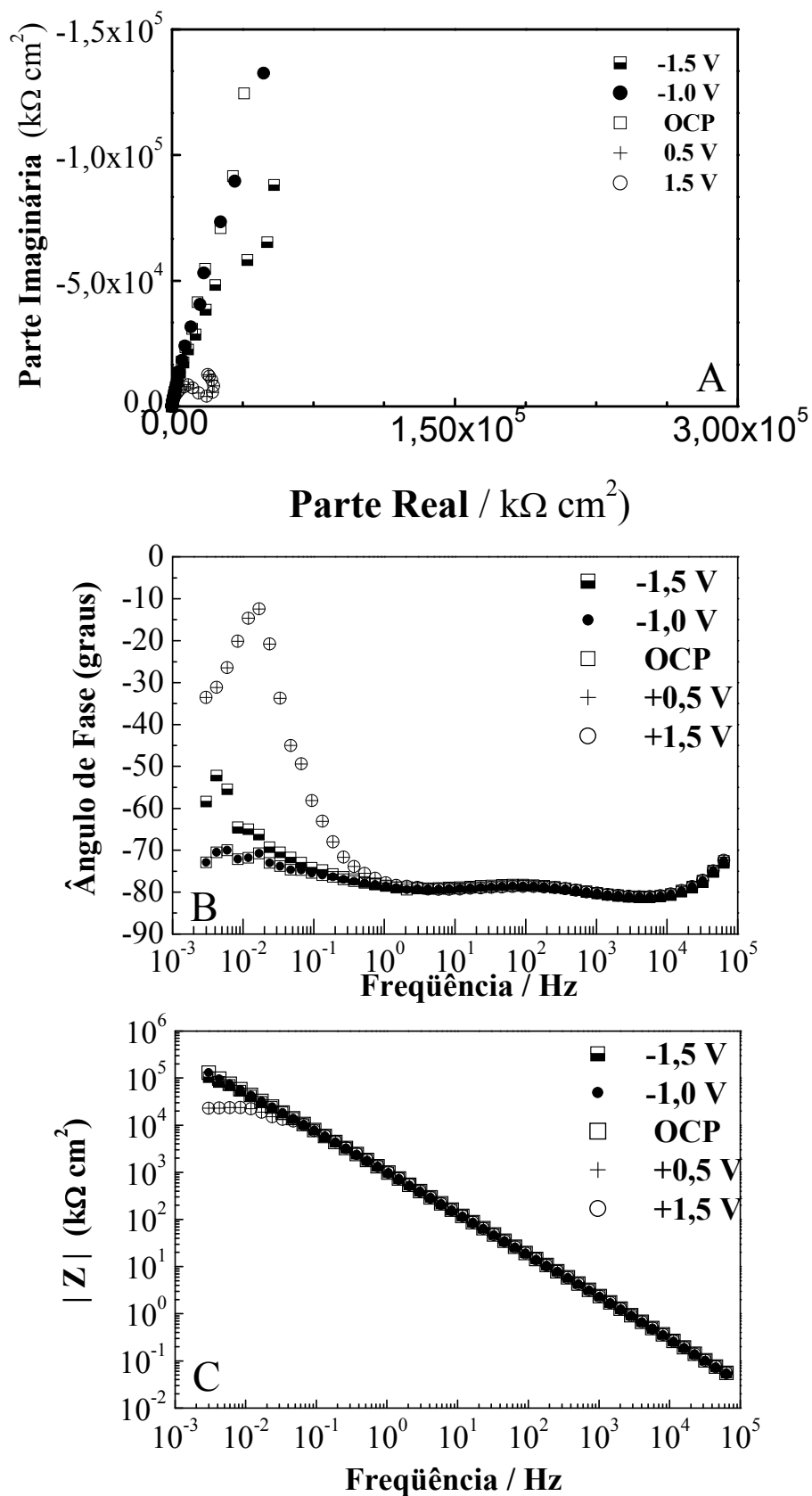


FIGURA 50 – Gráficos de impedância dos filmes de Al_2O_3 obtidos a partir do Al anodizado em *chromato*, na concentração $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 9,4. Medidas realizadas na solução de K_2SO_4 , $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sem O_2 . a) Nyquist, e b-c) Bode.

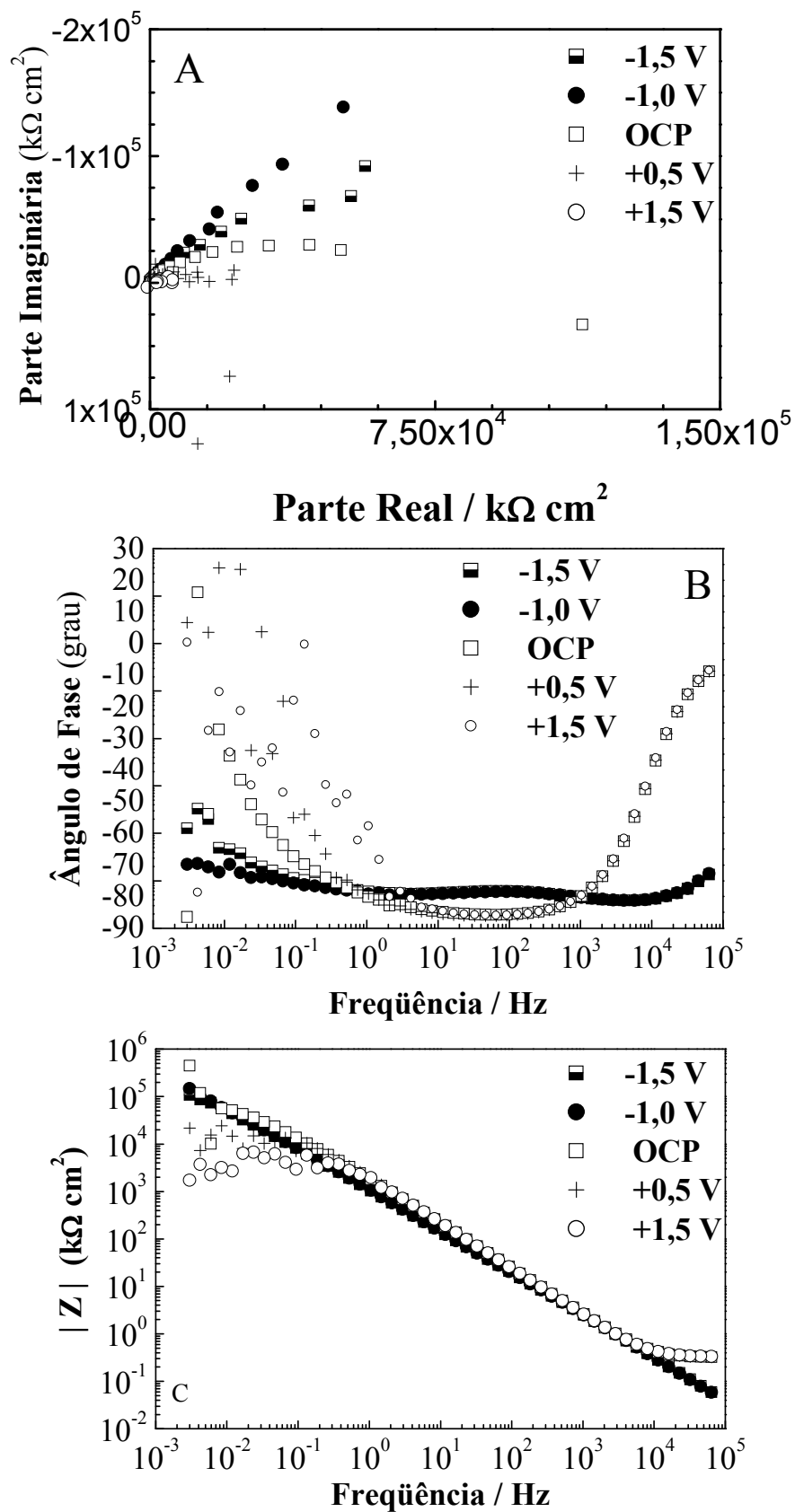


FIGURA 51 – Gráficos de impedância dos filmes de Al_2O_3 obtidos a partir do Al anodizado em borato em pH 7,4. Medidas realizadas na solução de K_2SO_4 , $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sem O_2 . a) Nyquist, e b-c) Bode.

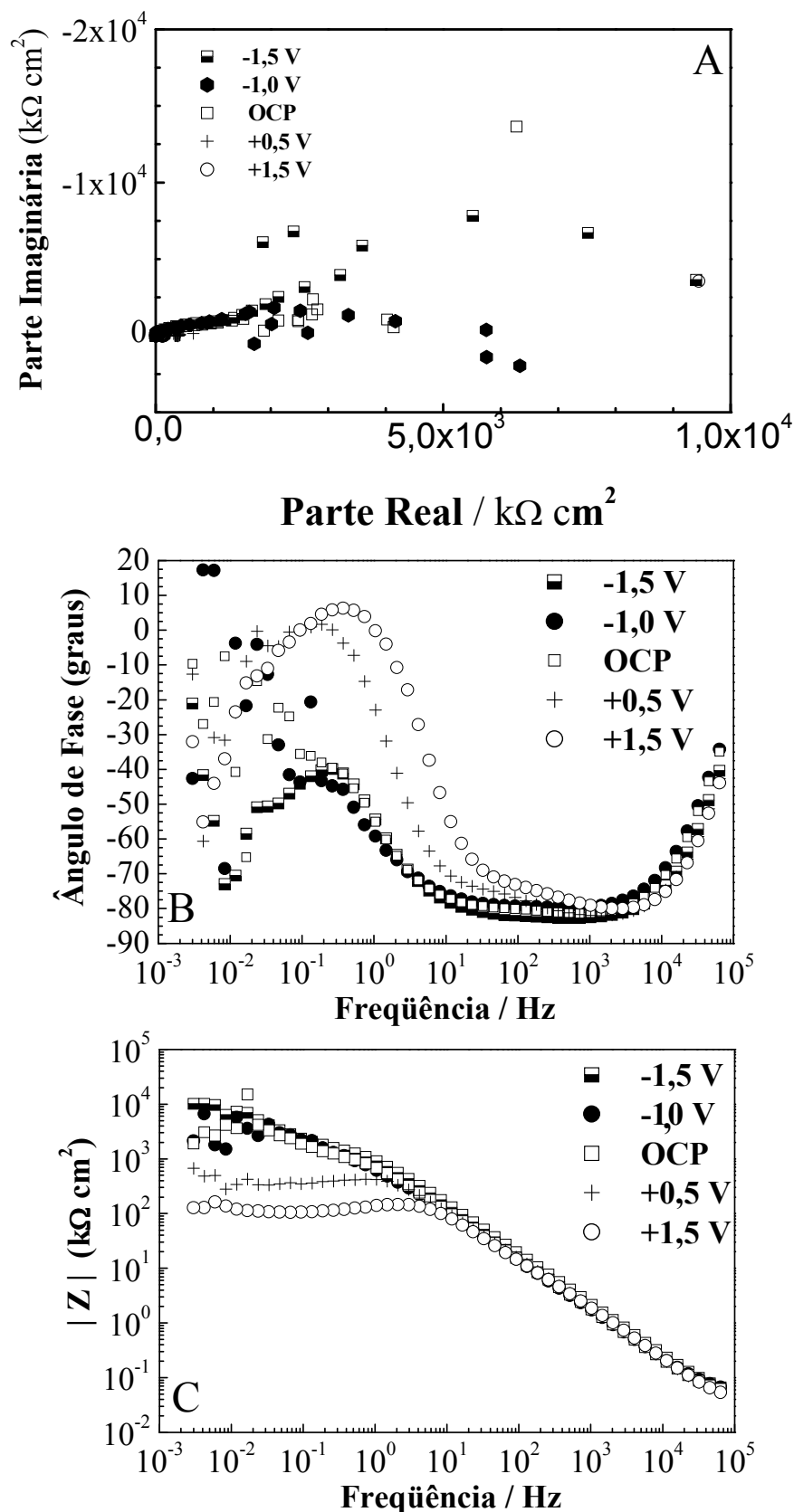


FIGURA 52 – Gráficos de impedância dos filmes de Al_2O_3 obtidos a partir do Al anodizado em *Molibdato*, na concentração $0,2\text{ mol L}^{-1}$ e pH 7,2. Medidas realizadas na solução de K_2SO_4 , $0,2\text{ mol L}^{-1}$, sem O_2 . a) Nyquist, e b-c) Bode.

A Fig. 53 mostra o modelo de circuito equivalente empregado para simular os resultados de impedância, onde R_{Ω} é a resistência do eletrólito, C_b e R_b são a capacitância e a resistência do filme barreira, respectivamente.

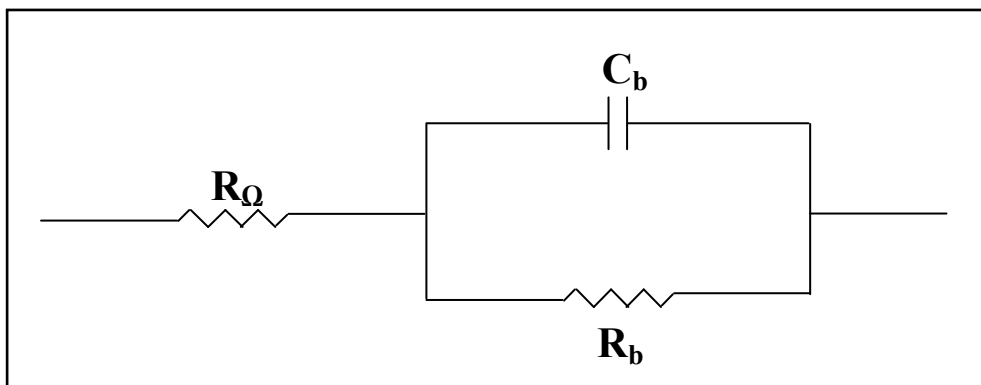


FIGURA 53 – Modelo de circuito equivalente empregado para simular os resultados de impedância [74].

O modelo de circuito equivalente (Fig. 53) foi empregado na simulação feita através do programa BOUCAMP das medidas de impedância mostradas pelos gráficos das Figuras 49 a 52. Obtiveram-se, a partir dessas medidas, os valores de resistência (R_{Ω} e R_b), de capacitância (C_b) e ângulo de inclinação (α_b), sendo a R_{Ω} , a resistência ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o capilar de Luggin, R_b , a resistência do óxido na interface eletrodo/solução, C_b , a capacitância do óxido e, por último, o α_b sendo o ângulo de inclinação do gráfico de Bode, referente aos eixos ângulo de fase vs. frequência.

Os ruídos medidos nos testes de EIS dos óxidos barreiras em baixas frequências ($< 10^{-1}$ Hz) mostrados pelas Fig. 49 a 52 foram desprezados na simulação das medidas de impedância feitas pelo programa BOUCAMP.

Nas Tabelas 20 e 21 estão relacionados os valores obtidos das medidas de EIS para as amostras anodizadas.

TABELA 20 – Valores de impedância das amostras de óxidos barreira medidos em potenciais catódicos em relação ao potencial de circuito aberto

-1,5 V	R_{Ω}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b^2 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	C_b^2 (F/cm^2)	α_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	46	73	$1,92 \cdot 10^{-7}$	0,89
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	71,9	1,46	$1,16 \cdot 10^{-7}$	1
<i>Borato</i> (pH 7,4)	282,5	38	$1,09 \cdot 10^{-7}$	0,93
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	46	573	$0,90 \cdot 10^{-7}$	0,98
-1 V	R_{Ω}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b^2 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	C_b^2 (F/cm^2)	α_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	46,6	139	$1,97 \cdot 10^{-7}$	0,89
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	77,5	1,48	$2,23 \cdot 10^{-7}$	0,91
<i>Borato</i> (pH 7,4)	358,1	63	$1,11 \cdot 10^{-7}$	0,93
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	19	142	$0,91 \cdot 10^{-7}$	0,98

TABELA 21 – Valores de impedância das amostras de óxidos barreira medidos no potencial de circuito aberto e em potenciais anódicos

PCA	R_{Ω}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b^2 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	C_b^2 (F/cm^2)	α_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4) - 792 mV	46,2	10,8	$1,97 \cdot 10^{-7}$	0,89
<i>Molibdato</i> (pH 7,2) - 620 mV	68,5	1,75	$2,01 \cdot 10^{-7}$	0,92
<i>Borato</i> (pH 7,4) - 572 mV	350,1	47,4	$0,99 \cdot 10^{-7}$	0,94
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6) - 690 mV	18,8	36,1	$0,91 \cdot 10^{-7}$	0,98
0,5 V	R_{Ω}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b^2 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	C_b^2 (F/cm^2)	α_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	41,1	14,2	$1,63 \cdot 10^{-7}$	0,91
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	52,9	0,56	$1,62 \cdot 10^{-7}$	0,94
<i>Borato</i> (pH 7,4)	347	10,9	$0,88 \cdot 10^{-7}$	0,96
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	18,6	19,2	$0,9 \cdot 10^{-7}$	0,99
1,5 V	R_{Ω}^2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b^2 ($M\Omega \text{ cm}^2$)	C_b^2 (F/cm^2)	α_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	40,2	3,67	$1,53 \cdot 10^{-7}$	0,92
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	52,8	0,11	$1,59 \cdot 10^{-7}$	0,94
<i>Borato</i> (pH 7,4)	351	4,18	$0,80 \cdot 10^{-7}$	0,97
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	18,5	9,6	$0,88 \cdot 10^{-7}$	0,99

Através dos valores mostrados nas Tabelas 20 e 21, observam-se que os filmes formados nos diferentes eletrólitos apresentam no PCA apenas uma constante de tempo, relativa às propriedades do filme barreira (R_b e C_b em paralelo).

O filme formado em *molibdato* (Fig. 52) tende, já no PCA, a apresentar dispersão de valores em baixas frequências, pode indicar a instabilidade do filme. Em potenciais positivos (+0,5V e +1,5V) a impedância do filme cai cerca de duas ordens de grandeza em baixas frequências, possivelmente pelo rompimento do filme e também pelo desprendimento de O₂ possível para E > 787 mV.

O ângulo de inclinação (α_b) apresenta um valor aproximadamente constante para cada tipo de óxido independente do potencial aplicado (Tab. 22) indicando que o seu valor não é um artifício de medida ou de simulação por um circuito de Randles inadequado.

TABELA 22 – Valores do ângulo de inclinação (α_b) para diferentes potenciais

Óxido	α_b	α_b	α_b	α_b	α_b	α_b
	(- 1,5 V)	(- 1,0 V)	(PCA)	(0,5 V)	(1,5 V)	(média)
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	0,89	0,89	0,89	0,91	0,92	0,90
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	-	0,91	0,92	0,94	0,94	0,93
<i>Borato</i> (pH 7,4)	0,93	0,93	0,94	0,96	0,97	0,95
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	0,98

Para valores de $\alpha=1$ temos um comportamento dielétrico perfeito. Para valores de α inferiores a 1,0 têm sido atribuídos a uma constante dielétrica variável ao longo da espessura devido a variações estequiométricas do óxido nesta direção. A causa para estas variações de composição na direção de crescimento pode ser tanto à maior oferta de ânions na superfície em contato com o eletrólito, como a uma migração de ânions incorporados no óxido com uma velocidade distinta do ânion oxigênio. As medidas de RBS dos óxidos obtidos em *NbO-oxalato*, *cromato* e *molibdato* confirmam que as espécies incorporadas nestes eletrólitos estão na região externa, aproximadamente 20 nm da superfície. A diferente incorporação depende do tipo de ânion. A valência, raio iônico e capacidade de adsorção dos ânions sobre o óxido em crescimento determinariam a capacidade de incorporação de cada ânion.

Observa-se que o eletrólito *NbO-oxalato* produz óxidos com α próximo a um. Medidas de RBS (Tab. 14) confirmam que o Nb é incorporado com apenas 0,3 % (Nb/Al), portanto, em menor concentração do que a concentração medida para o *cromato* e para o *molibdato* (cerca de 1%). Esta menor incorporação explicaria o comportamento dielétrico mais ideal de óxidos crescidos em *NbO-oxalato*.

O motivo para menor incorporação de Nb e resultante valor de $\alpha \cong 1$ é o fato do NbO^{3+} ser um cátion, o qual, para se incorporar como ânion, migrando na direção de potenciais mais positivos, levaria parte ou mesmo todos os três oxalatos do oxalato de niobila ($\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3^{3-}$). Deve-se, no entanto, ainda observar que maiores valores médios de α são medidos em eletrólitos mais ácidos. Eventualmente, uma menor disponibilidade de OH^{1-} no eletrólito acarretaria uma menor incorporação de OH^{1-} e menores variações no valor da constante dielétrica (ϵ) ao longo da espessura do óxido e portanto, do α .

A representação do circuito de Randles com apenas uma constante de tempo, devido à presença de óxido barreira, é aplicável em PCA. Para potenciais muito negativos e principalmente para potenciais muito positivos, o valor da impedância cai, seja pelo desprendimento de hidrogênio a $E \leq -413$ mV e constante adicional de tempo, seja pelo desprendimento de oxigênio a $E \geq -787$ mV.

Comparando-se as capacitâncias (C_b) medidas em $E = \text{PCA}$ com os valores obtidos para óxidos crescidos nos diferentes eletrólitos, observamos que capacitâncias menores ($\approx 10^{-7}$ F/cm²) são apresentadas para *NbO-oxalato* e *borato* e valores cerca de duas vezes maiores ($2 \cdot 10^{-7}$ F/cm²) são calculados para o *molibdato* e *cromato*.

Uma possível explicação para estes valores seria a maior espessura dos óxidos crescidos em *NbO-oxalato* e em *borato* que, conforme a equação 8 abaixo, deveriam apresentar o dobro da espessura dos óxidos crescidos em *molibdato* e em *cromato*. Estes valores não são confirmados por medidas de RBS.

$$C/A = \epsilon \cdot \epsilon_0 / d \quad (12)$$

Onde,

C = capacitância específica do óxido

ϵ = constante dielétrica relativa do óxido

ϵ_0 = constante dielétrica do vácuo

d = espessura da camada de óxido

A = área da amostra

Usualmente na literatura, a equação 8 é usada para calcular a espessura da camada do óxido, admitindo-se um valor constante de ϵ . Ao contrário do que é apresentado usualmente na literatura, empregou-se os valores de espessura dos óxidos medidos em RBS para calcular os valores específicos de ϵ , pois como demonstrado no item 4.6 (Tab. 14) anterior, a composição do óxido depende do eletrólito em que é crescido o óxido e uma variação em “ ϵ ” é esperada, conforme mostra a Tab. 23. Calculou-se assim os seguintes valores de ϵ (Tab. 23) a partir da equação 11.

TABELA 23 – Valores da constante dielétrica relativa do óxido barreira (ϵ_b) para o potencial de circuito aberto

Óxido	d* (nm)	C _b (F/cm ²)	ϵ_b
<i>Cromato</i> (pH 9,4)	112,0	1,97 10 ⁻⁷	24,9
<i>Molibdato</i> (pH 7,2)	124,6	2,01 10 ⁻⁷	28,3
<i>Borato</i> (pH 7,4)	141,9	0,99 10 ⁻⁷	15,9
<i>NbO-oxalato</i> (pH 4,6)	103,9	0,91 10 ⁻⁷	10,7

* medidas de espessura obtidas por RBS.

Maiores valores de ϵ_b são interpretados como uma maior polarização do óxido sujeito a uma diferença de potencial. Observam-se que óxidos crescidos em *molibdato* e em *cromato* apresentam essa característica. Observa-se que a variação de C, de um eletrólito de formação para outro, não é acompanhada por variação inversa na mesma proporção de R. Segundo as equações:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (13)$$

\mathbf{j} = densidade de corrente
 σ = condutividade
 \mathbf{E} = campo elétrico

$$j = I/A = \sigma U/d \quad (14)$$

Com $R = U/I$

$$R A = d / \sigma \quad (15)$$

R= resistência

$$C/A = \epsilon \epsilon_0 / d \quad (16)$$

Admitindo-se uma mesma condutividade (σ) e constante dielétrica (ϵ) teríamos uma relação recíproca da alumina entre a resistências e capacitâncias específicas do tipo:

$$(R \cdot A) (C/A) = \epsilon \epsilon_0 / \sigma \quad (= \text{constante}) \quad (17)$$

O não cumprimento por “R A” e “C / A” desta relação implica em não serem necessariamente ϵ e σ constantes para alumina formada em diferentes eletrólitos.

Óxidos formados em *NbO-oxalato* e *borato* apresentam valores elevados de resistência de aproximadamente $40 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ (PCA). O valor elevado da resistência medida para o *NbO-oxalato* explica a sua boa resistência a corrosão por pites (itens 4.4.1) e demonstra ter o filme pouco defeitos (ver Fig. 20D) e/ou menor presença de vacâncias catiônicas causada pela incorporação de OH^{1-} (Fig. 54) ou de outras espécies. Os filmes de óxido obtidos em *NbO-oxalato* e *borato* apresentam também um comportamento dielétrico mais perto do ideal ($\alpha_b = 1$). Logo, a baixa incorporação de ânions que podem substituir o O^{2-} pode também explicar a menor condutividade destes filmes.

A Fig. 54 mostra um modelo de óxido de alumínio modificado pela presença de uma vacância do cátion Al^{3+} pela introdução de ânions OH^{1-} na estrutura do óxido.

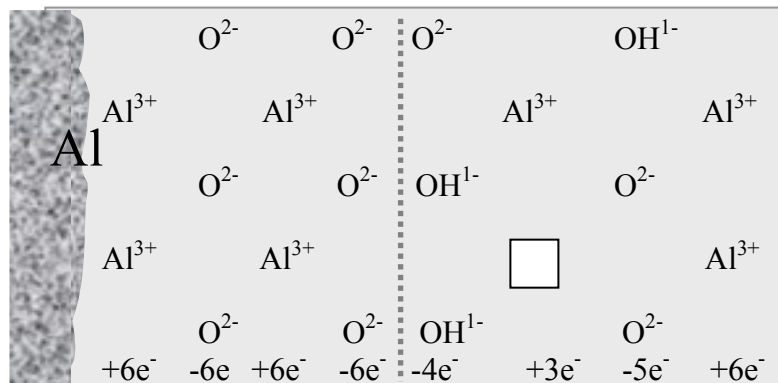


FIGURA 54 – Modelo do Al_2O_3 mostrando a incorporação de OH^{1-} e formação de vacância no óxido no lugar do cátion Al^{3+} .

5 Conclusões

Crescimento do óxido na anodização

Filme de óxido de alumínio barreira:

- A densidade de corrente decresce bruscamente para todos eletrólitos de anodização, com exceção do *NbO-oxalato*. Esta menor eficiência da densidade de corrente na anodização com *NbO-oxalato* indica, que a solubilização do Al_2O_3 neste eletrólito é mais rápida do que nos outros.

- Os maiores valores de densidade de corrente final estacionária (i_{final}) e o tempo necessário para tensão atingir 100V ($t_{100\text{V}}$) são explicados pela solubilização ou corrente de dissolução do óxido durante a anodização. Esta mais rápida dissolução do óxido (i_{dis}) é produto da agressividade do ânion do eletrólito, mais baixo pH e maior concentração deste ânion.

Filme de óxido de alumínio poroso:

- Os valores calculados para carga de dissolução (q_{dis}) mostram que o aumento da concentração do eletrólito *NbO-oxalato*, empregado na anodização das amostras de Al, aumenta a densidade de corrente de dissolução (i_{dis}) e, conseqüentemente, mais Al_2O_3 é formado, o que pode ser comprovado pelo aumento da carga total (q_{total}) e carga de anodização (q_{anod}).

- As espessuras equivalente total ($d_{\text{eq total}}$), calculadas para as amostras anodizadas em *NbO-oxalato*, estão de acordo com as espessuras medidas por microscopia eletrônica de varredura. Isto comprova que toda a carga foi empregada para formação do óxido e, não no desprendimento de O_2 (oxidação da água) ou em outro processo oxidativo sobre o óxido.

- A menor densidade de corrente final estacionária (i_{final}) observada em *ácido crômico* do que em *NbO-oxalato* é explicada por uma menor dissolução química do óxido produzido

em *ácido crômico*. Como consequência disso, o filme de óxido formado em *ácido crômico* é menos espesso do que aquele formado em *NbO-oxalato*.

- A ocorrência de centelhamento é maior em óxidos crescidos em *ácido crômico* levando, possivelmente, a mudanças na estrutura do óxido formado [65].

Resistência à corrosão

- Através dos testes de corrosão verificaram-se que os filmes de óxido barreira expostos aos meios contendo íons Cl^{1-} e íons SO_4^{2-} apresentam menores valores de densidade de corrente anódica do que os óxidos tratados somente com íons Cl^{1-} .

- Os óxidos obtidos nos eletrólitos *NbO-oxalato* e *cromato* apresentam uma maior resistência à corrosão localizada do que os óxidos obtidos em *borato* e *molibdato*. Isto indica que os filmes formados em *NbO-oxalato* são uma alternativa viável para substituir os eletrólitos poluentes a base de *cromato*.

- Observou-se que nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato* houve possíveis reparos do filme passivo. Isto foi verificado pela formação de pites instáveis e queda significativa da densidade de corrente anódica, depois da formação dos pites.

Sítios catódicos

- Os filmes de óxido barreira crescidos a 100 V em *cromato* contém mais defeitos do que os óxidos crescidos em *NbO-oxalato*, *molibdato* e em *borato*. Os defeitos detectados pela deposição de cobre nos óxidos obtidos nos diferentes eletrólitos podem ser considerados como sítios catódicos [49].

Incorporação de íons nos filmes de óxido analisados por RBS

- O molibdênio e o nióbio foram incorporados na parte externa dos filmes de óxido barreira formados nos eletrólitos *molibdato* e *NbO-oxalato*.

- A proporção dos cátions Mo:Al encontrada no óxido é de 1 a 2%, enquanto a de Nb:Al foi significativamente menor (0,2 a 0,4%).

- Em ambos os eletrólitos, a razão cátion:Al não depende muito da concentração do eletrólito de anodização. A medida da concentração de Cr em filmes anódicos de Al tratados com cromato é de aproximadamente 1% [71]. Portanto, concentrações relativamente baixas (10^{-2} M) são suficientes para causar uma incorporação de cátions de ca. 0,3 a 1,2%, resultando em melhor resistência à corrosão.

Caracterização dos filmes de óxido analisados por MEV

- Os óxidos formados em *NbO-oxalato* apresentam formação de intrusões de Al na interface Al/óxido.
- Os óxidos formados em *ácido crômico* apresentam, na interface Al/óxido, um crescimento desordenado de células com o formato hexagonal, tipo “couve flor”. A formação destas células ocorre nos óxidos formados em *NbO-oxalato* e em *ácido crômico*.

Tensão de anodização:

- O diâmetro de poros medido na interface óxido/solução aumenta com o aumento da tensão de anodização. O diâmetro de poros dos óxidos formados no eletrólito *ácido crômico* é maior do que o obtido em *NbO-oxalato*.
- O aumento da tensão também causa um aumento no diâmetro das células hexagonais e uma diminuição na densidade de células em ambos eletrólitos empregados.
- O aumento da tensão de 40 V para 100 V aumentou as espessuras dos óxidos em ambos eletrólitos.

pH do eletrólito:

- Nos filmes de óxido obtidos em *ácido crômico*, o diâmetro das células aumenta e sua densidade permanece na mesma ordem de grandeza. Já, o diâmetro dos poros diminui com o aumento do pH e a densidade de poros aumenta, conseqüentemente.

- Nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato* o diâmetro de células e de poros aumenta com o aumento do pH, sendo que a densidade de poros e de células diminuiu como consequência do aumento do diâmetro.
- Há uma grande influência do aumento de pH no aumento de intrusões de Al nos óxido obtidos em *NbO-oxalato*.
- O aumento do pH dos eletrólitos *NbO-oxalato* e *ácido crômico* diminui as espessuras dos mesmos.

Concentração do eletrólito:

- Ao aumentar-se a concentração de ambos os eletrólitos, observa-se um aumento da densidade de poros e o seu diâmetro diminui conseqüentemente.
- O aumento da concentração de ambos os eletrólitos *NbO-oxalato* e *ácido crômico* aumentou a densidade de células, mas diminuiu o diâmetro das mesmas.
- As espessuras dos filmes aumentam com o aumento da concentração de ambos eletrólitos.
- As intrusões de Al nos óxidos mostraram um grande aumento com o aumento deste parâmetro.
- Portanto, a tensão, o pH e a concentração, assim como, o tipo de ânion do eletrólito empregado modificam a morfologia das interfaces óxido/solução e alumínio/óxido.

Caracterização dos filmes de óxido analisados por MET

Filmes de óxido barreira

- Os filmes de óxido de alumínio formados em *borato*, *molibdato*, *tungstato*, *NbO-oxalato* e *cromato* são amorfos. Entretanto, o óxido formado em *cromato* apresentou partículas cristalinas.
- Os óxidos obtidos nos eletrólitos *molibdato* e *tungstato* cresceram uniformemente com a voltagem aplicada, aproximadamente, 1,4 nm/V.

Filmes de óxido poroso

- Pela análise da morfologia dos filmes de óxido poroso obtidos em *NbO-oxalato* é possível identificar a formação da camada barreira, da camada porosa, de túneis e de intrusões cônicas de Al na interface Al | Al₂O₃.
- Pela análise dos óxidos, obtida por MET, observa-se que o aumento da concentração do eletrólito e simultânea diminuição do pH, aumenta a espessura total da camada porosa (D), no entanto, caso o pH seja mantido constante não se observa um aumento significativo da espessura da camada porosa (só 10%).
- A diminuição do pH diminui a espessura da camada barreira (d) e aumenta o diâmetro interno dos túneis (ϕ).
- Quanto aos parâmetros geométricos dos cones (l e h), observa-se que estes são aproximadamente constantes, incluindo-se aqui a espessura a partir da qual se inicia a formação dos cones. Logo, existe uma espessura mínima de óxido poroso a partir da qual a interface se torna instável com a formação das intrusões de Al.

Intrusões cônicas de Al nos filmes de óxido analisados por MEV e MET

- Os defeitos causados nos óxidos pelas intrusões cônicas de Al na interface Al | Al₂O₃ ocorrem somente nos óxidos obtidos em *NbO-oxalato*;
- O surgimento das intrusões cônicas de Al no óxido é devido à redução da energia elástica contida no óxido e da relaxação das suas tensões compressivas pela inserção da intrusão de Al metálico com menor módulo elástico que o da alumina.

Testes de Impedância dos filmes de óxido barreira

- Através da análise de impedância eletroquímica, os óxidos formados em *NbO-oxalato* e *borato* são os que apresentam maior resistência e também um comportamento dielétrico mais perto do ideal ($\alpha_b = 1$).

6 Trabalhos Futuros

1. Verificar a influência do tratamento da superfície metálica do alumínio na formação do arranjo de células hexagonais e de poros na alumina.
2. Verificar a influência do tempo e da densidade de corrente no processo de anodização sobre a morfologia da alumina.
3. Verificar a influência da temperatura do eletrólito na porosidade da alumina.

7 Referências Bibliográficas

1. BOCKRIS, J.D.M.; WHITE R.E.; CONEY, B.E. Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 20, Cap. 6, p. 401-501, Plenum Press, New York, 1989.
2. MASUDA, H.; HASEGNA, F.; ONO, S. "Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution" J. Electrochem. Soc., **144**: **5**: L 127-129, 1997.
3. JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. "Self-organized formation of hexagonal pore structure in anodic alumina" J. Electrochem. Soc., **145**: **11**: 3735-3740, 1998.
4. RENT, H.V.R. Aluminium – V. III. Fabrication and Finishing. American Society for Metals, p.641, 1968.
5. Guia técnico do Alumínio. Ed. Associação brasileira do Alumínio - ABAL. São Paulo, vol. 3, 1996.
6. KENDIG, M.W.; DAVENPORT, A.J.; ISAACS, H.S. "The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from x-ray absorption near edge spectroscopy (XANES)" Corrosion Sci., **34**: **1**: 41-49, 1993.
7. WALDROP, J.R.; KENDIG; M.W. "Nucleation of chromate conversion coatings on aluminum 2024-T3 investigated by atomic force microscopy" J. Electrochem. Soc., **145**: **1**: L 11-13, 1998.
8. COHEN, S. M. "Review: Replacements for chromium pretreatments on aluminum" Corrosion, **51**: **1**: 71-78, 1995.
9. WAINRIGHT, J.S.; ANTONIO, M.R.; MURPHY, O.J. Conf. X-Ray Methods in Corrosion and Interfacial Electrochem. The Electrochem. Soc., p. 315, 1992.
10. BETHENCOURT, M.; BOTANA, F.J.; CALVINO, J.J.; MARCOS, M.; RODRIGUEZ-CHACÓN, M.A. "Lanthanide compounds as environmentally-friendly

- corrosion inhibitors of aluminium alloys: a Review” *Corrosion Sci.*, **40: 11**: 1803-1819, 1998.
11. MIKHAILOVSKII, Y.N.; BERDZENISHVILI, G.A. *PROT. MAT.*, **21: 6**: 704, 1996.
 12. GODARD, H.P.; JEPSON, W.B.; BOTHWELL, M.R.; KANE, R.L. *The Corrosion of Light Metals*. John Wiley & Sons, Inc., NY, London, Sydney, p. 3-7, 1967.
 13. GENTIL, V. *Corrosão*. LTC, 3^a ed., p. 239-40, 1996.
 14. LIU, Y.; ALWIT, R.S.; SHIMIZU, K. “Cellular porous anodic alumina grown in neutral organic electrolyte. I. Structure, composition, and properties of the films” *J. Electrochem. Soc.*, **147: 4**: 1382-1387, 2000.
 15. SHIMIZU, K.; ALWIT, R.S.; LIU, Y. “Cellular porous anodic alumina grown in neutral organic electrolyte. II. Transmission electron microscopy examination of ultrathin cross sections and a model for film growth” *J. Electrochem. Soc.* 2000; **147: 4**: 1388-1392.
 16. 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 Sci.*, **41**: 1945-1954, 1999.
 17. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C.; ZHOU, X. “Effects of alloying elements in anodizing of aluminium” *Trans. IMF*, **75: 1**: 18-23, 1997.
 18. MORLIDGE, J. R.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. “Formation of anodic alumina films in tungstate/ethylene glycol electrolyte” *Thin Solid Films*, **258**: 341-346, 1995.
 19. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; ZHOU, X., DE LAET, J.; WOOD, G.C. “The incorporation and mobility of chromium species in anodic alumina films” *Corrosion Sci.*, **39: 4**: 719-730, 1997.
 20. BROWN, F.; MACKINTOSH, W.D. “The use of Rutherford backscattering to study behavior of ion-implanted atoms during anodic oxidation of aluminum: Ar, Kr, K, Rb, Cs, Cl, Br, and I” *Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technology*, **120: 8**: 1096-1102, 1973.

21. PATERMARAKIS, G.; MOUSSOUTZANIS, K.; NIKOLOPOULOS, N., J. Solid State Electrochem., **3: 4**: 193, 1999.
22. 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 Sci., **41: 2**: 213-227, 1999.
23. HABAZAKI, H.; ZHOU, X.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. Thin Solid Films, **292: 1-2**: 150-155, 1997.
24. SHIMIZU, K.; BROWN, G.M.; HABAZAKI, H.; KOBAYASHI, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. Corrosion Sci., **42: 45**: 2000.
25. KIHN, Y; THOMPSON, G.E; GALAUP, G.; ZHOU, X.; SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H. Corrosion Sci., **42: 3**: 2000.
26. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C.; ZHOU, X. "Nanoscale enrichments of substrate elements in the growth of thin oxide films" Corrosion Sci., **39: 4**: 731-737, 1997.
27. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. Phil. Mag., B **73**: 445, 1996.
28. KENDIG, M.W.; DAVENPORT, A.J.; ISAACS, H.S. Corrosion Sci., **31: 41**: 1993.
29. YU, Z.; NI, H.; ZHANG, G.; WANG, Y.; DONG, S.; ZHAO, G. Applied Surface Sci., **62**: 217, 1992.
30. HUGHES, A. E.; TAYLOR, R.; HINTON, B. Surface and Interface Anal., **25: 4**: 223, 1997.
31. GONZALES-NUNEZ, M.A.; NUNEZ-LOPES, C.A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. Corrosion Sci., **37**: 1763, 1995.
32. WAN, J.; THOMPSON, G.E.; LU, K.; SMITH, C.J.E. Physica, **B 208-209: 1-4**: 511, 1995.
33. KONNO, H.; UTAKA, K.; FURUICHI, R. "A two step anodizing process of aluminium as a means for improving the chemical and physical properties of oxide films" Corrosion Sci., **38**: 2247-2256, 1996.

34. Toxicological Profile for Chromium, ATDSR/TP-88/10, Agency for Toxic Substances, U.S Public Health Service, Washington, DC, 1989.
35. HINTON, B.R.W. MET, FINISH., **199**: 55, 1991.
36. MUSTAFA, C. M.; SHAHINOOR ISLAM DULAL, S. M. Corrosion, **51**: **1**: 16, 1996.
37. HUGHES, A.E; GORMAN, J.D.; PATERSON, P.J.K. "The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part I" Corrosion Sci. **38**: **11**: 1957-1976, 1996.
38. XINGWEN, Y.; CHUNAN, C.; ZHIMING, Y.; DERUI, Z.; ZHONGDA, Y. "Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminium alloy LY12" Corrosion Sci., **43**: 1283-1294, 2001.
39. DAVENPORT, A.J.; ISAACS, H.S.; KENDING, M.W. "Xanes investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum" Corrosion Sci., **32**: **5-6**: 653-663, 1991.
40. CROSSLAND, A.C.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; WOOD, G.C; SMITH, C.J.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. "Anodic oxidation of Al-Ce alloys and inhibitive behaviour of cerium species" Corrosion Sci., **40**: **6**: 871-885, 1998.
41. MARCUS, P. e MAURICE, V. Materials Science and Technology, Corrosion and Environmental Degradation, Passivity of Metals and Alloys, Eds. R. W. Cahn, P. Hasen & E. J. Kramer, Vol. 1, Cap. 3, p. 134-166, 2000.
42. PAEZ, M.A.; FOONG, T.M., NI, C.T.; THOMPSON, G.E., SHIMIZU, K.; HABAZAKI, H.; SKELDON, P.; WOOD, G.C. "Barrier-type anodic film formation on an Al-3,5wt% Cu alloy" Corrosion Sci., **38**: **1**: 59-72, 1996.
43. HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; WOOD, G.C. Corrosion Sci., **39**: **2**: 339-54, 1996.
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" J. Electrochem. Soc., **143**: **8**: 2465-70, 1996.

45. CROSSLAND, A. C.; THOMPSON, G.E.; WAN, J.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; WOOD, G. C. *J. Electrochem. Soc.*, **144**: **3**: 847-55, 1996.
46. PAKES, A.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; MORGAN, P.C. *Corrosion Sci.*, **45**: 1280-1284, 2003.
47. ECHEVERRIA, F.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K. "Examination of cross sections of thin films by atomic force microscopy" *J. Electrochem. Soc.*, **146**: **10**: 3711-3715, 1999.
48. ATZ, N. R.; KNÖRNSCHILD, G.; DICK, L.F.P. "Anodização de alumínio em soluções de molibdato e de niobila". *Simp. Brasil. de Eletroq. e Eletroan. XI-SIBEE, Maragogi, Alagoas*, p. 115-117, 1999.
49. ATZ, N.R.; KNÖRNSCHILD, G.; DICK, L.F.P.; e STRATMANN, M. "Modification of the oxide film on aluminum by the incorporation of molybdenium and niobium from the electrolyte". *Passivity of Metals and Semiconductors, Proceed. 8th Internat. Symp., The Electrochem. Soc, Eds. M.B. Ives; J.L. Luo and J.R. Rodda, Vol. 99-42*, p. 860-865, 1999.
50. ATZ, N.R.; FRANCK, G.; STRUNCK, H.; DICK, L.F.P. "Anodizing of aluminum in acid NbO-oxalate solutions". *The 198th Meeting of the Electrochem. Soc., Vol. 2000-2, Oct., Phoenix, Abstr. 424*, 2000.
51. ATZ, N.R.; KNÖRNSCHILD, G.; DICK, L.F.P.; STRATMANN, M. "The influence of molybdate on the anodic oxidation of aluminum". *Proceed. 6th Braz. Conf. Microsc. Materials, Micromat 98, Águas de Lindóia, SP, 7: A*: 161-64, 1998.
52. ATZ, N R.; KNÖRNSCHILD, G.; DICK, L.F.P. "Pit propagation in supersaturated aluminum-molybdenum-alloys". *Proceed. of the XVII Congress of the Brazil. Soc. For Microsc. and Microanal. X-Cong. of the Brazilian Soc. for Cell Biology, Acta Microsc. Brazilian, SP, 8: A*: 111-12, 1999.
53. OLIVEIRA, C.T.; ATZ, N.R.; DICK, L.F.P. "Estudo da Anodização de AA 2024-T3 em Ácido Crômico e em Complexo Amoniacal de Oxalato de Niobila". *XLI Congresso Brasileiro de Química, Set., Porto Alegre, RS*, 2001.

54. ATZ, N.R.; MOLINA, D.K.; OLIVEIRA, C.T.; DICK, L.F.P. “Microcaracterização de Alumina Porosa”. XLI Congresso Brasileiro de Química, Set., Porto Alegre, RS, 2001.
55. ATZ, N.R.; MOLINA, D.K.; OLIVEIRA, C.T.; DICK, L.F.P. “Análise de Tensões e da Energia Elástica na Alumina Porosa formada por Anodização”. II Simp. Brasileiro de Estruturologia, SBE - II, Set., Tiradentes, MG, p.113, 2001.
56. MOLINA, D.K.; ATZ, N.R.; DICK, L.F.P. “A Morfologia de Células Hexagonais de Al_2O_3 formadas na Anodização de Al em Complexo Amoniacal de Nb”. XII Simp. Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, SIBEE, Abr., Gramado, RS, p. 692-94, 2001.
57. GERVASI, A. C.; WILCHE, J. R. Proceedings of the Symposium on oxide films on metals and alloys, Eds.: B. R MacDougall e R S. Alwitt, The Electroch. Soc., Vol. 92-22, p. 139-140, 1993.
58. KESTENBACH, H.J.; FILHO, W.J.B. Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura. Associação Brasileira de Metais, p. 103, 1989.
59. DAVID, B.; WILLIAMS, C.; BARRY CARTER Transmission Electron Microscopy, Basics I - A Textbook Materials Science, Plenum Press, NY, 1996.
60. ALANI, R.; SWANN, P. “Precision Ion Milling System – A New Instrument for TEM Specimen Preparation of Materials”, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 254, 1992.
61. REICHSTEIN, S. Untersuchungen zu Mikrostruktur und Eigenschaften von Randschichten auf Aluminiumlegierungen nach Belichtung mit hochenergetischen Nanosekunden-Laserpulsen. Erlangen-Alemanha, 2000, 186p. Tese de doutorado Der Technischen Fakultät Universität Erlangen-Nurnberg zur Erlangung des Grades.
62. TERMER, J.R.; NASTASI, M. Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis. Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, Cap. 4, 1995.
63. CHU, W.K.; MAYER, S.M.; NICOLET, M.A. Backscattering Spectrometry. Academic Press, New York, 1978.

64. PAKES, A.; THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; MORGAN, P.C. "Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte". *Corrosion Sci.*, **45**: 1275-1287, 2003.
65. KHASELEV, O.; WEISS, D.; YAHALOM, J. "Structure and composition of anodic films formed on binary Mg-Al alloys in KOH-aluminate solutions under continuous sparking". *Corrosion Sci.*, **43**: 1295-1307, 2001.
66. SZKLARSKA-SMIALOWOSKA, Z. "Inhibition of localized corrosion". In: 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Italy Proceedings: Univ. of Ferrara Italy, 7SEIC., p. 979-982, Sep. 1990.
67. JANIK-CZACHOR, M.; SZUMMER A.; SZKLARSKA-SMIALOWOSKA, Z. *Corrosion Sci.*, **15**: 775, 1975.
68. GALVELE, J.R. "Transport process and the mechanism of pitting of metals". *J. Electrochem. Soc.*, **123**: 4: 464-474, 1976.
69. HEINE, M.A.; KEIR, D.S.; PRYOR, M.J. "The specific effects of chloride and sulfate ions on oxide covered aluminum". *J. Electrochem. Soc.*, **112**: 1: 24-32, 1965.
70. SKELDON, P.; SHIMIDZU, K.; THOMPSON, G.E.; WOOD, G.C. "Barrier-type anodic films on aluminium in aqueous borate solutions. 1- Film density and stopping power of anodic alumina films for alpha particles". *Surface and Interface Analysis*, **5**: 6, 1983.
71. THOMPSON, G.E.; SKELDON, P.; SHIMIDZU, K.; WOOD, G.C. *Phil. Trans. A* 350, 143, 1995.
72. SURGANOV, V.F.; GOROKH, G.G. "Array of niobium nanotips formed in porous anodic alumina matrix". *Proceedings of SPIE*, Vol. 4019, 2000.
73. DEBRYCK, F.; MOORS, M.; VANPETEGHEN, A.P. "The influence of the anodization temperature and voltage on the porosity of the anodization layer on aluminum". *Materials Chemistry and Physics*, vol. 26, 1993.
74. EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Application Note AC-1, p. 5.