

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
PPGE3M

INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO NO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO DURANTE
ANODIZAÇÃO DUPLA DA LIGA AA1100

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alessandra Konrath

Porto Alegre
2022

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
PPGE3M

INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO NO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO DURANTE
ANODIZAÇÃO DUPLA DA LIGA AA1100

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alessandra Konrath
Engenheira de Materiais

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luís Frederico Pinheiro Dick

Porto Alegre
2022

Alessandra Konrath

INCORPORAÇÃO DE NIÓBIO NO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO DURANTE
ANODIZAÇÃO DUPLA DA LIGA AA1100

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sendo aprovada em sua forma final pelo Orientador e Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Afonso Reguly

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Cláudio Radtke
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dra. Jane Zoppas Ferreira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Gerhard Hans Knornschild
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Frederico Pinheiro Dick, pela oportunidade de estudar esse tema e todo auxílio e diligência nas inúmeras vezes em que solicitei. Aos colegas do Eletrocorr pelo companheirismo e amizade. Aos professores e demais membros do PPGE3M pela presteza. À CAPES pela bolsa de Mestrado.

Aos meus pais, Ademir e Cíntia, pelo apoio incondicional. Ao meu amor, Bruno, pela calma e paciência perante as dificuldades enfrentadas durante a minha graduação e mestrado. Aos meus filhos caninos, Sherlock e Sylvie, pelos olhares confortantes durante as várias noites dedicadas a este trabalho.

RESUMO

Ligas de alumínio são utilizadas em diversas aplicações devido à baixa densidade e versatilidade graças a adição de elementos de liga, tratamentos térmicos, trabalho a frio e técnicas de conformação. Entretanto, estão susceptíveis à corrosão localizada quando expostas em ambientes com cloreto. Processos de pré e pós-tratamento para aumentar a resistência à corrosão dessas ligas metálicas foram estudados ao longo das últimas décadas, especialmente em busca por processos isentos de compostos de cromo hexavalente (tóxico e carcinogênico), como a anodização de alumínio com eletrólitos livres de cromo. O objetivo deste trabalho foi caracterizar o óxido anódico de alumínio produzido pela anodização dupla da liga de alumínio AA1100 em soluções aquosas de ácido cítrico e complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado (NbO-ANO). A anodização dupla foi feita em duas etapas principais: a primeira consistiu em uma anodização porosa padrão em ácido sulfúrico e a segunda consistiu na reanodização da amostra em um eletrólito capaz de promover o espessamento da camada barreira do óxido anódico. Em um processo inovador, o eletrólito a base de NbO^{3+} foi utilizado objetivando, além do espessamento da camada barreira, a simultânea incorporação de possível inibidor de corrosão. Além dos transientes de anodização, foi realizada a análise da morfologia, por Microscopia Eletrônica de Varredura, do óxido anódico produzido e a sua composição química foi determinada por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X. O comportamento eletroquímico foi estudado com os resultados de Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Verificou-se na segunda etapa da anodização dupla ser possível promover o espessamento da camada barreira até cerca de 350 nm por polarização galvanostática até ser atingida a tensão de célula de 300 V, ainda que em algumas condições tenha ocorrido quebra do dielétrico. A incorporação de nióbio nas amostras anodizadas a base de NbO^{3+} foi comprovada, sendo que o nióbio se encontra provavelmente como Nb^{5+} . Foi comprovado o aumento da resistência à corrosão de amostras pela anodização dupla, tanto pelo espessamento da camada barreira do óxido anódico quanto pela incorporação de inibidor.

Palavras-chave: nióbio, óxido anódico de alumínio, anodização dupla, resistência à corrosão, inibidor.

ABSTRACT

Aluminum alloys are used in many applications because of their low density and versatility due to alloying elements, heat treatment, cold working, and forming methods. However, they are susceptible to localized corrosion when exposed to environments with chloride. Processes of pretreatment and post-treatment to increase the corrosion resistance of these metal alloys have been studied over the last decades, especially in search of processes free of hexavalent chromium compounds (toxic and carcinogenic), such as anodizing aluminum with chrome-free electrolytes. The objective of this dissertation was to characterize the anodic aluminum oxide produced by the anodizing of the aluminum alloy AA1100 in aqueous solutions of citric acid and ammonium niobium oxalate complex. The double anodizing was carried out in two main steps: the first consisted of a standard porous anodizing in sulfuric acid, and the second consisted of re-anodizing the sample in an electrolyte capable of promoting the thickness of the anodic oxide barrier layer. The NbO^{3+} based electrolyte was used in an innovative process, aiming at the simultaneous incorporation of a possible corrosion inhibitor, in addition to the barrier layer thickness. Aside from the anodizing transients, the morphology analysis of the anodic oxide produced by Scanning Electron Microscopy was performed, and its chemical composition was determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy. The electrochemical behavior was studied with Linear Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy. It was verified in the second stage of double anodizing that it was possible to increase the thickness of the barrier layer up to about 350 nm by galvanostatic polarization until the cell voltage of 300 V was reached, although in some conditions there was a dielectric breakdown. The incorporation of niobium in the anodized samples with the base of NbO^{3+} was confirmed by XPS, and the element is probably in its highest oxidation state, Nb^{5+} . The increase in the corrosion resistance of samples by double anodizing was proven, both by the anodic oxide barrier layer thickness and by incorporating the inhibitor.

Keywords: niobium, anodic aluminum oxide, double anodizing, corrosion resistance, inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Movimento de íons e dissolução do óxido em solução de ácido sulfúrico.....	21
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do óxido anódico poroso de alumínio.....	23
Figura 3 - Transientes de anodização porosa de alumínio com controle galvanostático (A) e controle potencioestático (B).....	25
Figura 4 - Distribuição da densidade de corrente durante a anodização porosa para o crescimento da camada barreira e da camada porosa.....	26
Figura 5 - Representação esquemática do crescimento poroso durante a anodização.....	27
Figura 6 - Geração de O^{2-} e OH^- na interface óxido/eletrólito pela interação entre moléculas de água e SO_4^{2-} adsorvido.....	29
Figura 7 - Perfil da concentração dos ânions cromato, fosfato, oxalato e sulfato na espessura do óxido anódico de alumínio.....	31
Figura 8 - Curvas características do potencial em função do tempo para diferentes condições de anodização galvanostática.....	34
Figura 9 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do óxido de alumínio após a selagem hidrotérmica.....	35
Figura 10 - Estruturas conhecidas do complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado ($NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].nH_2O$).....	38
Figura 11 - Curva de titulação da solução 0,2 M oxalato de nióbio com hidróxido de amônio.....	39
Figura 12 - Circuito elétrico equivalente para camadas de óxido no alumínio, em que b denota a camada de barreira e p a camada porosa.....	42
Figura 13 - Representação esquemática de uma camada de óxido não homogênea em alumínio com um "pite passivo" (A) e o circuito elétrico equivalente (B).....	43
Figura 14 - Representação esquemática de uma camada de óxido não homogênea em alumínio com um "pite ativo" (A) e o circuito elétrico equivalente (B).....	43
Figura 15 - Circuitos elétricos equivalentes para filmes anódico. Modelo geral (a), modelos simplificados (b) e (c) e modelo simplificado para filme anódico não selado (d).....	44
Figura 16 - Circuitos elétricos equivalentes para filmes anódico em curtos tempos de imersão (a) e longos tempos de imersão (b).....	45
Figura 17 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para o modelo eletrólito/óxido/metálico, com //RC//2 em série com R1 (a) e com os dois //RC// completamente separados.....	46
Figura 18 - Representação esquemática do processo de foto emissão.....	48
Figura 19 - Representação esquemática de um equipamento de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X.....	50
Figura 20 - Diagrama que relaciona as técnicas de análise e os óxidos analisados.....	52
Figura 21 - Esquema para confecção das amostras de anodização dupla.....	54
Figura 22 - Transiente da tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização porosa em solução 10% ácido sulfúrico (a) durante 25 minutos e (b) nos primeiros 60 segundos.....	59

Figura 23 - Imagem de microscopia óptica da seção transversal da liga de alumínio após anodização sulfúrica.....	60
Figura 24 - Transiente da tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico.....	61
Figura 25 - Transiente tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico com fenômenos oscilatórios.....	62
Figura 26 - Transiente da densidade de corrente na célula <i>versus</i> tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico.....	62
Figura 27 - Transientes de tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização em soluções de NbO-ANO.....	63
Figura 28 - Transientes de tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 e pH 8.....	63
Figura 29 - Transientes tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização em soluções de 25, 50 e 100 g/L NbO-ANO com comportamento de crescimento barreira e fenômeno de <i>sparking</i>	67
Figura 30 - Transientes tensão na célula <i>versus</i> tempo de anodização em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 e pH 8 com comportamento de crescimento barreira e fenômeno de <i>sparking</i>	68
Figura 31 - Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal do óxido produzido por anodização porosa em ácido sulfúrico (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,27 (c) e pH 3,40 (d) e anodização dupla em 50 g/L NbO-ANO pH 0,96 (e) e pH 4,02 (f).....	71
Figura 32 - Vista de topo (MEV) do óxido anódico de anodização dupla em 100 g/L NbO-ANO.....	74
Figura 33 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização porosa em ácido sulfúrico.....	76
Figura 34 - Espectros de alta resolução do óxido barreira da anodização porosa em ácido sulfúrico: a) O 1s, b) C 1s, c) S 2p e d) Al 2p.....	76
Figura 35 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização dupla em ácido cítrico.....	78
Figura 36 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em ácido cítrico: a) O 1s, b) C 1s e c) Al 2p.....	79
Figura 37 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5.....	79
Figura 38 - Espectros de alta resolução de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p.....	80
Figura 39 - Espectro <i>survey</i> do óxido da superfície após anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5.....	82
Figura 40 - Espectros de alta resolução do óxido da superfície após anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,5. a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d e d) Al 2p.....	82
Figura 41 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 50 g/L.....	84
Figura 42 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 50 g/L: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p.....	84
Figura 43 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 100 g/L.....	85

Figura 44 - Espectros de alta resolução Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 100 g/L: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p.....	85
Figura 45 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4.....	86
Figura 46 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 25g/L pH 4 a) O1s, b) C1s, c) S2p e d) Al2p.....	87
Figura 47 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após <i>sputtering</i>	89
Figura 48 - Espectros de alta resolução do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após <i>sputtering</i> . a) O 1s, b) C 1s e c) Al 2p.....	89
Figura 49 - Espectros de alta resolução Nb 3d do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após <i>sputtering</i> . a) com uma componente b) com duas componentes.....	90
Figura 50 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em água destilada e deionizada.....	93
Figura 51 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em água destilada e deionizada a) O 1s, b) C 1s, c) S 2p e d) Al 2p.....	93
Figura 52 - Espectro <i>survey</i> de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em NbO-ANO 100 g/L.....	94
Figura 53 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em NbO-ANO 100 g/L a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d e d) Al 2p.....	94
Figura 54 - Voltamogramas de polarização linear em 3,5% NaCl do alumínio anodizado poroso comparado com a adicional anodização dupla em diferentes eletrólitos (1 h de pré-exposição em 3,5% NaCl). Velocidade de varredura: 1 mV/s.....	99
Figura 55 - Voltamograma linear em 3,5% NaCl das amostras de alumínio anodizado pelo processo de anodização dupla até 150 V na segunda etapa, após uma semana de imersão em 3,5 % NaCl). Velocidade de varredura: 1 mV/s.....	100
Figura 56 - Voltamograma linear em 3,5% NaCl das amostras de alumínio anodizado pelo processo de anodização dupla até 300 V na segunda etapa, após uma semana de imersão em 3,5% NaCl. Velocidade de varredura: 1 mV/s.....	101
Figura 57 - Potencial de pite das amostras de AA1100 anodizado pelo processo de anodização dupla após uma semana de imersão.....	101
Figura 58 - Diagramas de Bode da liga AA1100, liga metálica com óxido de formação natural (a), com óxido barreira produzido por anodização sulfúrica até V_{pico} (b) e liga metálica com óxido de anodização sulfúrica (c).....	103
Figura 59 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em solução de ácido cítrico.....	107
Figura 60 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em soluções 25 (a), 50 (b) e 100 g/L (c) NbO-ANO.....	108

Figura 61 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 (a) e pH 8 (b).....	109
Figura 62 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização sulfúrica e selagem hidrotérmica convencional (a) e selagem a quente em 100 g/L NbO-ANO (b).....	111
Figura 63 - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajuste dos dados experimentais do ensaio de impedância eletroquímica. Um resistor (resistência da solução) em série com um resistor e um CPE em paralelo (a). Um resistor (resistência da solução) em série com dois conjuntos de resistor e CPE em paralelo (b).....	113
Figura 64 - Diagramas de Bode (liga de alumínio com óxido fino e compacto de formação natural e com o óxido compacto produzido na anodização sulfúrica interrompida antes V_{pico}) 1 dia em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1.....	113
Figura 65 - Diagramas de Bode (a amostra de óxido poroso de anodização sulfúrica nos tempos de 1 hora e 8 semanas em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1 e CEE-2, respectivamente.....	115
Figura 66 - Diagramas de Bode das amostras de anodização dupla (até 150 V) em ácido cítrico (a) e 25 g/L NbO-ANO pH 8 (b), 1 dia e 8 semanas em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1 e CEE-2, respectivamente.....	117
Figura 67 - Resistência de polarização das amostras de anodização dupla em ácido cítrico e 25 g/L NbO-ANO pH 8, em 0,1 M NaCl.....	119
Figura 68 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica convencional (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 (c) e anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8 (d). As amostras de anodização dupla possuem camada barreira espessada até 150 V. Imagens de amostras polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl.....	120
Figura 69 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica convencional (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 (c) e anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8 (d). As amostras de anodização dupla possuem camada barreira espessada até 150 V. Imagens de amostras polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. Imagens das mesmas regiões da Figura 67, com maior aumento.....	121
Figura 70 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. A mesma região em menor (a) e maior aumento (b).....	122
Figura 71 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização dupla em ácido cítrico com camada barreira espessada até 150 V e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. A mesma região em menor (a) e maior aumento (b)...	122
Figura 72 - - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 com camada barreira espessada até 150 V e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. Região 1, com menor (a) e maior aumento (b) e região 2 com menor (c) e maior aumento (d).....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do alumínio AA1100.....	53
Tabela 2 - Eletrólitos utilizados em cada etapa da anodização dupla.....	55
Tabela 3 - Fator de sensibilidade atômica das regiões de interesse do espectro.....	57
Tabela 4 - Informações características da anodização em 10% ácido sulfúrico retiradas dos transientes de tensão.....	59
Tabela 5 - Informações características da anodização nos eletrólitos de NbO-ANO retiradas dos transientes de tensão.....	64
Tabela 6 - Informações características da anodização dupla até 150 V nos eletrólitos estudados.....	69
Tabela 7 - Espessura média da camada barreira dos óxidos anódicos de anodização dupla.....	72
Tabela 8 - Taxa de crescimento da camada barreira na anodização dupla nos eletrólitos estudados com base na espessura medida por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	73
Tabela 9 - Concentração atômica dos óxidos barreira de anodização dupla em NbO-ANO.....	83
Tabela 10 - Concentração atômica do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4.....	87
Tabela 11 - Concentração atômica do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5 após <i>sputtering</i>	91
Tabela 12 - Concentração atômica da superfície dos óxidos após a selagem em água destilada e deionizada e em solução NbO-ANO 100 g/L.....	97
Tabela 13 - Valor dos elementos obtidos no ajuste com o CEE-1 para as amostras da liga de alumínio com óxido fino e compacto de formação natural e com o óxido compacto produzido na anodização sulfúrica interrompida antes E_{pico}	114
Tabela 14 - Valor dos elementos obtidos no ajuste com o CEE-1 e CEE-2 para a amostra de óxido poroso de anodização sulfúrica nos tempos de 1 hora e 8 semanas em 0,1 M NaCl	115
Tabela 15 - Valor dos elementos obtidos nos ajustes com o CEE-1 e CEE-2 para anodização dupla em ácido cítrico e 25 g/L NbO-ANO pH 8, 1 dia e 8 semanas em 0,1 M NaCl, mostrados na Figura 65.....	118

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 LIGAS DA SÉRIE 1000 E CORROSÃO DO ALUMÍNIO	19
3.2 ANODIZAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO	19
3.2.1 Tipos de óxido de anodização e morfologia dos poros	21
3.2.2 Crescimento do óxido poroso	24
3.2.3 Anodização crômica e eletrólitos livres de cromo hexavalente	28
3.2.4 Incorporação de espécies no óxido	30
3.2.5 Anodização Dupla	32
3.2.6 Quebra do dielétrico e centelhamento	33
3.2.7 Selagem hidrotérmica	34
3.3 REVESTIMENTOS SEM CROMO HEXAVALENTE	35
3.4 COMPLEXO OXALATO AMONIACAL DE NIÓBIO HIDRATADO	37
3.5 ANÁLISE DO ÓXIDO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	40
3.6 ANÁLISE DO ÓXIDO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	47
4 METODOLOGIA	51
4.1 MATERIAIS	53
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	53
4.3 ANODIZAÇÃO	54
4.4 SELAGEM	55
4.5 PREPARO PARA ANÁLISES MORFOLÓGICA, DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 TRANSIENTES DE ANODIZAÇÃO	59
5.1.1 Anodização sulfúrica	59
5.1.2 Anodização em ácido cítrico	60
5.1.3 Anodização em NbO-ANO	63
5.1.4 Anodização Dupla	66
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	70
5.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓXIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	74
5.3.1 Óxido anódico de anodização sulfúrica e anodização dupla	75
5.3.2 Análise Química da Superfície porosa após anodização dupla	81
5.3.3 Influência da Concentração de NbO-ANO	83
5.3.4 Influência do pH	86
5.3.5 Análise Química após <i>sputtering</i>	88
5.3.6 Camadas porosas seladas	92

5.4 POLARIZAÇÃO LINEAR.....	97
5.5 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	102
5.5.1 Impedância eletroquímica ao longo do tempo.....	102
5.5.1.1 <i>Impedância eletroquímica de amostras de anodização dupla</i>	<i>106</i>
5.5.2 Análise por circuitos elétricos equivalentes.....	111
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APÓS CORROSÃO	119
6 CONCLUSÕES	124
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127
REFERÊNCIAS	128
ANEXO A - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxidos de anodização dupla.....	138
ANEXO B - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da superfície poroso após anodização dupla.....	140
ANEXO C - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla em diferentes concentrações de NbO-ANO.....	141
ANEXO D - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla NbO-ANO 25 g/L pH 4.....	143
ANEXO E - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla em NbO-ANO após <i>sputtering</i>....	144
ANEXO F - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse de camadas porosas seladas	146

1 INTRODUÇÃO

Compostos com cromo hexavalente são utilizados em soluções de anodização, na selagem de anodizados e de outras formas na fabricação de revestimentos de materiais metálicos, especialmente ligas de alumínio, para promover excelente resistência à corrosão, boa adesão e propriedades *self-healing*. Devido à toxicidade do Cr^{6+} , esses compostos deixaram de ser utilizados na maioria das aplicações. Entretanto, alguns setores ainda carecem de substitutos que sejam capazes de produzir revestimentos com propriedades semelhantes. Nesse sentido, pesquisas continuam sendo desenvolvidas na busca por processos alternativos livres de cromo.

Dentre as alternativas estudadas, está o processo abordado nesse trabalho: a anodização com eletrólitos livres de cromo. O objetivo principal é caracterizar o óxido anódico de alumínio produzido pela anodização dupla da liga de alumínio AA1100 em soluções de ácido cítrico e complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado, buscando a melhora da resistência à corrosão e analisando a morfologia e a composição química dos óxidos.

Na anodização, a peça a ser revestida é polarizada negativamente e parte do metal é consumido na formação de um óxido na superfície. Especificamente em ligas de alumínio, dois tipos de óxidos podem ser formados, a depender das características do eletrólito utilizado: um óxido barreira, compacto e delgado, ou um óxido poroso, mais espesso e composto por uma fina camada compacta na interface metal/óxido, chamada de camada barreira, e uma camada porosa formada por células aproximadamente hexagonais com poros centrais.

No processo de anodização dupla, são feitos dois passos de anodização sequenciais. No primeiro, é formado um óxido poroso e, no segundo, outro eletrólito é utilizado a fim de promover o aumento da espessura da camada barreira do óxido já formado. Com esse procedimento, é possível aumentar a barreira física entre os agentes corrosivos e o substrato metálico melhorando, assim, a resistência à corrosão, com a possibilidade de manter a camada porosa necessária para o ancoramento de *primers*, tintas ou colas. Levando em conta esse processo já conhecido e o conhecimento de que espécies do eletrólito da anodização são incorporados no óxido, o óxido produzido pela anodização dupla com o complexo

oxalato amoniacal de nióbio hidratado foi estudado, sendo o complexo um possível inibidor de corrosão.

Este trabalho foi dividido em sete capítulos. No próximo capítulo, estão apresentados os objetivos da pesquisa. O terceiro capítulo é dedicado a revisão dos conceitos e a explanação das definições necessárias para compreensão do tema, com aporte da literatura. No quarto capítulo, os procedimentos experimentais e os materiais utilizados foram especificados. No quinto capítulo, são apresentados os resultados obtidos, separados em subcapítulos de acordo com a técnica utilizada. Por fim, nos sexto e sétimo capítulos são evidenciadas as conclusões e as sugestões para a continuidade da pesquisa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar o óxido anódico de alumínio produzido pela anodização dupla da liga de alumínio AA1100 em soluções de ácido cítrico e complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar o comportamento dos óxidos em meios corrosivos de cloreto;
- Comprovar a incorporação do nióbio no óxido e verificar a incorporação nas camadas barreira e porosa;
- Averiguar a ação do composto incorporado como inibidor de corrosão;
- Examinar a influência da concentração do complexo oxalato amoniacal de nióbio e do pH do eletrólito;
- Verificar o efeito da selagem hidrotérmica com o complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado; e
- Estudar possíveis alterações morfológicas na camada barreira e camada porosa do óxido, tais como espessura, porosidade e presença de defeitos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 LIGAS DA SÉRIE 1000 E CORROSÃO DO ALUMÍNIO

Dentre outras vantagens, a baixa densidade ($2,69 \text{ g.cm}^{-3}$) e as altas propriedades mecânicas específicas tornam as ligas de alumínio interessantes para diversas aplicações. As ligas de alumínio podem ser endurecidas por trabalho a frio, tratamento térmico ou adição de elementos de liga, de forma a adequar as propriedades às aplicações. Quanto à conformação, elas podem ser fundidas, estampadas, forjadas, usinadas, extrudadas, entre outras (BENEDYK, 2010).

As ligas com 99,50 a 99,79% de alumínio (em massa) são chamadas de alumínio comercialmente puro, sendo Fe e Si as impurezas mais comuns (HATCH, 1984). Integram o referido grupo as ligas da série AA 1000 (*Aluminum Association*) (ASM, 1996). Em termos de aplicações automotivas, por exemplo, as ligas da série 1000 são utilizadas para fabricação de placas de identificação, tubos de condensador e aletas (Light Metal Age) (BENEDYK, 2010).

O alumínio é extremamente estável em muitos ambientes, devido ao filme de óxido que cresce na superfície pelo contato do metal com o oxigênio e outros oxidantes (HATCH, 1984). Na presença de cloreto, ligas de alumínio estão sujeitas à corrosão por pites, uma forma de corrosão localizada. Os pites são nucleados pelo acesso de cloreto ao metal, facilitado pela presença de heterogeneidades e defeitos no óxido protetor. Depois de formado o pite, o processo corrosivo continua pela diferença de potencial entre a região dentro do pite, acidificada, e o entorno (MORETO *et al.*, 2014). De forma resumida, as etapas da corrosão por pites são: adsorção do ânion reativo, isto é, Cl^- , no óxido; reação química do Cl^- com Al^{3+} na rede do óxido ou hidróxido de alumínio; dissolução do óxido; e ataque direto do metal exposto (etapa de propagação do pite), auxiliado ou não por potencial anódico (FOLEY, 1986).

3.2 ANODIZAÇÃO DE LIGAS DE ALUMÍNIO

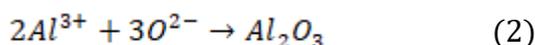
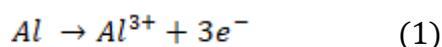
As ligas de alumínio possuem uma camada de óxido natural de 2 a 3 nm formada rapidamente em virtude da oxidação em condições ambiente. Contudo,

essa fina camada compacta é susceptível aos agentes corrosivos. Com o objetivo de fabricar um óxido mais protetor, o processo de anodização é aplicado nas ligas de alumínio. Na anodização, o alumínio é o ânodo da célula eletroquímica e uma camada mais espessa e protetora de óxido é formada (LEE, 2014).

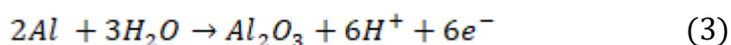
O primeiro processo de anodização utilizando ácido crômico foi desenvolvido por Bengough e Stuart (1923) (SHEASBY; PINNER, 2001). A anodização é bastante utilizada em ligas de alumínio, mas também é comumente aplicada em ligas magnésio e titânio (YEROKHIN, 2010). “Na anodização ocorre a oxidação controlada do metal, o que resulta na conversão do metal consumido em um filme de óxido de superfície” (YEROKHIN, 2010, p. 83).

Óxidos anódicos de alumínio têm entre 5 e 25 μm de espessura (YEROKHIN, 2010). A anodização é realizada para a proteção contra corrosão de aeronaves, veículos, trens, edifícios, artigos domésticos, artigos esportivos e materiais eletrônicos (ASM, 2003). É utilizada também na produção de membranas porosas de óxido de alumínio (JANI *et al.*, 2010).

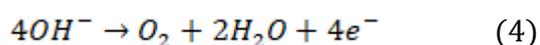
O crescimento do filme ocorre pela migração de cátions de alumínio no óxido, que reagem com ânions oxigenados que se movem para oxidar o metal (YEROKHIN, 2010). Os ânions migram para o ânodo (polarizado positivamente) - peça de alumínio sob a qual desejamos crescer o óxido - e cátions tendem a migrar na direção oposta. Resumidamente, as reações são a oxidação do alumínio e reação do cátion Al^{3+} com o oxigênio (YEROKHIN, 2010):

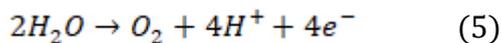


A reação global do processo é (YEROKHIN, 2010):



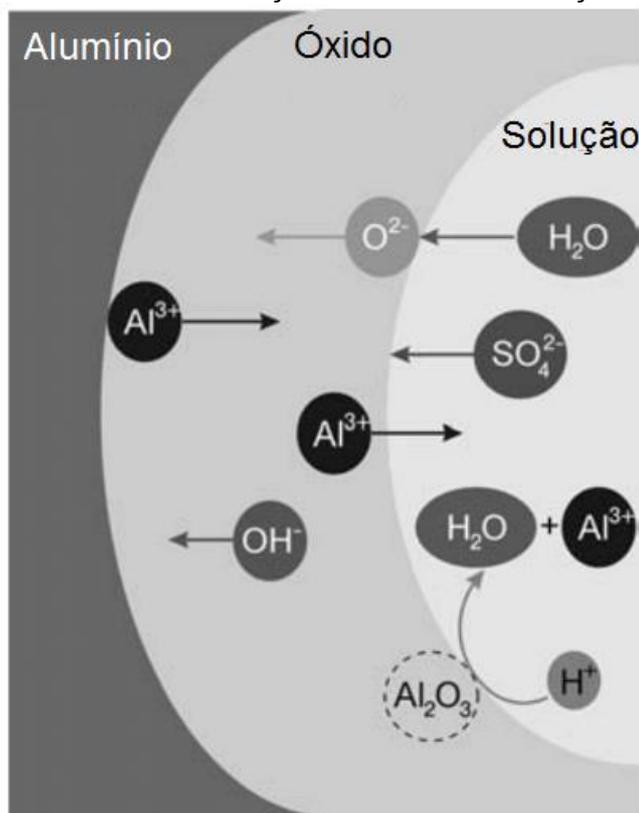
Os ânions O^{2-} e OH^{-} podem ser formados pela interação de moléculas de água com sulfato adsorvido na interface óxido/eletrólito, quando a anodização é feita em solução aquosa de ácido sulfúrico, como será descrito no item 3.2.3. (EFTEKHARI, 2008). Às vezes, a evolução do oxigênio também ocorre no início da anodização. Em meios neutros, pode ocorrer ou pela cristalização do óxido amorfo ou pela formação de óxido de um elemento de liga (YEROKHIN, 2010). As reações possíveis são:





Os íons Al^{3+} e O^{2-}/OH^- migram em direções opostas e estão em parte formando o óxido. Entretanto, uma parte de íons Al^{3+} é ejetada na solução e não é usada na formação da alumina anódica (EFTEKHARI, 2008). As direções de migração dos íons envolvidos na anodização em ácido sulfúrico estão representadas na Figura 1.

Figura 1 - Movimento de íons e dissolução do óxido em solução de ácido sulfúrico



Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

3.2.1 Tipos de óxido de anodização e morfologia dos poros

O tipo de formação do óxido, crescimento poroso ou crescimento barreira, depende da solubilidade do óxido no eletrólito. Em soluções com pH menor que 6 ou maior que 10, a tendência é de crescimento poroso. Em pH entre 6 e 10, prevalece o crescimento não poroso (THOMPSON; WOOD, 1983). É amplamente aceito que a formação porosa é consequência dos processos concorrentes de crescimento do óxido e sua dissolução, sendo que a dissolução é estimulada por processos

eletroquímicos ou ação do campo elétrico (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, 1992), além da característica natural da resistência química do óxido na solução. A porosidade resultante da anodização do alumínio em alguns eletrólitos nem sempre é indesejável. “Devido à sua alta porosidade, os filmes de óxido poroso servem como base de adesão para galvanoplastia, pintura e coloração semipermanente” (LEE, 2014, p. 7488).

Se os produtos são insolúveis no eletrólito, há formação do filme tipo barreira. A camada consiste em filmes compactos e relativamente pouco espessos. São formados em eletrólitos geralmente com pH quase neutro, como classificado Thompson e Wood (1983). São exemplos desses eletrólitos as soluções de borato ou tartarato (YEROKHIN, 2010). Já se o produto, ou seja, o óxido, é parcialmente solúvel no eletrólito a dissolução localizada leva a formação de um arranjo regular de poros. Os eletrólitos são geralmente ácidos, por exemplo, soluções de ácido sulfúrico, fosfórico, crômico e oxálico (YEROKHIN, 2010).

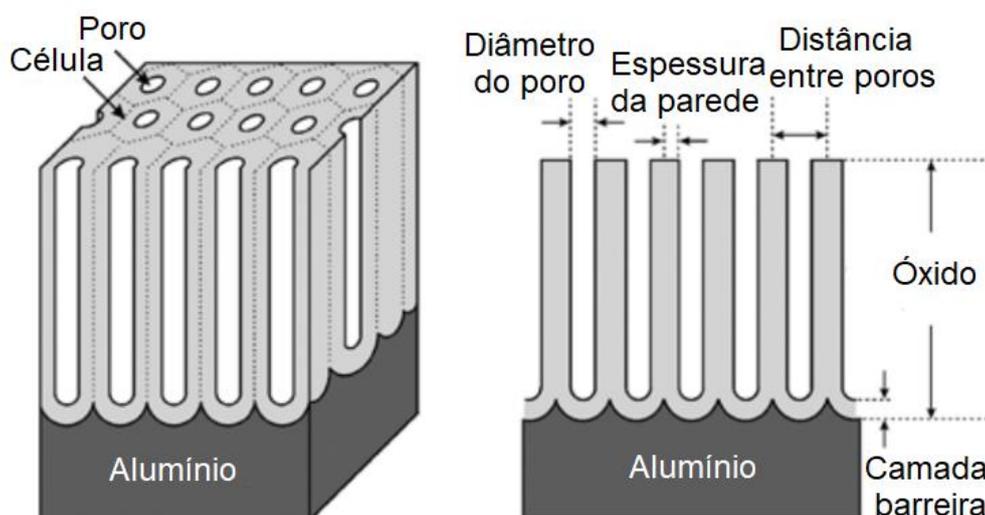
Eletrólitos formadores de óxido do tipo barreira geram filmes muito menos espessos. É comum observar que a espessura da camada compacta é proporcional à tensão de anodização, com pequenas variações determinadas pela natureza do eletrólito (YEROKHIN, 2010, p. 86). A espessura do filme depende quase somente da tensão aplicada e o crescimento é cerca de 1,3 a 1,4 nm/V, bem como deve ser escolhida de acordo com a necessidade de evitar *sparking*, também denominado quebra do dielétrico e centelhamento (YEROKHIN, 2010; HENLEY, 1982), fenômeno descrito no item 3.2.6.

A anodização é um processo relativamente fácil para a produção de estruturas nanoporosas com arranjo de células hexagonais (EFTEKHARI, 2008). A estrutura está representada na Figura 2. A alumina porosa anódica pode ser representada idealmente por um arranjo de células hexagonais com um poro no centro de cada célula. A estrutura pode ser caracterizada pelo diâmetro do poro, espessura da parede, espessura da camada barreira e a distância entre o centro das células. O diâmetro do poro pode ser de alguns nanômetros até centenas de nanômetros (EFTEKHARI, 2008).

Mesmo nos óxidos com crescimento poroso, há uma camada compacta no fundo dos poros (interface metal/óxido), chamada de camada barreira, como pode ser visualizado na representação da Figura 2. É uma camada densa e fina de alumina, semelhante ao óxido formado naturalmente (EFTEKHARI, 2008). O

crescimento da camada barreira é cerca de 1,3-1,4 nm/V para anodização do tipo barreira e 1,15 nm/V para anodização do tipo porosa (WERNICK; PINNER; SHEASBY, 1987).

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura do óxido anódico poroso de alumínio



Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

Uma vez que o filme anódico cresce principalmente na interface metal/óxido, pois as reações que ocorrem nessa interface ocorrem em maior quantidade, os poros tendem a possuir menor diâmetro no topo do que no restante da camada porosa porque a interface óxido/eletrólito pode ser dissolvida pelo contato excessivo com a solução eletrolítica (YEROKHIN; KHAN, 2010). Isto é, em termos de profundidade, na verdade os poros são cônicos (YEROKHIN, 2010).

A anodização, tanto do tipo barreira quanto do tipo porosa, pode ser feita com controle galvanostático (com densidade de corrente constante) ou controle potencioestático (com tensão constante). De maneira resumida, podemos dizer que na anodização potencioestática, o diâmetro do poro aumenta se:

- A tensão de anodização aumenta;
- A concentração do eletrólito aumenta;
- O pH do eletrólito diminui;
- O tempo de anodização aumenta.

No modo galvanostático, o diâmetro do poro tende a aumentar com o acréscimo da densidade de corrente (EFTEKHARI, 2008).

O diâmetro dos poros e a espessura da parede são determinados pela tensão de anodização. (EFTEKHARI, 2008). Já a espessura da camada, segundo Yerokhin (2010), depende da quantidade de carga, ou seja, da corrente e do tempo de anodização. Quando são formados filmes relativamente espessos e a dissolução do óxido no eletrólito é muito intensa, essa correspondência é perdida.

Outro fator que influencia no diâmetro do poro é a agitação da solução. Com o aumento da agitação do eletrólito, o aquecimento local é dissipado mais rapidamente, a taxa de dissolução do óxido diminui e o diâmetro do poro no interior do óxido tende a aumentar (EFTEKHARI, 2008). Em relação à temperatura, ainda se pode dizer que o aumento da temperatura do eletrólito causa a redução da espessura da camada barreira em uma tensão constante. Em densidade de corrente constante, o aumento da temperatura causa o aumento da espessura (EFTEKHARI, 2008).

O óxido de alumínio pode existir como material amorfo ou nas fases cristalinas γ -Al₂O₃, γ' -Al₂O₃ e η -Al₂O₃, geralmente sendo formado o óxido amorfo na anodização (YEROKHIN, 2010). “Dentre outros processos, a quebra dielétrica de filmes anódicos pode levar à formação local de material cristalino” (YEROKHIN, 2010, p. 91). Essas modificações e heterogeneidades alteram as propriedades do óxido, pois elas dependem da presença de pequenos defeitos, regiões de óxido cristalino e efeitos de partículas de segunda fase da liga (SHEASBY; PINNER, 2001).

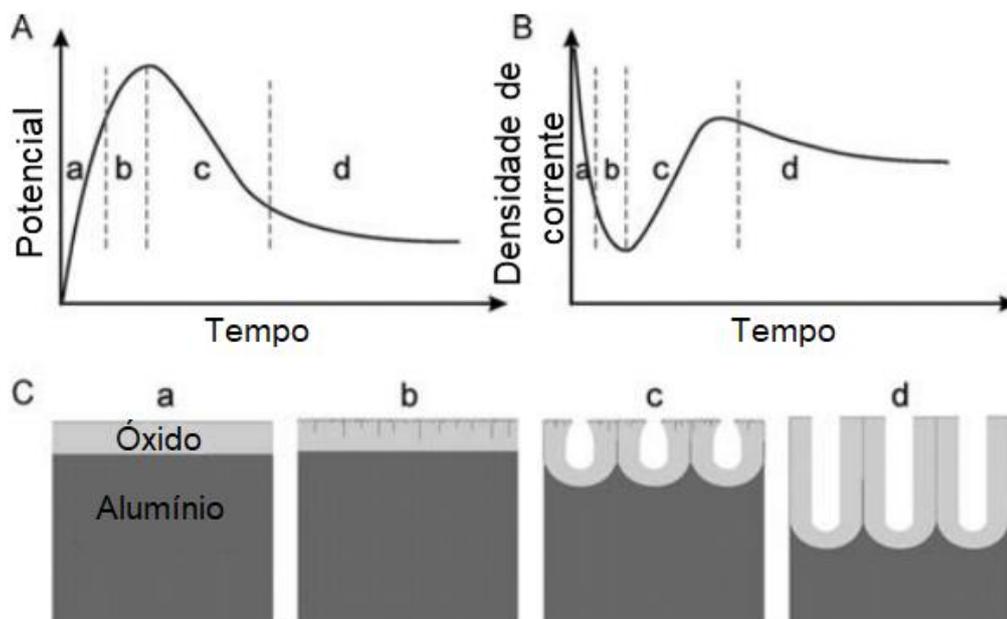
3.2.2 Crescimento do óxido poroso

O crescimento do óxido depende de vários fatores, como o potencial ou densidade de corrente aplicada, composição e temperatura do eletrólito (YEROKHIN, 2010). A porosidade inicia pela instabilidade do filme, que está sob tensão mecânica durante o crescimento do filme anódico. Os estágios do crescimento são facilmente detectáveis na relação entre a tensão (ou a corrente) com o tempo (PARKHUTIK, 1986).

Na Figura 3, estão apresentados os transientes para a anodização no modo galvanostático (A) e modo potencioestático (B) em solução 20% (em peso) de ácido sulfúrico. Quando uma densidade de corrente constante é aplicada, o potencial

aumenta quase linearmente com o tempo (A.a). Esse estágio está relacionado com o crescimento da camada barreira. Com a perda da linearidade, associada com a nucleação dos poros, o segundo estágio é atingido (A.b). O máximo de potencial é alcançado no terceiro estágio (A.c). O último estágio (A.d) corresponde ao crescimento da camada porosa e é caracterizado pela estabilização do potencial. No modo potencioestático, a densidade de corrente diminui durante o crescimento da camada barreira (B.a) e dissolução localizada que dará origem aos poros (B.b). A densidade de corrente tende a aumentar durante a formação dos poros até o valor máximo (B.c), a partir do qual ocorre o crescimento da camada porosa (B.d) (EFTEKHARI, 2008).

Figura 3 - Transientes de anodização porosa de alumínio com controle galvanostático (A) e controle potencioestático (B)

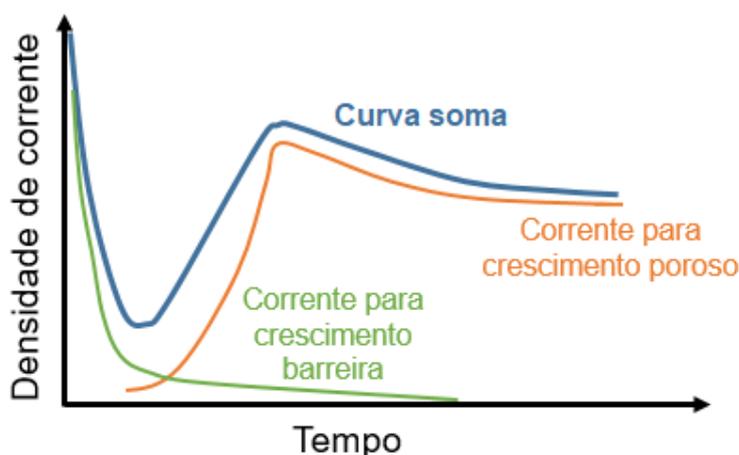


Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

A rugosidade da superfície, defeitos e a presença de impurezas fazem com que a distribuição de corrente não seja uniforme na camada barreira. Isso faz com que a dissolução localizada seja maior em alguns pontos e ocorra o espessamento do óxido. O aquecimento local e as tensões mecânicas geradas também favorecem o consumo de alumínio e o crescimento do óxido. Depois de formados os poros, a

maior parte da corrente é utilizada para o crescimento da camada porosa, conforme pode ser visualizado na Figura 4 (EFTEKHARI, 2008).

Figura 4 - Distribuição da densidade de corrente durante a anodização porosa para o crescimento da camada barreira e da camada porosa.



Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

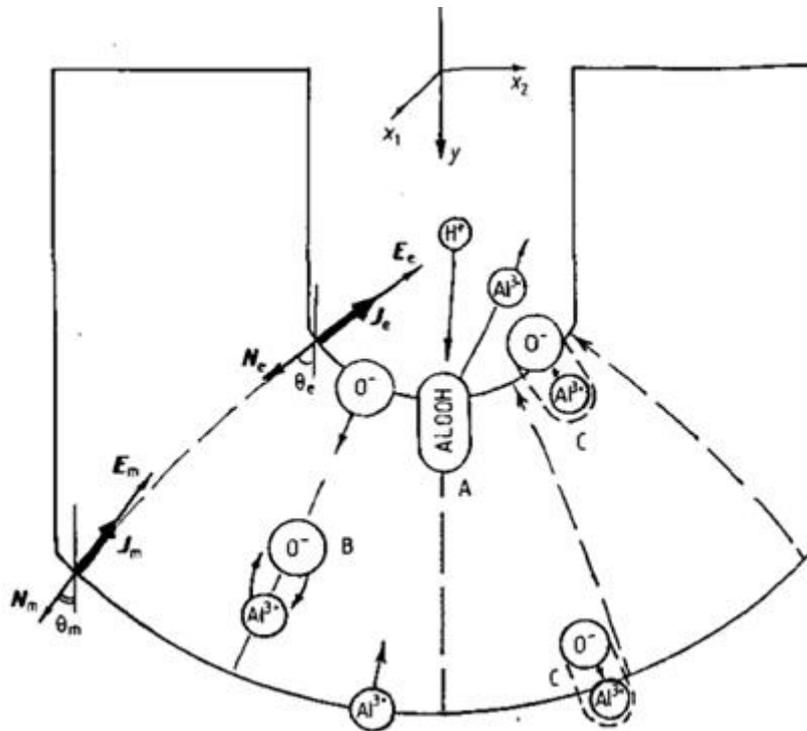
Parkhutik e Shershulsky (1992) definiram que no quarto estágio o chamado estado estacionário é atingido, isto é, a estrutura com células hexagonais e um poro central está formada. No estado estacionário, a taxa de crescimento e de dissolução estão em equilíbrio e a densidade de corrente na anodização potencioestática ou potencial de anodização na anodização galvanostática permanece quase constante (EFTEKHARI, 2008). Nesse estágio, o crescimento poroso e a geometria dos poros são quase independente do tempo (exceto espessura da camada porosa), pois a interface óxido/eletrólito é constante. Logo, o crescimento do quarto estágio é um crescimento autoconsistente (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, 1992).

O crescimento externo, ou seja, na interface óxido/eletrólito, ocorre pela ejeção de Al^{3+} e a reação com O^{2-} e O^- do eletrólito, como foi descrito no item 3.2. Além disso, nessa interface há dissolução do óxido na interação óxido/eletrólito estimulada pelo campo elétrico. Com o movimento de O^- para dentro do óxido, ocorre também o crescimento na interface metal/óxido. Dessa forma, essa interface é deslocada para dentro (PARKHUTIK; MAKUSHOK; SHERSHULSKII, 1986).

Expressões para o tamanho dos poros e células dos poros em função da tensão, temperatura e pH foram desenvolvidas por Parkhutik e Shershulskii (1992).

A Figura 5 é a representação esquemática utilizada por eles para estimar as reações envolvidas e a distribuição do campo elétrico no óxido durante o estado estacionário da anodização, onde N_m e N_e são vetores normal à superfície J_m e J_e , são densidades de corrente, E_m e E_e são vetores do campo elétrico, das interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito, respectivamente. Eles negligenciam a penetração do campo elétrico no eletrólito (dupla camada elétrica), a difusão na corrente iônica e a adsorção iônica, mas é possível obter importantes relações das equações deduzidas por eles, especialmente as Equações 6-8. Por exemplo, o raio do poro aumenta linearmente com a tensão aplicada e aumenta com o pH do eletrólito.

Figura 5 - Representação esquemática do crescimento poroso durante a anodização.



Fonte: adaptado de Parkhutik e Shershulsky (1992).

$$R_m = \frac{-U_a/E_{\theta 0}}{(1-k_2)\ln(1-k_2)} \quad (6)$$

$$R_m = \frac{U_a/E_{\theta 0}}{k_3(1-k_3)} \quad (7)$$

$$R_m = \frac{R_{mo}}{1 - 2,3npH[\ln(\frac{\alpha k_d A_o}{\beta k_o B})]^{-1}} \quad (8)$$

Onde: R_m é o tamanho da célula porosa, U_a é a tensão aplicada ao longo da espessura, E_{e0} é o campo elétrico para a taxa máxima de crescimento, n varia de 0 a 1 e relaciona a ejeção de prótons, α e β são coeficientes que relacionam as correntes de crescimento e dissolução, k_d e k_o são coeficientes relacionados à estrutura do óxido, inversamente proporcionais a temperatura, A é o fator exponencial de dissolução, B é o fator exponencial de oxidação, R_{mo} é o vetor radial, k_1 , k_2 e k_3 são coeficientes calculados a partir de outras variáveis descritas por Parkhutik e Shershulsky (1992).

O campo elétrico diminui da superfície para o interior. Na superfície, o campo elétrico deve ser mínimo para que ocorra o crescimento, o que geralmente ocorre. Nesse sentido, as propriedades elétricas do óxido podem ser relevantes durante o crescimento (PARKHUTIK; SHERSHULSKII, 1986). Além disso, é conhecido que existem heterogeneidades, tanto na profundidade, devido a não planaridade da camada barreira e ao acúmulo de cargas, quanto na lateral, tal que o campo elétrico é máximo no centro dos poros e decresce em direção à parede dos poros (PARKHUTIK; SHERSHULSKII, 1992).

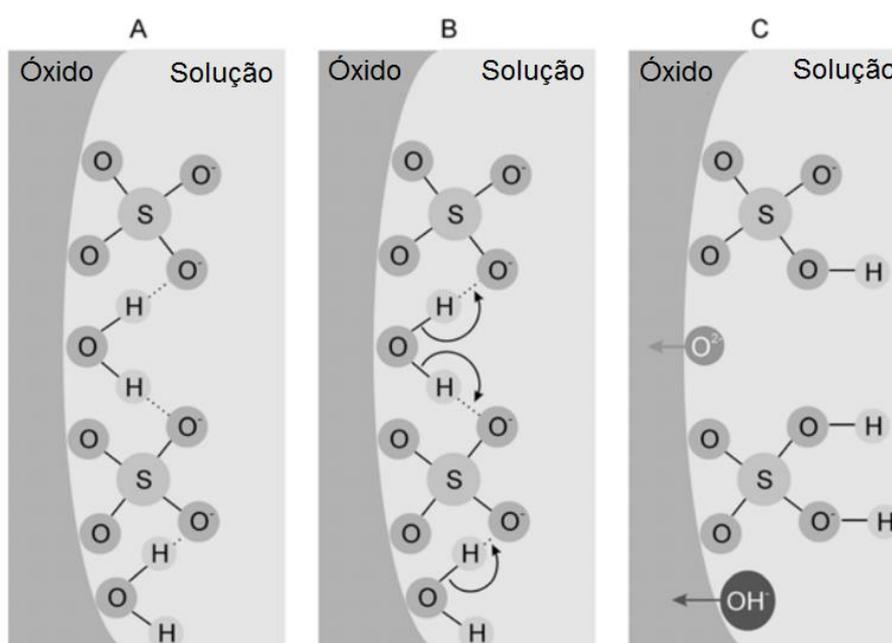
3.2.3 Anodização crômica e eletrólitos livres de cromo hexavalente

As limitações impostas a quase duas décadas motivaram estudos ao longo dos últimos anos por busca de alternativas em substituição aos compostos de Cr^{6+} , carcinogênico. É importante dizer que na maioria dos produtos e processos comerciais esses compostos já não são utilizados, mas alguns nichos do mercado ainda carecem de processos alternativos que tenham as mesmas propriedades e desempenho dos óxidos anódicos com Cr (VI) (ABRAHAMI *et al.*, 2017).

A primeira alternativa comercial foi a anodização com ácido fosfórico. O óxido produzido nesse eletrólito é, em geral, mais fino e mais poroso, comparado ao óxido anódico de ácido crômico. A resistência a umidade é um diferencial, mas o óxido possui resistência à corrosão inferior ao óxido anódico de ácido crômico e o uso de revestimentos com inibidor de corrosão é necessário (ABRAHAMI *et al.*, 2017).

Em comparação com os óxidos de ácido fosfórico, a anodização em ácido sulfúrico produz óxidos mais densos, sendo um dos eletrólitos mais utilizados comercialmente nas aplicações que requerem resistência à corrosão. Além da resistência à corrosão, em geral, esses óxidos apresentam boa resistência ao desgaste, entretanto, promovem baixa adesão a outro revestimento (ABRAHAMI *et al.*, 2017). Dessa forma, o ácido sulfúrico é geralmente utilizado para a produção de peças decorativas ou resistentes ao desgaste (THE CANNING HANDBOOK, 1982). A concentração de ácido sulfúrico geralmente usada no banho de anodização é de 5 a 25% (em peso) (YEROKHIN, 2010). Na Figura 6, pode-se visualizar como ocorre o processo de formação de O^{2-} e OH^- na interface óxido/eletrólito na anodização sulfúrica.

Figura 6 - Geração de O^{2-} e OH^- na interface óxido/eletrólito pela interação entre moléculas de água e SO_4^{2-} adsorvido



Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

Como alternativas, também existe o uso de misturas de eletrólitos, como as misturas de ácido sulfúrico com ácidos carboxílicos (MACHADO *et al.*, 2020), ácido sulfúrico e ácido fosfórico, cujos óxidos possuem algumas propriedades comparáveis aos óxidos anódicos de ácido crômico (ABRAHAMI *et al.*, 2017), além da mistura de ácido sulfúrico e ácido tartárico (DATILLO *et al.*, 2002, SETIANTO; KORDA, 2019).

Esta última tem a desvantagem de ser menos porosa e apresentar maior dificuldade a penetração de adesivos. Em contrapartida, apresentam resistência à corrosão superior ao óxido anódico de ácido sulfúrico (ABRAHAMI *et al.*, 2017). Um dos mecanismos propostos evidencia que a reação do ácido tartárico com Al^{3+} gera tartarato de alumínio que, por ter baixa solubilidade em água, precipita nos poros e pode ser redissolvido em um meio agressivo, agindo como um tampão (MARTÍNEZ-VIADEMONTTE *et al.*, 2020). A anodização com ácido bórico – sulfúrico (LELAND; MOJI, 1990) produz óxidos com poros mais finos e arranjo mais uniforme comparado ao óxido anódico de ácido crômico.

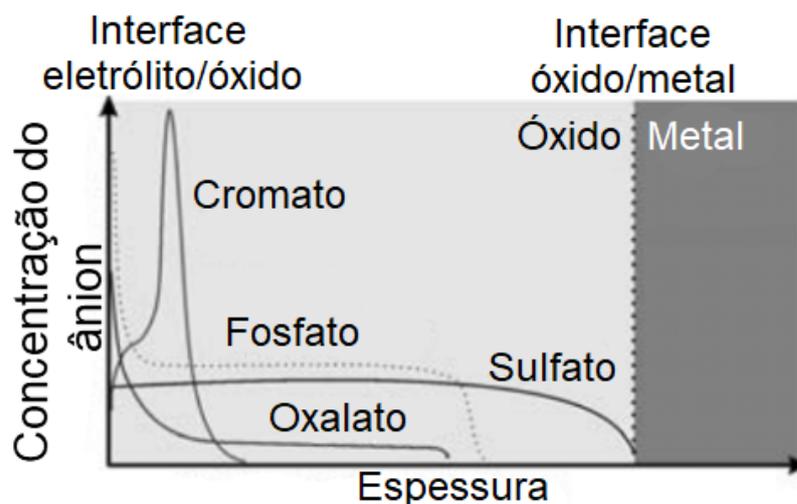
3.2.4 Incorporação de espécies no óxido

Como o ânodo está carregado positivamente, partículas com carga negativas são atraídas e podem ser incorporadas ao óxido. Essa incorporação não ocorre de maneira uniforme, como veremos a seguir, pois a base semiesférica dos poros faz com que o campo elétrico não seja igual em todas as porções do óxido (ABRAHAMI *et al.*, 2017).

A incorporação de ânions ocorre tanto na anodização do tipo barreira quanto no tipo porosa, mas tende a ser mais intensa na formação de filmes porosos (HENLEY, 1982). Isso ocorre devido ao maior tempo de exposição do óxido e a penetração do eletrólito nos poros (EFTEKHARI, 2008).

A maior parte do óxido é formada na interface óxido/metal e os ânions que estão no eletrólito são adsorvidos nessa interface. Ânions como fosfato, sulfato e oxalato migram para dentro do óxido e são incorporados. Na Figura 7, está representado o perfil da concentração de alguns ânions. A concentração de sulfato é constante na maior parte da espessura e tende a diminuir próximo a interface óxido/metal, enquanto para o oxalato tende a ser maior na interface eletrólito/óxido (EFTEKHARI, 2008).

Figura 7 - Perfil da concentração dos ânions cromato, fosfato, oxalato e sulfato na espessura do óxido anódico de alumínio



Fonte: adaptado de Eftekhari (2008).

A presença e distribuição de ânions incorporados são fatores cruciais para garantir altas propriedades dielétricas dos óxidos (por exemplo, em aplicações como capacitores) ou, se necessário, controle do fenômeno *breakdown* (YEROKHIN, 2010, p. 92). A incorporação de ânions modifica as propriedades mecânicas do óxido e a quantidade, assim como a distribuição ao longo do óxido depende das condições da anodização, como a densidade de corrente e a temperatura do eletrólito (EFTEKHARI, 2008).

Os ânions entram na camada barreira por microfissuras e a concentração diminui na direção da interface óxido/metal (PATERMARAKIS; CHANDRINOS; MOUSSOUTZANIS *et al.*, 2001). A distribuição de ânions ao longo da parede das células, ou seja, ao longo da espessura do óxido, é semelhante à observada na camada barreira. A concentração próxima a interface parede da célula/eletrólito tende a ser menor que no interior da parede (EFTEKHARI, 2008).

Também ocorre a adsorção química de hidroxilas e moléculas de água na superfície do óxido. A quantidade absorvida é cerca de 100 hidroxilas/nm² em óxido anódico poroso formado em solução de ácido sulfúrico e é independente da concentração de ácido sulfúrico utilizada, temperatura do eletrólito e da densidade de corrente (PALIBRODA; MARGINEAN, 1994).

Tendo-se conhecimento da incorporação inevitável de espécies do eletrólito no óxido anódico, nesta pesquisa foi utilizado esse fato para promover a incorporação simultânea de espécies potencialmente inibidoras de corrosão por meio da escolha do eletrólito.

3.2.5 Anodização Dupla

Este processo consiste em produzir um revestimento composto por duas camadas de óxido de anodização de alumínio. Isto é possível com a reanodização de um óxido poroso em um banho formador de óxido barreira, portanto, um processo caracterizado por pelo menos duas etapas. Ganha-se excelente resistência à corrosão com um processo livre de componentes com cromo hexavalente e a manutenção da maior parte da camada porosa permite a ancoragem de tintas e colas ou o processo de selagem (KNORNSCHILD *et al.*, 2019).

Knornschild *et al.* (2019) verificaram por meio de uma micrografia eletrônica de varredura que o óxido formado na liga de alumínio AA1200 é composto com uma camada barreira espessa e uma camada porosa. Nesse caso, a anodização dupla foi feita em solução de ácido sulfúrico e a reanodização em solução de ácido cítrico. Além disso, o óxido em ensaio de cronoamperometria em 0,1 M NaCl da liga AA2024, produzido no processo descrito na patente, tem maior resistência à corrosão que o óxido poroso crescido em ácido sulfúrico e o óxido barreira produzido somente em banho de ácido cítrico, pois a corrente sobe mais lentamente durante o ensaio de corrosão que com os outros óxidos citados.

Consta em Knornschild *et al.* (2019) que o processo é caracterizado pela anodização galvanostática com densidade de corrente de 2 a 20 mA.cm⁻² em banho de ácido sulfúrico de 5 a 15% (em massa), temperatura entre 15 e 30°C, com ou sem agitação durante 20 a 40 minutos. A primeira etapa mencionada produz um óxido poroso de 3 a 30 µm. Em seguida, deve ser feita a lavagem com água deionizada. A segunda etapa realiza a anodização em banho formador de óxido barreira como ácido cítrico, citrato de amônio ou ácido bórico com concentração entre 0,01 M e 0,5 M no modo galvanostático com densidade de corrente de 5 a 30 mA.cm⁻². O banho deve permanecer sob agitação e em temperatura entre 20 e 28°C. A taxa de crescimento do óxido barreira é cerca de 1,2 nm/V. O óxido barreira

crescido pode ter até 500 nm de espessura, a depender da escolha do eletrólito e da tensão atingida.

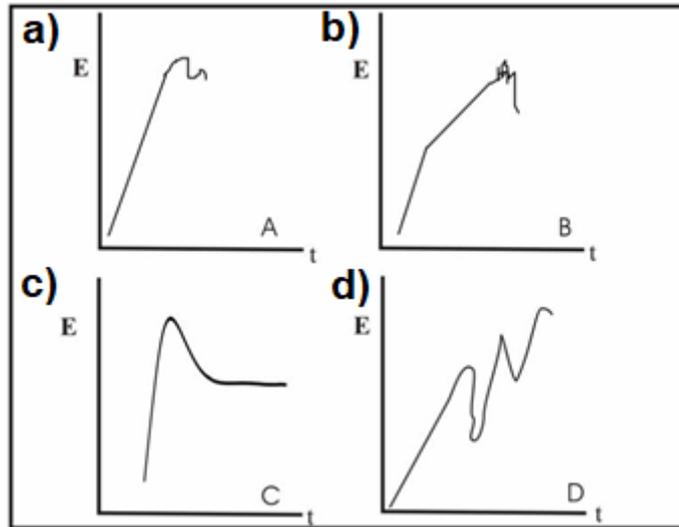
3.2.6 Quebra do dielétrico e centelhamento

A quebra do dielétrico ou *sparking* é um fenômeno que ocorre na interface óxido/eletrólito, gerando a cristalização do óxido devido ao aquecimento localizado (YAHALOM; ZAHAVI, 1971). A quebra do dielétrico depende da liga metálica e a resistividade do eletrólito. Elementos de liga e impurezas e outros fatores podem influenciar no potencial de quebra do dielétrico (IKONOPISOV, 1977; LEE; PARK, 2014).

As centelhas geradas percorrem a superfície, pois os elétrons injetados do eletrólito para o óxido criam um alto campo elétrico, podendo ocorrer a liberação de outros elétrons e ionização. A multiplicação das centelhas individuais ocorreria como em uma avalanche. A quebra do dielétrico e o crescimento do filme podem ocorrer simultaneamente e o filme volta a crescer em uma segunda anodização. (IKONOPISOV, 1977; IKONOPISOV *et al.*, 1979; IKONOPISOV *et al.*, 1977).

O fenômeno pode ser observado pela formação de faíscas na superfície do eletrodo de trabalho e flutuações ou quedas de tensão no transiente de anodização (LEE; PARK, 2014). Na Figura 8, Oliveira (2009) demonstra a resposta no transiente de anodização em algumas situações. Em (a) o potencial atinge o um valor máximo, chamado de potencial de ruptura e, em seguida, ocorre a quebra eletrolítica. Em (b), ocorre uma mudança na taxa de crescimento antes de ocorrer a quebra. Em (c), não ocorre quebra e o óxido formado tem estrutura porosa regular, conforme foi tratado no item 3.2.2. Em (d,) o crescimento “oscilatório” é causado por processos de crescimento e dissolução simultâneos (OLIVEIRA, 2009 *apud.* PARKHUTIK, 1992). Geralmente, são formadas rachaduras, descontinuidades e regiões com cristalização no óxido, defeitos que modificam as propriedades do material (LEE; PARK, 2014).

Figura 8 - Curvas características do potencial em função do tempo para diferentes condições de anodização galvanostática



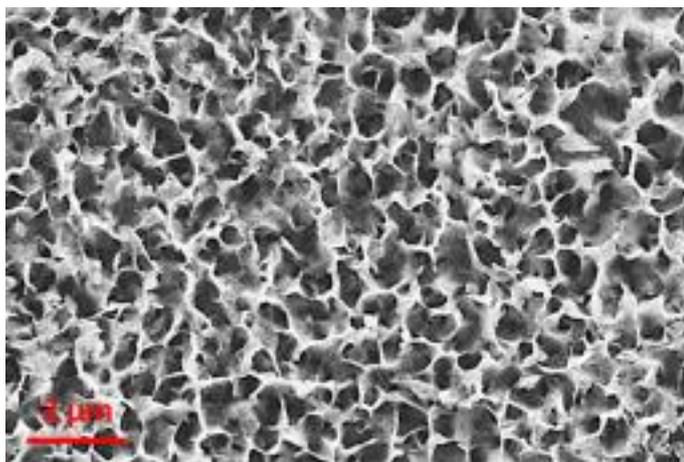
Fonte: adaptado de Oliveira (2009).

3.2.7 Selagem hidrotérmica

Para algumas aplicações, a existência dos poros é uma grande desvantagem, já que os poros são facilmente penetrados e possibilitam o acesso de agentes corrosivos. Dentre as etapas de pós-tratamento possíveis, existe a selagem. Esse processo pode ser realizado em água em ebulição, chamada de selagem tradicional hidrotérmica, ou em soluções como soluções de dicromato, sais de níquel, sol-gel e ácidos orgânicos (YANG *et al.*, 2018).

Na selagem hidrotérmica, o alumínio anodizado é submerso em água com pureza adequada, pH neutro e em temperatura de 90 a 100°C (VIEIRA COELHO *et al.*, 2020). A reação que ocorre é a hidratação da alumina amorfa existente gerando pseudoboemita (boemita parcialmente cristalina) ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$) ou boemita (USMAN; SCENINI; CURIONI, 2020). Após o processo, os poros ficam parcialmente bloqueados e sem a estrutura porosa inicial observada logo após a anodização porosa (USMAN; SCENINI; CURIONI, 2020; GONZÁLEZ-ROVIRA *et al.*, 2020). Na Figura 9, visualiza-se a morfologia da superfície modificada após a selagem hidrotérmica de um óxido anódico em AA2024-T3 obtido em eletrólito tartárico-sulfúrico.

Figura 9 - Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do óxido de alumínio após a selagem hidrotérmica



Fonte: adaptado de Usman, Scenini e Curioni (2020).

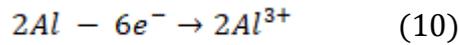
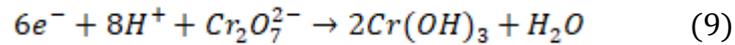
De modo complementar, o efeito da selagem hidrotérmica na solução com o complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado foi estudado, verificando se ocorre a incorporação de nióbio e o comportamento eletroquímico em comparação com a selagem hidrotérmica tradicional, pelo efeito barreira produzido pelo processo de selagem e inibidor com a incorporação de espécie de nióbio, assim como proposto por Usman, Scenini e Curioni (2020).

3.3 REVESTIMENTOS SEM CROMO HEXAVALENTE

“Os revestimentos de conversão à base de cromo hexavalente possibilitam excepcional proteção contra corrosão com custo relativamente baixo” (BECKER, 2019, p. 1). As grandes vantagens destes revestimentos são resistência à corrosão, boa adesão e propriedades *self-healing*. Resumidamente, os íons Cr^{6+} ficam armazenados no revestimento e, por terem certa mobilidade, podem se difundir e serem reduzidos a Cr^{3+} na forma de óxidos e hidróxidos insolúveis. Tal efeito causa a redução da taxa de corrosão do alumínio devido à inibição catódica. Entretanto, o cromo hexavalente é tóxico e carcinogênico, existindo uma demanda por alternativas a este tratamento (BECKER, 2019).

Em uma liga Al-Cu, o cromato residual rapidamente inibe as reações catódicas de precipitados com Cu pela rápida adsorção. Além disso, os filmes são menos susceptíveis à adsorção de cloreto. O óxido de Cr (III) hidratado é inerte e

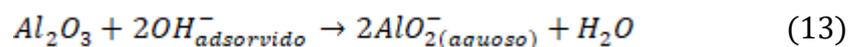
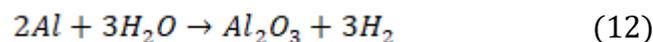
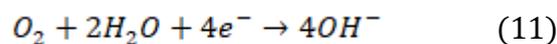
hidrofóbico. A reação de formação do hidróxido de cromo III é (KENDING *et al.*, 2001):



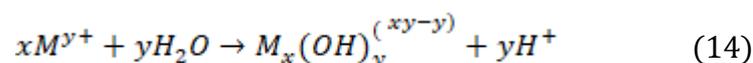
Apesar da ação rápida, a concentração de Cr^{6+} diminui com o tempo de imersão em solução com cloreto e a proteção contra a corrosão diminui bruscamente (WAN *et al.*, 1995).

Cromato de zinco e fosfato de zinco, usados como pigmentos em revestimentos de aços, promovem a inibição pela rápida deposição de Cr_2O_3 . O cromato de zinco age diminuindo a dissolução do metal, sendo formada uma camada de cromatos e produtos de corrosão nos pites. A ação é imediata após a imersão, mas perde um da ação após algumas horas de imersão contínua. Já o fosfato de zinco apresenta menor inibição e, em taxa mais lenta devido a pequena velocidade de deposição de fosfato (BASTOS; FERREIRA; SIMÕES, 2006).

Matter *et al.* (2012) estudaram a corrosão de liga AA2024-T3 em nitrato de amônio de Ce^{3+} e Ce^{4+} . A reação catódica mais relevante perto de pH neutro é a redução de oxigênio, causando o aumento de pH local, seguida pela da oxidação de alumínio da matriz próxima das partículas de segunda fase, ainda podendo ocorrer a dissolução do óxido. O mecanismo é exemplificado por meio das reações:



Quando são adicionados sais de Ce, ocorre a inibição pela formação de precipitados insolúveis (óxidos e hidróxidos). O mecanismo é constituído pela hidrólise de cátions de terras raras (BAES; MESMER, 1976).



Os hidróxidos de cério precipitam nas áreas catódicas (regiões com pH alcalino) e as bloqueiam, o que retarda as reações catódicas e inibem as reações

anódicas, retardando o processo corrosivo. O pH é importante para determinar o mecanismo, a formação de depósitos, tal que o nitrato de amônio de cério III ou IV podem atuar como inibidores ou ajudar no processo corrosivo, corrosão uniforme quando sem ação e corrosão localizada com efeito dos sais.

De maneira geral, podemos agrupar os revestimentos sem cromo hexavalente como revestimentos à base de (BECKER, 2019):

- Óxidos e hidróxidos de cromo trivalente;
- Terras raras (elemento cério, por exemplo);
- Zircônia/titânio;
- Sol-gel;
- *Smart coatings* com inibidores de corrosão; e
- Oxiânions de metais de transição.

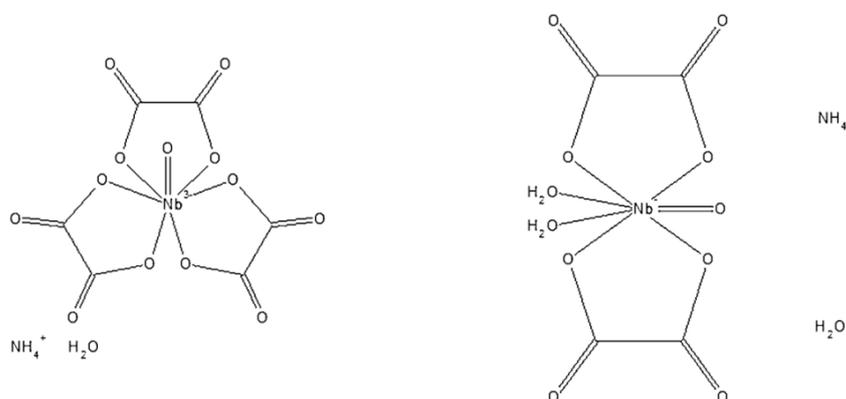
Especificamente no último tipo de revestimento, grupo em que se encontra o eletrólito estudado neste trabalho, são utilizados cátions de metais de transição no seu maior estado de oxidação formando oxiânions estáveis em solução aquosa e, posteriormente, óxidos insolúveis. Os mais estudados e mais promissores são permanganatos (MnO_4^-), molibdatos (MoO_4^{2-}) e vanadatos (VO_4^{3-}) (BECKER, 2019). Por exemplo, Yoganandan *et al.* (2018) propuseram a selagem em solução de KMnO_4 e NH_4VO_3 de óxidos de anodização tartárico-sulfúrica em um processo livre de cromo hexavalente e com resistência à corrosão e propriedades mecânicas comparáveis ao óxido anódico de ácido crômico. Eles mencionaram que os óxidos e hidróxidos de Mn insolúveis fornecem proteção por formar uma camada barreira ao acesso de Cl⁻, enquanto os compostos de V, que possuem grande mobilidade, atuam como inibidores na formação de camada passiva.

3.4 COMPLEXO OXALATO AMONIACAL DE NIÓBIO HIDRATADO

O complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado é utilizado como precursor em reações (de obtenção de Nb_2O_5 , por exemplo), como catalisador e ainda pode ser depositado como revestimento pelos processos de precipitação ou impregnação (PAPULOVSKIY *et al.*, 2020). A estrutura do complexo está apresentada na Figura 10.

Segundo Jehng e Wachs (1991), complexos de nióbio podem existir em soluções alcalinas e ácidas. Devido à grande afinidade com o oxigênio e baixa solubilidade em água, em soluções aquosas tendem a polimerizar para o estado coloidal. Os grupos NbO^{3+} podem estar ligados a 1, 2 ou 3 oxalatos, sendo que a quantidade de unidades de oxalato associadas depende do pH, da concentração de nióbio e de ácido oxálico (JEHNG; WACHS, 1991). Nas fases com duas e três unidades de oxalato, a rede de ligações de hidrogênio estabiliza a estrutura e as moléculas de água preenchem espaço livre da estrutura cristalina (PAPULOVSKIY *et al.*, 2020).

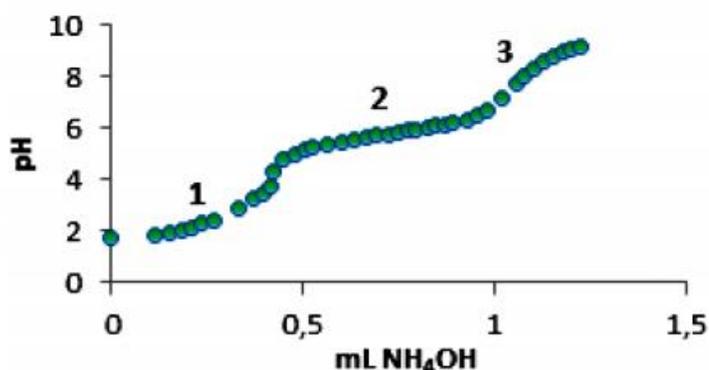
Figura 10 - Estruturas conhecidas do complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$)



Fonte: adaptado de Papulovskiy *et al.* (2020).

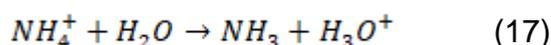
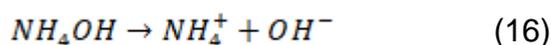
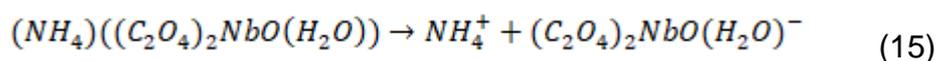
Gómez e Rodríguez-Páez (2008) estudaram a síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 a partir de oxalato amoniacal de nióbio hidratado - $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - água e/ou ácido acético como solvente e hidróxido de amônio. Na curva de titulação (Figura 11), são identificadas três regiões de consumo de OH^- . Os pH 5 e 7,1 foram escolhidos para a síntese, correspondendo à segunda região de consumo de hidroxila.

Figura 11 - Curva de titulação da solução 0,2 M oxalato de nióbio com hidróxido de amônio

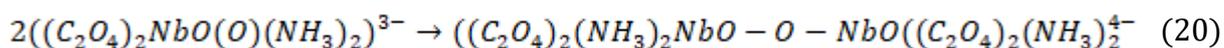
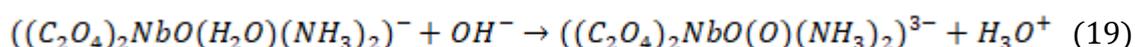
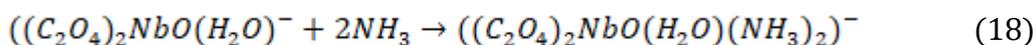


Fonte: adaptado de Gómez e Rodríguez-páez (2008).

Com base nos resultados obtidos, um mecanismo de síntese foi construído. A primeira etapa consiste na dissolução do oxalato amoniacal de óxido de nióbio hidratado:



Com adição de NH₄OH, são favorecidas as reações:



Gómez e Rodríguez-Páez (2008) relatam que o NH₄OH em excesso é incorporado na estrutura do complexo devido ao maior poder quelante em relação ao oxalato. O aumento do pH ocorre pela adição e incorporação de grupos amino, que agem como agente precipitante. Com o aumento do pH, a hidroxilação dos complexos de nióbio é favorecida e, embora o hidroxil não seja um quelante melhor que o grupo amino, a hidroxilação é possível se houver OH⁻ em quantidade suficiente.

Feng *et al.* (2012) sintetizaram o complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado utilizando o $\text{Nb}(\text{OH})_5$ como precursor. Posteriormente, folhas de alumínio foram imersas nessa solução com pH ajustado em 2,1. Segundo eles, a reação de H^+ com o Al nos microporos da amostra causa o aumento do pH e a deposição do complexo. As amostras foram lavadas, calcinadas para remoção dos grupos amino e oxidação para, finalmente, ocorrer a obtenção de um filme de Nb_2O_5 . O compósito formado, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, ainda foi utilizado em anodização posterior.

Em pesquisa anterior do grupo, Atz (2005) utilizou o complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado como eletrólito para anodização porosa e anodização barreira de folhas de alumínio de alta pureza (99,999%). Ela verificou que houve a incorporação do elemento nióbio nos óxidos anódicos de alumínio e um efeito protetor para o alumínio. Na tese, são apresentados resultados da anodização das amostras de alumínio com densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ e, na maioria das amostras, a tensão de 100 V. Para a anodização barreira, a concentração foi variada de 0,073 a 0,2 M e o pH de 4,6 a 8. Já para anodização porosa, foi analisado 0,073 a 0,5 e pH de 1,2 a 2,0.

Tendo conhecimento da estrutura do complexo e o seu uso como precursor em substrato de alumínio, além dos aspectos relacionados com a incorporação de espécies do eletrólito no óxido anódico, o presente trabalho associa a anodização dupla e a incorporação de nióbio na anodização com complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado, já estudada por Atz (2005) para alumínio puro.

3.5 ANÁLISE DO ÓXIDO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A referente técnica tem sido utilizada no estudo de processos interfaciais por possuir grande precisão graças ao caráter estacionário que permite fazer várias medidas e por ser um ensaio não destrutivo. Uma perturbação é aplicada no sistema na forma de uma onda senoidal de potencial. A impedância pode ser expressa como um vetor em que o módulo $|\vec{Z}| = |\vec{V}| + |\vec{I}|$ com ângulo de fase $\theta = (\omega t) - (\omega t + \varphi) = -\varphi$ ou como um número complexo (FERNANDES, 2007):

$$Z = Z_{real} + iZ_{imaginário} \quad (21)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (21)$$

$$\tan \theta = Z_{imag} / Z_{real} \quad (22)$$

A ensaio é normalmente feito em uma ampla faixa de frequências e os resultados são expressos em coordenadas retangulares Z_{real} *versus* Z_{imag} , chamado de diagrama de Nyquist, e em coordenadas polares por magnitude $|Z|$ e ângulo de fase *versus* frequência angular, chamados de diagramas de Bode. Em uma resistência, devido à proporcionalidade entre o potencial e a corrente, a impedância de um elemento resistivo é igual à própria resistência. Para um capacitor, a carga é proporcional à diferença de potencial. A impedância de um elemento capacitivo é (FERNANDES, 2007):

$$Z_c = \frac{-j}{\omega C} \quad (23)$$

A constante de tempo τ é o tempo de relaxação para um novo estado estacionário após a perturbação. É dada em segundos pelo produto da resistência (em ohms) e a capacitância (em Faraday). A frequência do processo pode ser calculada pela constante de tempo. Processos com menor τ são mais rápidos e ocorrem em altas frequências, enquanto processos com maior τ são mais lentos e ocorrem em baixas frequências (AMIRUDIN; THIERRY, 1995). A constante de tempo e a frequência estão expressas abaixo:

$$\tau = RC(x) \quad (24)$$

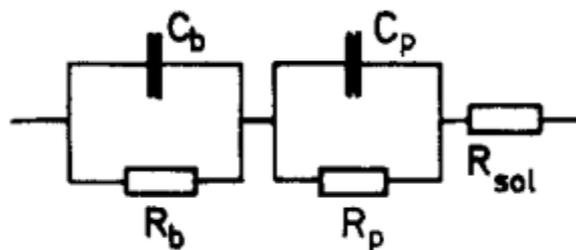
$$f = \frac{1}{2\pi\tau(x)} \quad (25)$$

Sobre a validação de dados experimentais, causalidade, linearidade, estabilidade e finitude, transformadas Kramers-Kronig (transformadas K-K) são utilizadas para validação. Elas basicamente consistem em relações matemáticas que transformam componentes reais em imaginárias e vice-versa (AMIRUDIN;

THIERRY, 1995). Um dos métodos mais utilizados para a avaliação dos resultados é o do circuito elétrico equivalente (CEE), baseado no fato de que “qualquer célula eletroquímica pode ser representada por um modelo elétrico” (FERNANDES, 2007, p. 16) composto por resistores, capacitores e indutores (FERNANDES, 2007).

Hitzig, Jüttner e Lorenz (1986) analisaram a camada barreira não porosa e a camada porosa em separado, sendo que as camadas são caracterizadas pela espessura, pela constante dielétrica e pela condutividade elétrica do óxido. A simulação foi testada em alumínio puro e ligas das séries 2xxx, 6xxx e 7xxx anodizadas em ácido sulfúrico no modo galvanostático e seladas em água destilada fervente ou em solução de dicromato em uma taxa de 3 min/ μm . O circuito equivalente proposto inicialmente foi o mesmo escolhido por outros pesquisadores, como veremos a seguir, com a resistência da solução em série com dois componentes RC, o de altas frequências associado à camada porosa e o de baixas frequências associado à camada barreira (Figura 12).

Figura 12 - Circuito elétrico equivalente para camadas de óxido no alumínio, em que b denota a camada de barreira e p a camada porosa

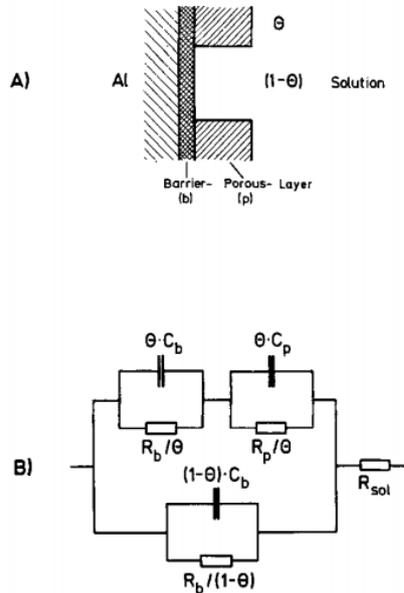


Fonte: adaptado de Hitzig, Jüttner e Lorenz (1986).

Adicionalmente, Hitzig, Jüttner e Lorenz (1986) introduziram um parâmetro de superfície θ que indica a fração coberta com óxido intacto e propuseram dois circuitos equivalentes. Na Figura 13 (b), está representado o CEE para a primeira situação, chamada de “pites passivos”. Nesse caso, a camada porosa foi deteriorada, mas ainda há óxido barreira (Figura 13 (a)). Quando $\theta = 1$, o CEE se torna igual ao da Figura 12. Outro modelo foi proposto para a situação em que não há mais óxido e o alumínio metálico fica exposto, chamada de “pite ativo” (Figura 14 (a)). O CEE desse sistema está representado na Figura 14 (b), em que C_{dl} é a

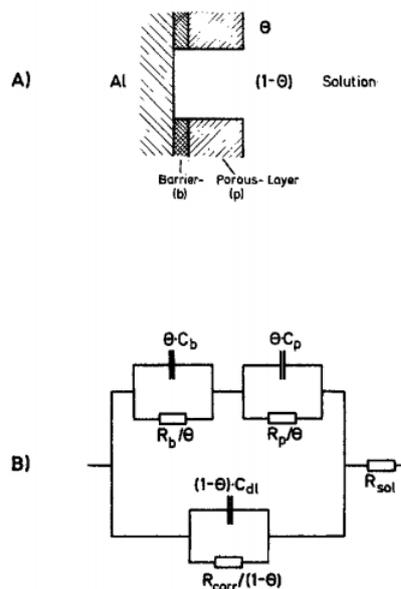
capacitância da dupla camada elétrica e R_{corr} é a resistência de polarização associada.

Figura 13 - Representação esquemática de uma camada de óxido não homogênea em alumínio com um "pite passivo" (A) e o circuito equivalente (B)



Fonte: adaptado de Hitzig, Jüttner e Lorenz (1986).

Figura 14 - Representação esquemática de uma camada de óxido não homogênea em alumínio com um "pite ativo" (A) e o circuito equivalente (B)



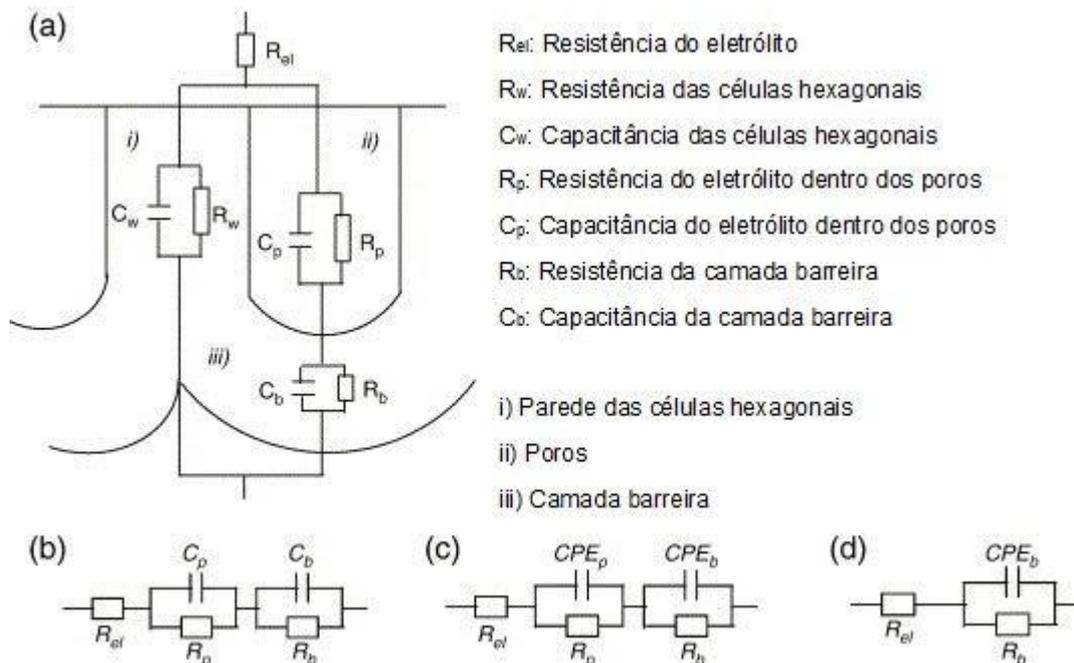
Fonte: adaptado de Hitzig, Jüttner e Lorenz (1986).

Em óxido anódico poroso, “a fina camada barreira e a camada porosa são consideradas independentes uma da outra” (ZHAO *et al.*, 2006, p. 6847). Zhao *et al.* (2006) discorrem sobre os modelos de CEE para filmes anódicos. Na Figura 15, são destacados o modelo geral (a), modelos simplificados (b) e (c) e simplificado para um filme anódico não selado de alumínio comercialmente puro anodizado em solução de ácido sulfúrico, ácido oxálico e glicerina (d). A resistência e a capacitância da parede do poro podem ser omitidas, já que há pouca passagem de corrente nesta parte do óxido, o que resulta no CEE simplificado representado em Figura 15 (b). Devido à heterogeneidade das camadas porosa e barreira, o comportamento capacitivo é melhor utilizar elementos de fase constante (CPE). O CPE é igual a:

$$CPE = \frac{1}{(j 2\pi f C)^n} \quad (26)$$

Em que j representa um número complexo, f é a frequência em Hertz (Hz), C é a capacitância em Faraday (F) e n é um número adimensional entre 0 e 1. Quando n é igual a 1, o CPE é considerado uma capacitância real. Em filmes não selados, o eletrólito penetra facilmente nos poros, chegando na base da camada barreira. Isto permite simplificar o modelo para o CEE apresentado na Figura 15 (d).

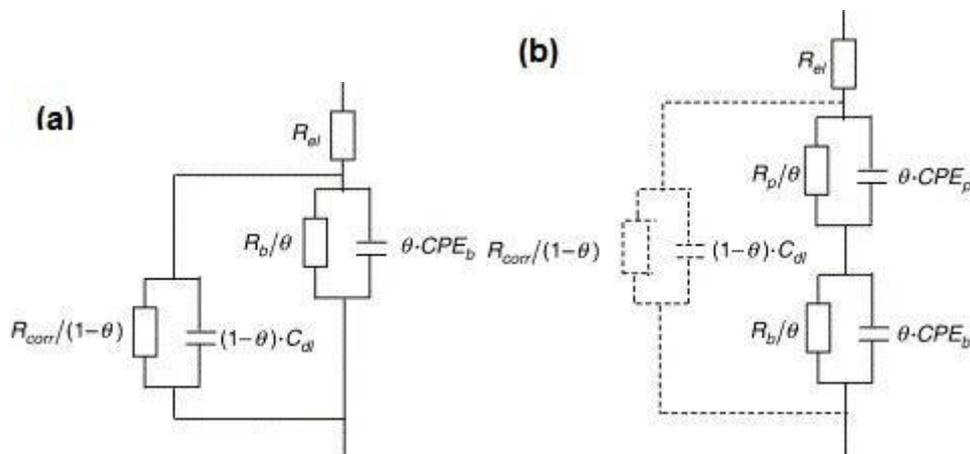
Figura 15 - Circuitos elétricos equivalentes para filmes anódico. Modelo geral (a), modelos simplificados (b) e (c) e modelo simplificado para filme anódico não selado (d)



Fonte: adaptado de Zhao *et al.* (2006).

O ensaio em solução 0,1 M NaCl foi feito em 1, 30, 60 e 150 dias, além da medida em 10 minutos. As amostras eram de liga de alumínio comercialmente pura anodizadas em solução de ácido sulfúrico, ácido oxálico e glicerina. Com 10 minutos de imersão, considerado curto tempo de imersão, os diagramas têm apenas um arco capacitivo que corresponde à camada barreira. O CEE proposto está expresso na Figura 16 (a). Em que: R_{el} é a resistência do eletrólito; R_p é a resistência do eletrólito dentro dos poros; R_b é a resistência da camada barreira; CPE_p é o elemento de fase constante do eletrólito dentro dos poros; CPE_b é o elemento de fase constante da camada barreira; R_{corr} é a resistência de polarização do substrato; C_{dl} é a capacitância da dupla camada do substrato; e θ é a fração do substrato coberto pelo filme anódico. Para θ aproximadamente igual a 1, as camadas barreira e porosa estão intactas. Conseqüentemente, os elementos R_{corr} e C_{dl} do circuito não existem. Com o tempo, o módulo da impedância diminui em baixas frequências e aumenta em altas frequências. O CEE da Figura 16 (b) foi sugerido para longos tempos de imersão (1, 30, 60 e 150 dias). Neste caso, o arco capacitivo de altas frequências corresponde a camada porosa e o de baixas frequências corresponde à camada barreira (ZHAO *et al.*, 2006).

Figura 16 – Circuitos elétricos equivalentes para filmes anódicos em curtos tempos de imersão (a) e longos tempos de imersão (b)



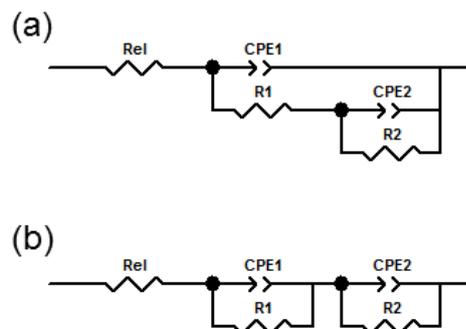
Fonte: adaptado de Zhao *et al.* (2006).

O aumento da capacitância é causado pela penetração do eletrólito nos poros, o que sugere degradação do filme (ZHANG; ZUO, 2019). No mesmo tempo de imersão, óxidos com menor porosidade e estrutura mais regular têm maior

módulo de impedância em médias e altas frequências porque a penetração do eletrólito é dificultada. Zhang e Zuo (2019) também indicam que a porosidade tem influência na R_b . Quanto maior a porosidade do filme, menor será a resistência associada à camada barreira.

Terada *et al.* (2019) estudaram o comportamento da liga AA2024-T3 anodizada em solução ácido tartárico-sulfúrico, selada com cério e com revestidas com sol-gel híbrido em 0,1 M NaCl durante 6 semanas. Eles associam a $R_p//CPE_p$ a médias e altas frequências e $R_b//CPE_b$ a baixas frequências. Garcia *et al.* (2013) concluíram que o circuito equivalente mais apropriado para a liga de alumínio AA2024-T3 em solução aquosa 0,05 M NaCl (até 8 dias) é o que consta na Figura 17 (b). R_{el} é a resistência do eletrólito, R_1 , R_2 , CPE_1 e CPE_2 são as resistências e capacitâncias do sistema, respectivamente. Este circuito tem menor erro calculado entre o valor medido e o valor obtido no *fitting* para $|Z|$, Z' , Z'' e ângulo de fase do que em relação ao primeiro circuito equivalente proposto, que está indicado na Figura 17 (a). Os dois CE são muito semelhantes. A diferença baseia-se na passagem de corrente. No CEE da Figura 16 (b), os elementos elétricos estão completamente separados e a corrente se une antes de passar no segundo $//RC//$, enquanto no CEE da Figura 17 (a) a corrente que passa no segundo $//RC//$ passa apenas pelo elemento resistivo do primeiro $//RC//$.

Figura 17 - Circuitos elétricos equivalentes propostos para o modelo eletrólito/óxido/metal, com $//RC//2$ em série com R_1 (a) e com os dois $//RC//$ completamente separados



Fonte: adaptado de Garcia *et al.* (2013).

Provavelmente a escolha do CEE adequado é influenciada pela concentração de cloreto utilizada e a superfície do material estudado. Garcia *et al.* (2013) optaram por não utilizar um elemento Warburg porque seria pouco esperada a aplicação no sistema estudado.

3.6 ANÁLISE DO ÓXIDO POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

Quando um fóton colide com um átomo ele pode: apenas atravessar a amostra sem interação; pode ser espalhado com perda parcial de energia; ou pode interagir com transferência total de energia, o que gera a emissão de elétrons do átomo. O último fenômeno é chamado de fotoemissão e é a base da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou XPS, sigla em inglês) (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

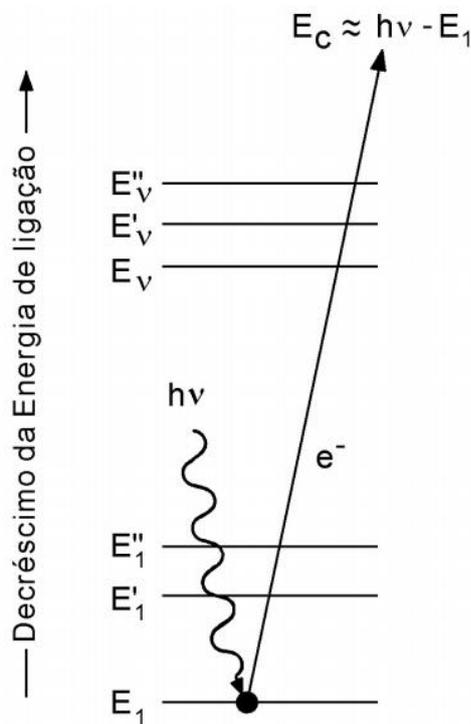
Nesta técnica, uma superfície sólida é irradiada por fótons de energia conhecida. A emissão de fotoelétrons ocorre após a transferência de energia do fóton incidente para átomos até certa profundidade da amostra. Os fotoelétrons emitidos próximos da superfície conseguem escapar e são contabilizados no detector de acordo com a energia. A quantidade, ou seja, a intensidade está relacionada com a quantidade do elemento correspondente na amostra, que é possível de ser identificado pela energia característica dos orbitais do átomo. Trata-se de uma análise superficial, com profundidade de cerca de 10 nm, que possibilita a identificação de quase a totalidade dos elementos químicos (exceto hidrogênio e hélio) em concentrações atômicas maiores que 0,1%. Além disso, é possível estudar o estado químico ou estado de oxidação dos átomos (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

A Figura 18 é uma representação esquemática deste processo. E_1 , E'_1 e E''_1 são as energias dos elétrons das camadas mais internas dos níveis K e L de um átomo, e E_v , E'_v e E''_v são níveis de energia de outros elétrons de valência. $h\nu$ é a energia transportada por um fóton de raios-X ($h\nu$) que é absorvida pelo átomo. O estado excitado resultante é relaxado pela emissão de um fotoelétron de camadas eletrônicas mais internas. Dessa forma, a energia cinética do fotoelétron depende da energia do fóton incidente, sendo expressa por:

$$E_c = hv - E_1 - \phi \quad (27)$$

Onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi (corresponde ao zero de energia, por definição) e depende dos estados inicial e final, hv é a energia incidida, E_c é a energia cinética medida e ϕ é a função-trabalho do espectrômetro (SEAH; DENCH, 1979; RIBEIRO *et al.*, 2003). Nos sólidos, existe a influência da superfície. O choque com outros átomos causa uma perda de energia. A função trabalho é a energia adicional para remover um elétron (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

Figura 18 - Representação esquemática do processo de foto emissão



Fonte: adaptado de Ribeiro *et al.* (2003).

Um átomo com N elétrons tem energia inicial E_i^N . Ao absorver uma energia hv , emite um fotoelétron com energia cinética E_c e passa para um estado final com um elétron a menos e um buraco no nível interno representado por $E_{N-1,l}^f$. O processo pode ser expresso pela equação:

$$E_i^N + hv = E_{N-1,l}^f + E_c \quad (28)$$

Então, a energia de ligação com relação ao nível de Fermi é:

$$E_i = h\nu - E_c - \phi = E_{N-1,l}^f - E_N^i - \phi \quad (29)$$

Na energia cinética do fotoelétron, considera-se a energia de relaxação de todos os átomos que são influenciados pelo processo. Dessa forma, a energia de ligação não é igual à energia do orbital do qual o fotoelétron é emitido, pois uma diferença existe pelo fato de que os outros elétrons se organizam após a perda de um elétron interno (RIBEIRO *et al.*, 2003). A reorganização dos elétrons, expressa pela energia de relaxamento, envolve o relaxamento atômico e o relaxamento extra-atômico, efeitos do estado final que causam a redução da energia de ligação. (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

As energias de ligação também dependem do estado químico, ou seja, do estado de oxidação do átomo. Os deslocamentos químicos podem ser explicados pela diferença de atração de um elétron interno pelo núcleo em função da presença de outros elétrons (RIBEIRO *et al.*, 2003). Em relação ao estado inicial, sabe-se que a energia de ligação de fotoelétrons aumenta se o estado de oxidação do elemento aumenta. Por exemplo, para o pico C1s, a energia de ligação dos componentes aumenta com o aumento da quantidade de átomos de oxigênio, pois o carbono fica mais positivo devido o afastamento causado pela maior eletronegatividade do oxigênio. Então, para o pico C 1s a energia de ligação é crescente na sequência C-C, C-O, C=O, O-C=O e O-(C=O)O-. Entretanto, a energia de ligação depende da combinação dos efeitos do estado inicial e final. Por exemplo, para os estados de oxidação do cobalto a energia de ligação Co^{2+} é maior do que Co^{3+} por influência do relaxamento (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

Os picos estão relacionados com os números quânticos do nível de origem do elétron. Um elétron tem momento angular total $J = L + S$, em que L é o momento angular orbital (subníveis s, p, d e f) e S é momento angular de spin ($\pm \frac{1}{2}$), então, cada nível $J \geq 1$ tem dois subníveis (RIBEIRO *et al.*, 2003). Por exemplo, um orbital p existem dois estados, um para $S = -\frac{1}{2}$ e outro para $S = +\frac{1}{2}$, $p_{1/2}$ e $p_{3/2}$, respectivamente. Nesse caso, a razão de área do duplete é 1:2 (VICKERMAN; GILMORE, 2009).

Os gráficos resultantes da análise XPS, geralmente, são expressos em intensidade de fotoelétrons em função da energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi (RIBEIRO *et al.*, 2003). Os elétrons correspondentes às

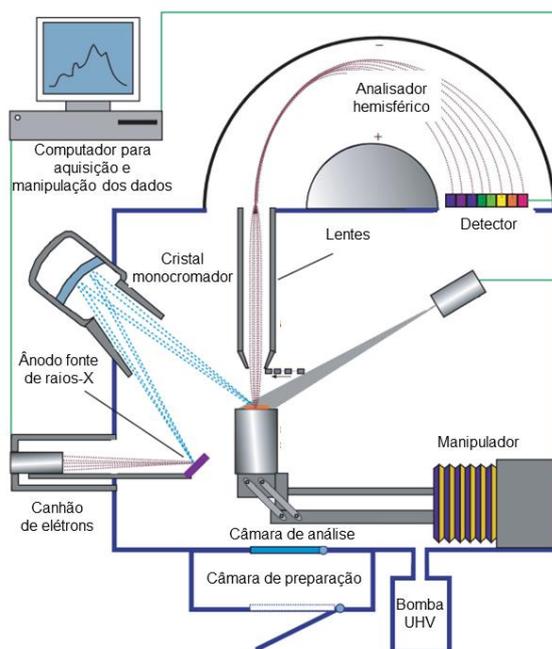
perdas de processos inelásticos formam a linha de base. O espectro *survey* possibilita a pesquisa e identificação da maioria dos elementos, produz sinais mais intensos e reduz o tempo de aquisição. Já com o espectro de alta resolução, pode-se fazer a deconvolução dos picos em várias componentes e analisar o estado químico dos elementos. (MOULDER *et al.*, 1992).

Segundo Ribeiro *et al.*,

[...] um equipamento de XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo, uma fonte de raios-X, um canhão de íons, um manipulador de amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados (RIBEIRO *et al.*, 2003, p. 5).

Na Figura 19, um espectrômetro XPS é apresentado esquematicamente. O sistema de vácuo é utilizado para evitar que os fotoelétrons emitidos colidam com moléculas gasosas. Além disso, a fonte de raios X exige vácuo para a operação e a superfície da amostra deve se manter inalterada durante a análise (VICKERMAN; GILMORE, 2009). O equipamento conta com duas câmaras, a câmara de preparação e a câmara de análise e manipuladores de porta-amostra. Usualmente são usadas fontes de raios X $Mg K_{\alpha}$ (1253,6 eV) ou $Al K_{\alpha}$ (1486,6 eV) (MOULDER *et al.*, 1992).

Figura 19 - Representação esquemática de um equipamento de XPS



Fonte: adaptado de Vickerman e Gilmore (2009).

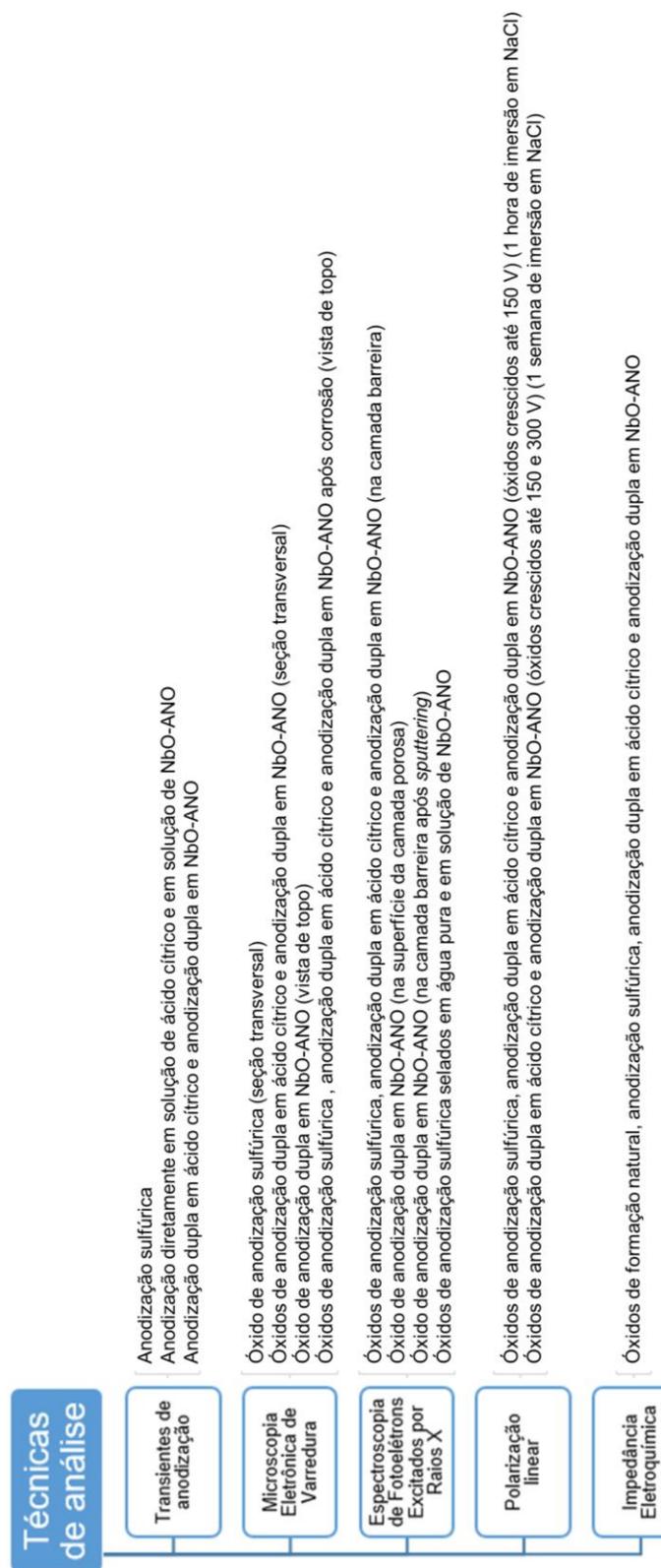
4 METODOLOGIA

De modo geral, o estudo se divide na análise do efeito da anodização dupla com ácido cítrico (conforme procedimento descrito em KNORNSCHILD *et al.*, 2019) comparado com o óxido poroso produzido pela anodização da liga de alumínio AA1100 em solução aquosa de ácido sulfúrico e a influência da anodização da segunda etapa da anodização dupla em solução aquosa do complexooxalato amoniacal de nióbio hidratado, denominado no texto como NbO-ANO, na concentração 25 g/L. Além disso, a influência do pH dessa solução e a influência da concentração utilizando outros dois eletrólitos com 50 e 100 g/L NbO-ANO foram analisados. Ainda em um estudo preliminar, foi apresentada a influência da selagem a quente com NbO-ANO de óxido poroso obtido por anodização sulfúrica em comparação com a selagem hidrotérmica convencional pela análise da composição química por XPS e o comportamento eletroquímico por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* ou EIS, sigla em inglês).

Em primeiro lugar, o comportamento da anodização da liga diretamente nas soluções foi analisado, com os transientes de tensão e de corrente. Posteriormente, os transientes de anodização dupla com os eletrólitos de ácido cítrico e complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado. A morfologia dos óxidos antes e após ataque corrosivo foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), assim como a influência do eletrólito da segunda etapa da anodização dupla no crescimento da camada barreira. A composição elementar e o estado químico dos elementos constituintes dos óxidos produzidos foram analisados por XPS. Por fim, o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão foram estudados utilizando os ensaios eletroquímicos de polarização linear e impedância eletroquímica.

Na Figura 20 estão relacionados os óxidos analisados em cada técnica utilizada no trabalho.

Figura 20 – Diagrama que relaciona as técnicas de análise e os óxidos analisados



4.1 MATERIAIS

Na Tabela 1, apresentamos a composição química (os oito elementos químicos em maior proporção) da liga AA1100. As composições foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Óptica pelo Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão. Na anodização, o contra eletrodo utilizado foi uma placa de aço inoxidável AISI 304, sendo a célula de anodização composta apenas pelo eletrodo de trabalho, amostra de AA1100 a ser anodizada, e o contra eletrodo. Foram utilizados ácido sulfúrico (P.A. 95-98% Anidrol), ácido cítrico (P.A 99,5% Dinâmica), complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado (21,6% Nb₂O₅, CBMM) e água destilada e deionizada. O ajuste do pH, quando necessário, foi feito com uma solução diluída de NH₄OH.

Tabela 1 - Composição química do alumínio AA1100

Al (%)	Fe (%)	Si (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ti (%)	Bi (%)
99,25	0,325	0,133	0,162	0,034	0,027	0,02	0,017

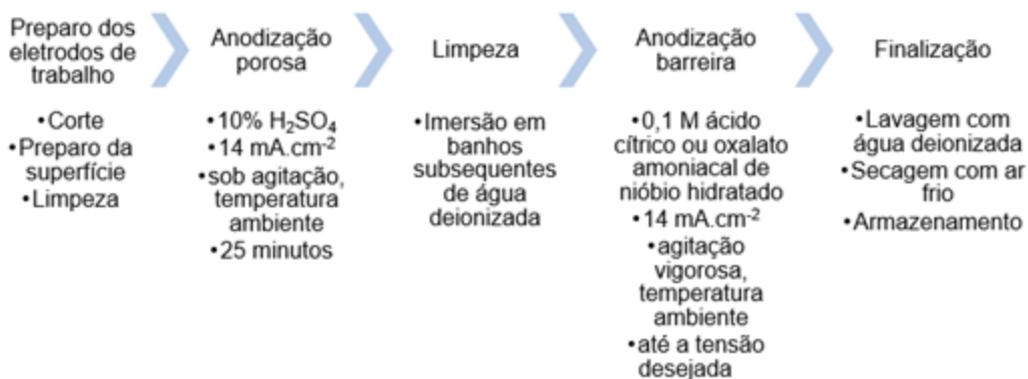
O complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado é proveniente da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e tem 21,6% em peso Nb₂O₅ determinado Emissão Atômica ICP-OES, com resíduo de 10 ppm de cloreto determinado em Análise por Eletrodo Seletivo. A solubilidade do complexo é de 871 g/L a 40°C. Destacamos que a toxicidade oral aguda desse complexo é categoria 4 (classificação de perigo conforme Administração de Segurança e Saúde Ocupacional do Departamento de Trabalho dos Estados Unidos da América) (Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos do produto).

4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras foram cortadas de uma chapa com 1 mm de espessura em variadas dimensões de acordo com a posterior método de análise, totalizando entre 1 e 7 cm². Todas foram preparadas em lixas #800, #1200 e #2400 e limpas em

ultrassom com álcool isopropílico durante 3 minutos, lavadas com água deionizada e secas ao ar antes da anodização. Na Figura abaixo (Figura 21), está apresentado um esquema simplificado do processo de confecção das amostras de anodização dupla.

Figura 21 - Esquema para confecção das amostras de anodização dupla



4.3 ANODIZAÇÃO

Todas anodizações foram feitas de modo galvanostático com densidade de corrente de 14 mA.cm⁻². O tempo na etapa de anodização porosa foi de 25 minutos e na etapa barreira foi de alguns segundos até que a tensão chegasse a 300 V, tensão máxima da fonte utilizada (limitação experimental), ou que atingisse o valor máximo ajustado antes do início da anodização, observando o comportamento da corrente. Ambas etapas foram feitas com agitação vigorosa com barra magnética e em temperatura ambiente. Entre uma e outra etapa, as amostras ficaram imersas em água deionizada (cerca de 1 a 3 minutos). Esse processo foi feito para garantir que o ar não entrasse nos poros, o que iria dificultar a entrada de eletrólito na etapa de anodização barreira. A temperatura do eletrólito variou entre 20 e 30°C nas duas etapas. O controle do processo foi feito com software NI Signal Express 2013. Na Tabela 2, estão evidenciados os eletrólitos utilizados.

Tabela 2 - Eletrólitos utilizados em cada etapa da anodização dupla

Etapa	Eletrólito
Porosa (1ª etapa)	10% (em peso) H ₂ SO ₄
Barreira (2ª etapa)	0,1 M ácido cítrico
	25 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 1,50 (sem ajuste de pH)
	25 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 4
	25 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 5
	25 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 8
	50 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 1,3 sem ajuste de pH)
	100 g/L complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado pH 0,92 sem ajuste de pH)

4.4 SELAGEM

Algumas amostras de anodização sulfúrica passaram por tratamento posterior de selagem hidrotérmica e selagem a quente em 100 g/L NbO-ANO, na temperatura de ebulição. Foi utilizada a taxa de 3 min/μm (HITZIG; JÜTTNER; LORENZ, 1984), com acréscimo de 3 minutos. Considerando o óxido com aproximadamente 10 μm (Figura 22), as amostras ficaram 30 minutos na água destilada e deionizada ou na solução de NbO-ANO. Amostras foram lavadas com água a temperatura ambiente e

secas ao ar (ANDREEVA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2018). Foi mantida a temperatura de ebulição na selagem com NbO-ANO, pois possivelmente a maior temperatura da solução na selagem aumentaria a taxa de precipitação, assim como no estudo sobre a selagem com íon Ce e a precipitação de óxido de cério nos poros realizado por Andreeva *et al.* (2016).

4.5 PREPARO PARA ANÁLISES MORFOLÓGICA, DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA E COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Determinadas amostras foram preparadas especialmente para a análise da seção transversal por MEV. Dessa forma, após serem produzidas nos eletrólitos especificados, elas foram secas, acondicionadas em dessecador por pelo menos 24 h e cortadas cuidadosamente com serra de ourives de forma a manter a integridade do óxido. Após o corte, a montagem foi feita no *stub* (suporte para amostra) para posterior metalização com ouro. As amostras para visualização da superfície (vista de topo), antes e após ensaio de corrosão, também foram acondicionadas em dessecador e metalizadas com ouro antes na análise no microscópio eletrônico de varredura. Foram utilizados os microscópios MEV Zeiss EVO MA10 e MEV-FEG FEI Inspect F50.

Para a análise química dos óxidos, as medidas de XPS foram realizadas em um equipamento OMICRON (CHA - Concentric Hemispherical Analyser), com radiação Al/K α (1486,6 eV) e ânodo operado a 15 kV, 15 mA e 225 W. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara. A pressão na câmara de análise foi de 1.10^{-9} mbar.

A composição química superficial da camada barreira de alguns óxidos produzidos foi analisada por XPS, exceto uma amostra de óxido de anodização dupla crescida em 25 g/L NbO-ANO pH 1,5, da qual foi analisada a superfície do óxido após o procedimento completo de anodização dupla. Isto também se aplica aos óxidos com selagem hidrotérmica e da selagem hidrotérmica na solução de NbO-ANO. Para as demais amostras, a anodização da etapa barreira foi interrompida no primeiro estágio descrito no item 3.2.2, de forma a evitar a nucleação e crescimento dos poros. Aqui, objetivou-se a análise de amostras planas, não se minimizando o efeito na análise das substâncias adsorvidas na superfície.

Todos os espectros *survey* foram obtidos com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV. As regiões específicas de interesse foram obtidas em uma resolução maior, com energia de passagem de 10 eV e passo de 0,1 eV. Para detecção do enxofre nos espectros de alta resolução, foi utilizado 20 eV de energia de passagem a fim de melhorar o sinal, ou seja, para aumentar a intensidade.

Comum a todas as amostras, as áreas dos picos foram estimadas após subtrair o *background* (*Shirley*) e *fitting* (ajuste) com uma função Gaussiana. A concentração em porcentagem atômica foi obtida a partir da área relativa dos picos nos espectros *Survey*, considerando os fatores de sensibilidade atômica (expressos na Tabela 3). O carbono adventício no pico C 1s (ligação C-C em 285,0 eV) foi usado como referência interna nos espectros.

Tabela 3 - Fator de sensibilidade atômica das regiões de interesse do espectro

Região	Fator de sensibilidade atômica
C 1s	1,0
O 1s	2,93
Al 2p	0,5371
Si 2p	0,817
Nb 3d	8,21

Fonte: Software CasaXPS.

Dois ensaios eletroquímicos foram utilizados para avaliação do comportamento eletroquímico e resistência à corrosão dos óxidos produzidos. Polarização linear, com o objetivo de avaliar a modificação do potencial de pite e as densidades de corrente desenvolvidas durante a varredura, e impedância eletroquímica, com o objetivo de avaliar a resistência dos óxidos relacionando com a espessura e elementos incorporados, assim como a deterioração das propriedades com o tempo de contato com cloreto. Os ensaios foram feitos em triplicata e duplicata, respectivamente.

Em ambos os ensaios, foi utilizado o Autolab do Laboratório de Processos Eletroquímicos e Corrosão (Eletrocorr), em um arranjo de três eletrodos, a amostra

como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contraeletrodo e Ag/AgCl (0,281 V) como eletrodo de referência. A polarização foi feita em solução 3,5% NaCl após 1 hora e 1 semana de imersão da amostra. A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV/s, de -0,4 a 1,5 V em relação ao potencial de circuito aberto. As amostras de EIS tinham 7,07 cm² e foi utilizada uma solução mais diluída de 0,1 M NaCl. As varreduras foram feitas nas frequências de 0,005 a 100000 Hz, 9 pontos por década e amplitude de 10 mV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRANSIENTES DE ANODIZAÇÃO

5.1.1 Anodização sulfúrica

A seguir está o típico transiente de tensão da anodização porosa em solução aquosa de ácido sulfúrico com densidade de corrente de $14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na Figura 22, é possível identificar o comportamento da curva ao longo dos 25 minutos de anodização (Figura 22 (a)) e os detalhes dos primeiros 60 segundos (Figura 22 (b)). Na Tabela 4, estão os resultados da derivada da tensão nos primeiros segundos, a tensão de pico (V_{pico}) e a tensão estacionária (V_{patamar}).

Figura 22 - Transiente da tensão na célula *versus* tempo de anodização porosa em solução 10% ácido sulfúrico (a) durante 25 minutos e (b) nos primeiros 60 segundos

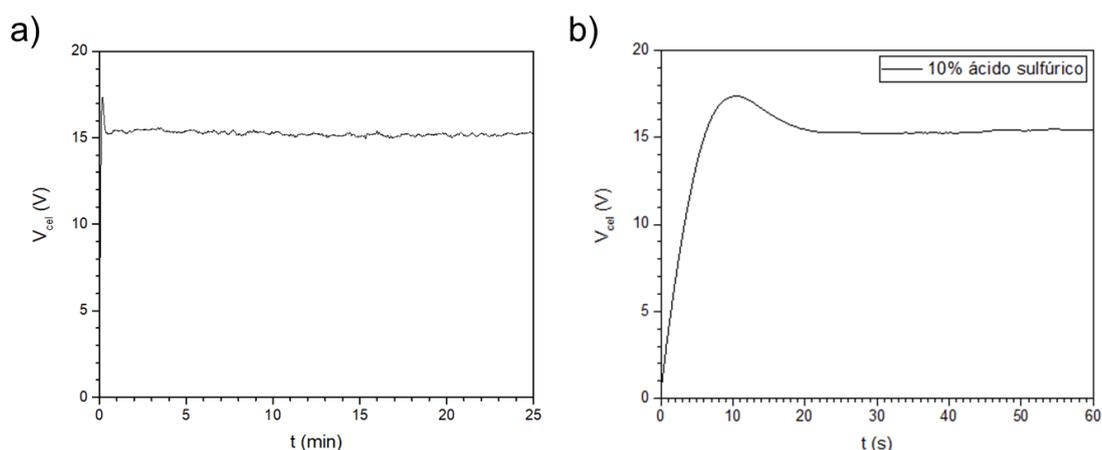


Tabela 4 - Informações características da anodização em 10% ácido sulfúrico retiradas dos transientes de tensão

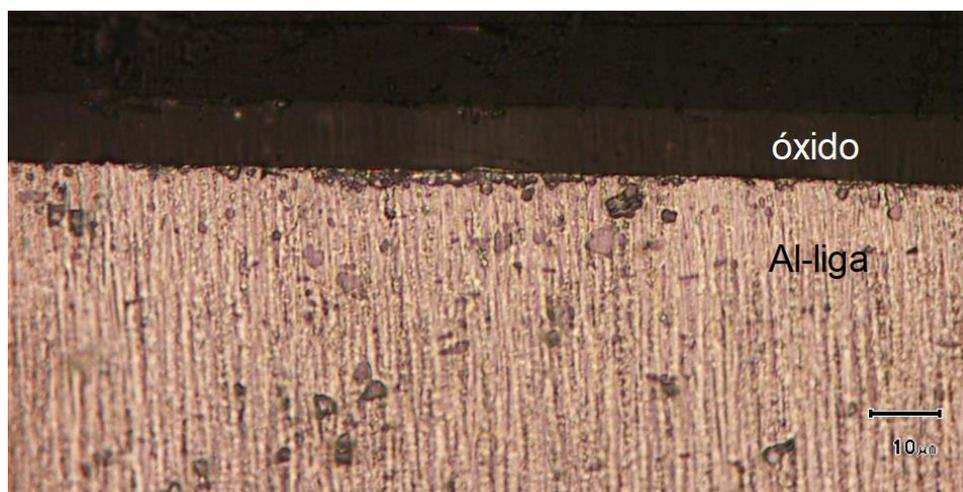
Parâmetro calculado	$\partial V/\partial t$ (V/s)	V_{pico} (V)	V_{patamar} (V)
Média	$2,09 \pm 0,72$	$18,8 \pm 1,15$	$16,8 \pm 1,06$

É possível identificar as quatro etapas da anodização porosa na Figura 22 (b) conforme Eftekhari (2008). Inicialmente, o potencial aumenta quase linearmente com

o tempo. Isso ocorre nos primeiros 3 segundos de anodização. Em seguida, percebemos a perda da linearidade que está associada com a nucleação dos poros. Esse estágio fica entre o terceiro segundo e a tensão de pico em aproximadamente 18 segundos. Então, o máximo de potencial é alcançado, caracterizando o terceiro estágio. Finalmente, o último estágio compreende a estabilização da tensão no restante do transiente devido ao crescimento da camada porosa (EFTEKHARI, 2008).

Na Figura 23, está apresentada uma imagem de microscopia óptica da seção transversal da liga de alumínio após anodização sulfúrica. A camada de óxido (centro da imagem) possui cerca de 10 μm . A parte superior é a resina utilizada no embutimento e a parte superior é o substrato metálico.

Figura 23 - Imagem de microscopia óptica da seção transversal da liga de alumínio após anodização sulfúrica

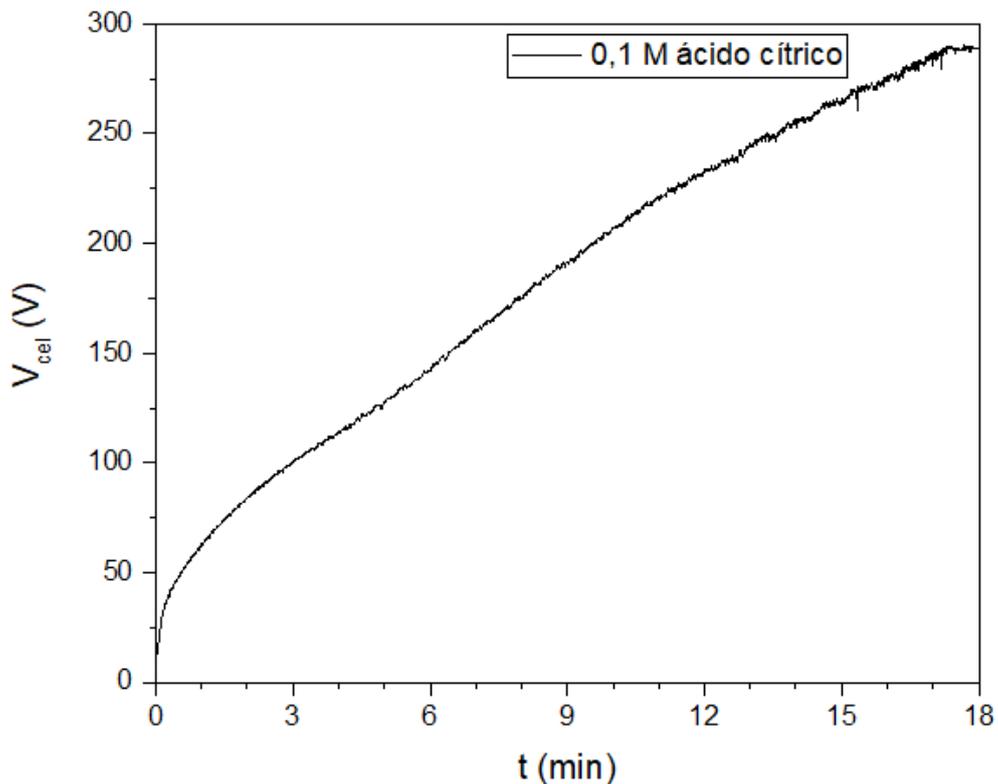


5.1.2 Anodização em ácido cítrico

A anodização da liga de alumínio diretamente em 0,1 M ácido cítrico também foi estudada preliminarmente. Na Figura 24, verifica-se que ocorre o aumento contínuo da tensão até que a célula atinge o máximo de tensão da fonte (cerca de 300 V), característico da anodização do tipo barreira (PARKHUTIK *et al.*, 1986; KNORNSCHILD *et al.*, 2019). Na anodização da liga de alumínio utilizada neste trabalho diretamente em ácido cítrico (0,1 M, pH 2,09, sem ajuste), a tensão atinge

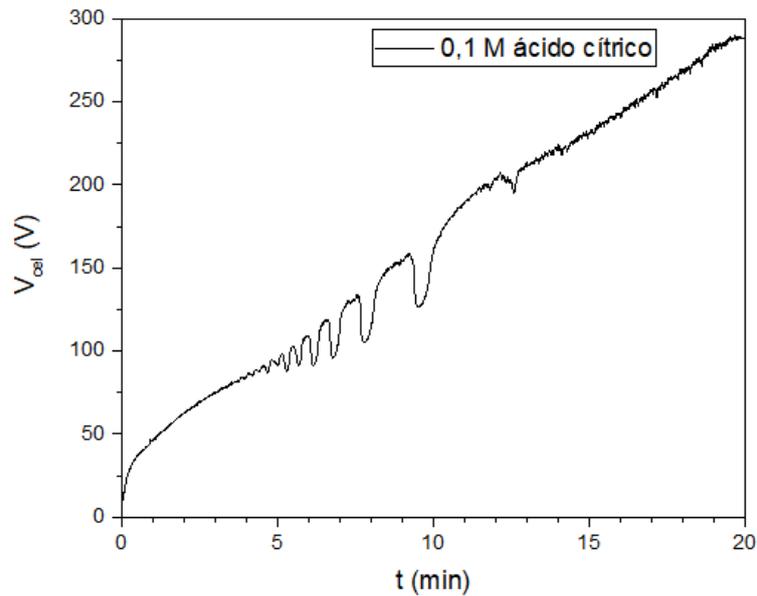
300 V em $13,9 \pm 6,6$ minutos. Devido ao tempo relativamente longo para atingir a tensão máxima, a temperatura da solução aumenta de 25 para cerca de 35°C. Esse aumento não é um impedimento nos estudos do trabalho proposto, já que na anodização dupla com ácido cítrico a tensão sobe rapidamente (resultado que será apresentado ainda neste capítulo), não havendo aumento considerável de temperatura da solução.

Figura 24 - Transiente da tensão na célula *versus* tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico



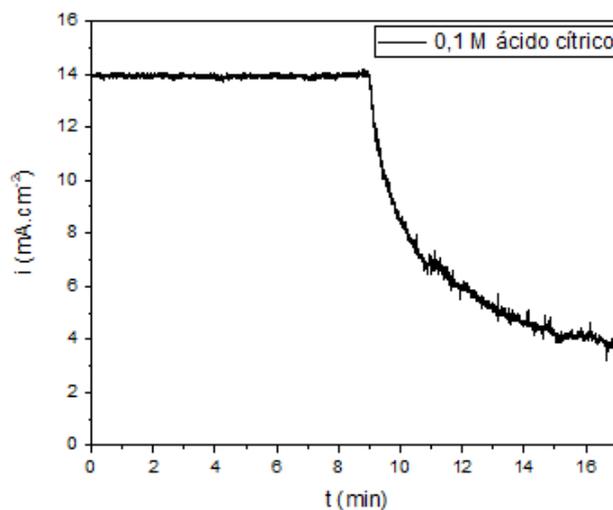
Apesar de predominar o crescimento do tipo barreira, o pH da solução nessa concentração (pH 2,09) é bastante baixo, podendo ser registrados o crescimento oscilatório devido aos processos de crescimento e a dissolução do óxido que ocorrem simultaneamente (OLIVEIRA, 2009 *apud*. PARKHUTIK, 1992), tal como na Figura 25.

Figura 25 - Transiente tensão na célula *versus* tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico com fenômenos oscilatórios



Quanto à curva da densidade de corrente *versus* tempo, na Figura 26 verifica-se, inicialmente, o controle galvanostático (densidade de corrente constante) e após atingir 300 V, temos o controle potencioestático (tensão constante) com o decréscimo da corrente, sendo o típico comportamento dos transientes na anodização de alumínio do tipo barreira (PARKHUTIK *et al*, 1986; ATZ, 2005).

Figura 26 - Transiente da densidade de corrente na célula *versus* tempo de anodização barreira em solução 0,1 M ácido cítrico



5.1.3 Anodização em NbO-ANO

Inicialmente, foi estudada a anodização da liga de alumínio diretamente na solução aquosa de NbO-ANO. Para isso, foi analisado o comportamento em diferentes concentrações, 25, 50 e 100 g/L, além de diferentes valores de pH, 1,5, 4, 5 e 8 (na concentração de 25 g/L). Alguns transientes de tensão estão na Figura 27 e 28. Os resultados de todos os eletrólitos estudados da derivada nos primeiros segundos, tensão de pico e tensão estacionária estão na Tabela 5.

Figura 27 - Transientes de tensão na célula *versus* tempo de anodização em soluções de NbO-ANO

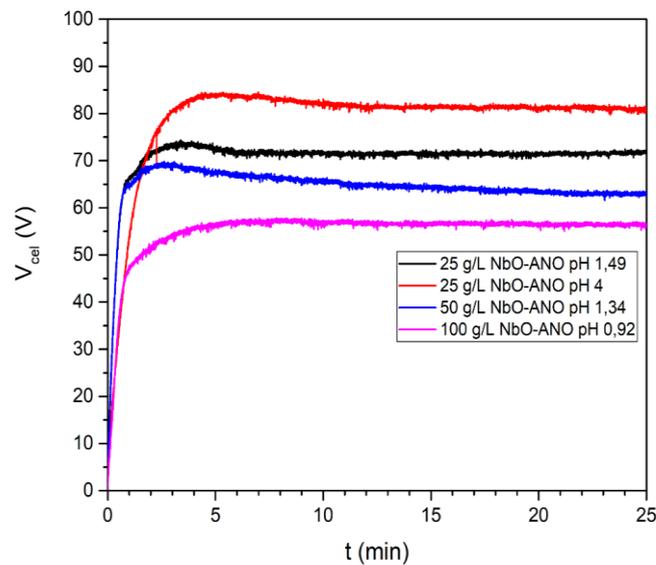


Figura 28 - Transientes de tensão na célula *versus* tempo de anodização em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 e pH 8

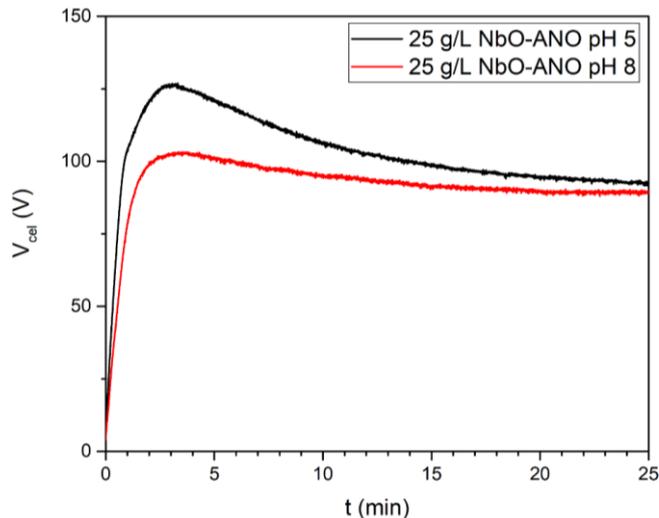


Tabela 5 - Informações características da anodização nos eletrólitos de NbO-ANO retiradas dos transientes de tensão

	25 g/L NbO-ANO pH 1,5	25 g/L NbO-ANO pH 4	25 g/L NbO-ANO pH 5	25 g/L NbO-ANO pH 8	50 g/L NbO-ANO pH 1,3	100 g/L NbO-ANO pH 0,92
$\partial V/\partial t$ (V/s)	1,79 ± 0,47	1,75 ± 0,34	2,41 ± 0,92	1,92 ± 0,35	1,72 ± 0,59	1,44 ± 0,27
V_{pico}	74,0 ± 4,26	88,0 ± 6,73	119,3 ± 13,9	122,2 ± 18,9	61,8 ± 6,61	58,3 ± 6,75
$V_{patamar}$	72,1 ± 2,19	82,8 ± 2,26	91,1 ± 1,65	110,1 ± 20,2	61,8 ± 1,70	57,0 ± 3,50

A densidade de corrente é dividida entre a densidade de corrente de formação do óxido ($i_{\text{óxido}}$), de dissolução ($i_{\text{dissolução}}$) e eletrônica ($i_{\text{eletrônica}}$) responsável por reações redox do eletrólito na superfície do óxido. Como $i_{\text{óxido}}$ está relacionada com a eficiência da corrente (e_i), ela pode ser expressa pela Equação 30, sendo afetada pela condutividade do óxido e a taxa de dissolução (VALENTE *et al.*, 2021).

$$e_i = 1 - (i_{\text{dissolução}} + i_{\text{eletrônica}})/i \quad (30)$$

A migração de íons através da camada barreira controla a corrente durante a sua formação, o que leva à ascensão quase linear da tensão até o pico de tensão. Logo, quando é atingido um patamar desta tensão, como nas Figuras 27 e 28, podemos inferir que nessas situações $i_{\text{dissolução}}$ é igual a $i_{\text{óxido}}$, sendo a espessura do óxido constante, isto é, a mesma quantidade que é formada é dissolvida. Aqui está se assumindo $i_{\text{eletrônica}}$ e o desprendimento de oxigênio desprezíveis.

Além disso, a curva apresenta forma semelhante à definida por Eftekhari (2008). A densidade de corrente aplicada permaneceu constante em 14 mA.cm^{-2} durante toda a anodização. Com isso, conclui-se que a anodização em NbO-ANO produza óxido de morfologia porosa.

Valente *et al.* (2021) e Machado *et al.* (2020) verificaram que a eficiência da densidade de corrente de formação de óxido e_i é \approx proporcional ao valor $\partial E / \partial t$ durante a formação da camada de barreira ($\partial E / \partial t \approx e \cdot i^2 \cdot V_m / zF\sigma$), ou seja, da inclinação inicial do transiente de tensão da célula. Admite-se um $\partial E / \partial t$ semelhante ao $\partial V / \partial t$, já que a queda de potencial no óxido é muito maior que nos eletrodos de trabalho e contra eletrodo. Então, para alterações de $\partial V / \partial t$, dois fatores podem ser considerados: a condutividade eletrônica do óxido e a sua taxa de dissolução, considerando-se o volume molar do óxido aproximadamente constante.

Ainda sobre as Figura 27 e 28 e a Tabela 5, foi verificado que com o aumento do pH existe a tendência de aumento do $\partial V / \partial t$. Exceto para o eletrólito com pH 8 que apresenta tendência oposta, em média, em relação ao eletrólito com pH 5. Como $\partial V / \partial t$ é maior, espera-se que a eficiência de corrente seja maior (MACHADO *et al.*, 2020). Entretanto, com o aumento excessivo do pH, mais precipitados são formados (GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2008) e menor é a disponibilidade do oxianion na solução. Ainda que a subida inicial da tensão seja menor, V_{pico} e V_{patamar} aumentam com a elevação do pH, chegando 122,2 e 110,1 V no eletrólito 25 g/L NbO-ANO pH

8, respectivamente. Isto é, quanto mais elevado o pH do eletrólito, mais espesso é o óxido barreira.

Por outro lado, $\partial V/\partial t$, V_{pico} e V_{patamar} diminuem com o aumento da concentração do complexo. Isso é esperado, já que o aumento da concentração causa a diminuição do pH e o aumento da agressividade do eletrólito ao óxido já formado, corroborando com a análise anterior em relação à influência do pH.

Mesmo em pH mais elevado, como pH 5 e pH 8 (Figura 28), diferente de Atz (ATZ, 2005), tomando as diferentes concentrações utilizadas, ainda não foi verificado o transiente clássico de crescimento barreira. Esses diferentes comportamentos provavelmente ocorrem devido à concorrência entre os processos de crescimento e dissolução do óxido. Em pH mais elevado, ao mesmo tempo em que o crescimento do tipo barreira é favorecido ao aproximar de pH neutro, a dissolução do óxido já formado no eletrólito aumenta (THOMPSON; WOOD, 1983). Apesar disso, é possível fazer o espessamento da camada barreira utilizando como eletrólito da segunda etapa de anodização dupla, como será evidenciado nos próximos itens.

Atz (2005) defende que a menor eficiência da densidade de corrente na anodização com NbO-ANO pode indicar que a solubilização do Al_2O_3 neste eletrólito é mais rápida do que nos outros estudados por ela, já que a maior i_{final} e i de dissolução é devido a maior agressividade do ânion do eletrólito. A $i_{\text{dissolução}}$ tende a aumentar, ou seja, o eletrólito é mais agressivo, com a diminuição do pH e o aumento da concentração (ATZ, 2005). Como se pode verificar nas imagens de MEV, mesmo no eletrólito de NbO-ANO com pH ácido, formador de óxido poroso conforme estudado no item anterior, ocorre o espessamento da camada barreira.

5.1.4 Anodização Dupla

A anodização dupla até 300 V é possível para todos os eletrólitos estudados, porém a tensão não atingiu 300 V em todas as tentativas, tratando-se, portanto, de um limite de resistência da camada porosa. Para o ácido cítrico, talvez a solução seja muito concentrada e, com isso, o pH mais baixo, não favorecendo o crescimento barreira na segunda etapa. Nas Figuras 29 e 30, estão alguns transientes de tensão da segunda etapa da anodização dupla em NbO-ANO até 300 V. Na Figura 29, pode-se identificar quebras no óxido com a queda brusca da tensão

seguida de novo aumento de tensão (curva de cor preta) e o fenômeno de quebra do dielétrico (IKONOPISOV, 1977; IKONOPISOV *et al.*, 1979; IKONOPISOV *et al.*, 1977) (curva azul). Mesmo quando é utilizado pH mais elevado, o que favorece o crescimento do tipo barreira, ainda é possível encontrar transientes que não atingem 300 V, como nas curvas azul e vermelho da Figura 30. Portanto com pré-anodização porosa em ácido sulfúrico o limite prático de uso da anodização dupla está em torno de 150 V.

Figura 29 - Transientes tensão na célula *versus* tempo de anodização em soluções de 25, 50 e 100 g/L NbO-ANO com comportamento de crescimento barreira e fenômeno de *sparking*

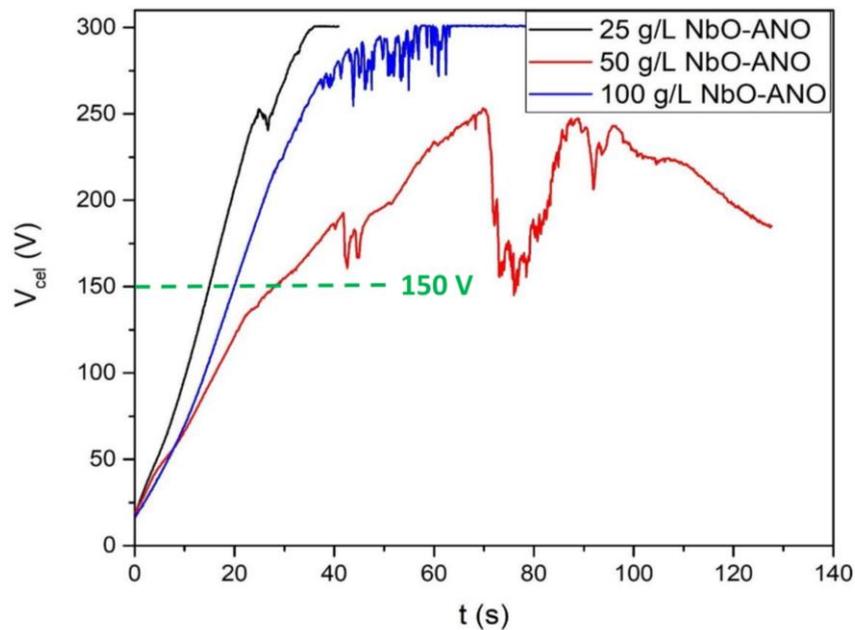
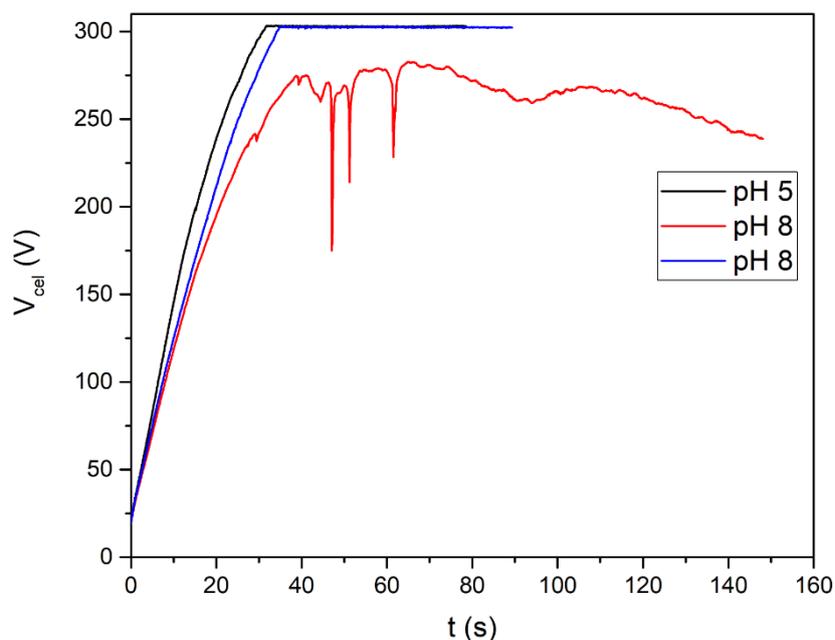


Figura 30 - Transientes tensão na célula *versus* tempo de anodização em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 e pH 8 com comportamento de crescimento barreira e fenômeno de *sparking*



Para evitar comparações entre óxidos com diferentes espessuras ou com defeitos provenientes da quebra do dielétrico, os ensaios de resistência à corrosão foram feitos com óxidos de anodização dupla crescidos até 150 V, tensão observada em que todos os eletrólitos suportaram. Alguns testes foram feitos em óxidos crescidos até 300 V. Nesses casos, a tensão máxima está indicada e, em ambos os procedimentos, foi tomado o devido cuidado de selecionar amostras que não apresentaram quebra do dielétrico.

Para estudo da influência da concentração e do pH na segunda etapa da anodização dupla, o tempo para atingir 150 V e a densidade de corrente residual após 20 segundos de controle potencioestático foi medido, denominada i_{diss} , isto é, após atingir 150 V ajustado como o máximo na fonte no modo galvanostático. Os valores obtidos estão na Tabela 5.

Na análise dos eletrólitos de NbO-ANO, o aumento do pH leva a diminuição do tempo para atingir 150 V, ou seja, o espessamento da camada barreira na segunda etapa da anodização dupla é mais rápido. Todavia, o esperado não acontece quando a concentração do eletrólito aumenta, isto é, causando a diminuição do pH também e a diminuição do tempo para atingir 150 V, t_{150V} . Neste trabalho, foi empregada na comparação da agressividade dos eletrólitos a densidade

de corrente após 20 segundos de controle potencioestático para comparação da agressividade dos eletrólitos a $i_{\text{dissolução}}$, chamada de i_{diss} na Tabela 6. Para que o eletrólito de ácido cítrico essa densidade de corrente é, em média, $0,594 \text{ mA.cm}^{-2}$; e $1,23 \text{ mA.cm}^{-2}$ para o eletrólito 25 g/L NbO-ANO pH 1,5. O aumento da concentração de NbO-ANO ocasiona a leve diminuição da $i_{\text{dissolução}}$, assim como o aumento do pH, exceto no eletrólito com pH 8.

Tabela 6 - Informações características da anodização dupla até 150 V nos eletrólitos estudados

Eletrólito	t_{150V} (s)	i_{diss} (mA.cm^{-2})
0,1 M Ácido cítrico	$11,4 \pm 0,67$	$0,59 \pm 0,14$
25 g/L NbO-ANO pH 1,5 (sem ajuste)	$22,1 \pm 4,56$	$1,23 \pm 0,23$
50 g/L NbO-ANO pH 1,3 (sem ajuste)	$15,6 \pm 0,81$	$1,07 \pm 0,12$
100 g/L NbO-ANO pH 0,92 (sem ajuste)	$16,2 \pm 0,70$	$1,11 \pm 0,09$
25 g/L NbO-ANO pH 4	$10,1 \pm 0,83$	$0,94 \pm 0,52$
25 g/L NbO-ANO pH 5	$11,0 \pm 1,22$	$0,89 \pm 0,26$
25 g/L NbO-ANO pH 8	$15,3 \pm 3,11$	$1,25 \pm 0,54$

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Algumas das amostras foram devidamente preparadas para microscopia eletrônica de varredura a fim de observar o efeito da escolha dos eletrólitos, assim como concentração e pH da solução na morfologia dos óxidos formados. Na Figura 31, são apresentadas algumas imagens da seção transversal dos óxidos anódicos. Em todas elas, a camada porosa está na parte superior das imagens, o substrato metálico está na parte inferior e a camada barreira está situada entre as regiões caracterizadas pela camada compacta de óxido. No óxido produzido em solução aquosa de ácido sulfúrico (Figura 31 (a)), pode-se visualizar praticamente somente a camada porosa, sendo a camada barreira muito delgada que aparece como uma linha clara na borda do óxido. Na Figura 31, estão a camada barreira do óxido anódico da anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b) e as camadas barreiras dos óxidos de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,27 (c) e pH 3,40 (d) e em 50 g/L NbO-ANO pH 0,96 (e) e pH 4,02 (f), todos crescidos até 300 V. Nas imagens da Figura 31 (b-f), identifica-se claramente a camada barreira que foi espessada na segunda etapa da anodização dupla, assim como Knornschild *et al.* (2019). A espessura da camada barreira desses óxidos foi medida em seis pontos diferentes e a média dos valores está na Tabela 7.

Figura 31 - Microscopia Eletrônica de Varredura da seção transversal do óxido produzido por anodização porosa em ácido sulfúrico (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,27 (c) e pH 3,40 (d) e anodização dupla em 50 g/L NbO-ANO pH 0,96 (e) e pH 4,02 (f)

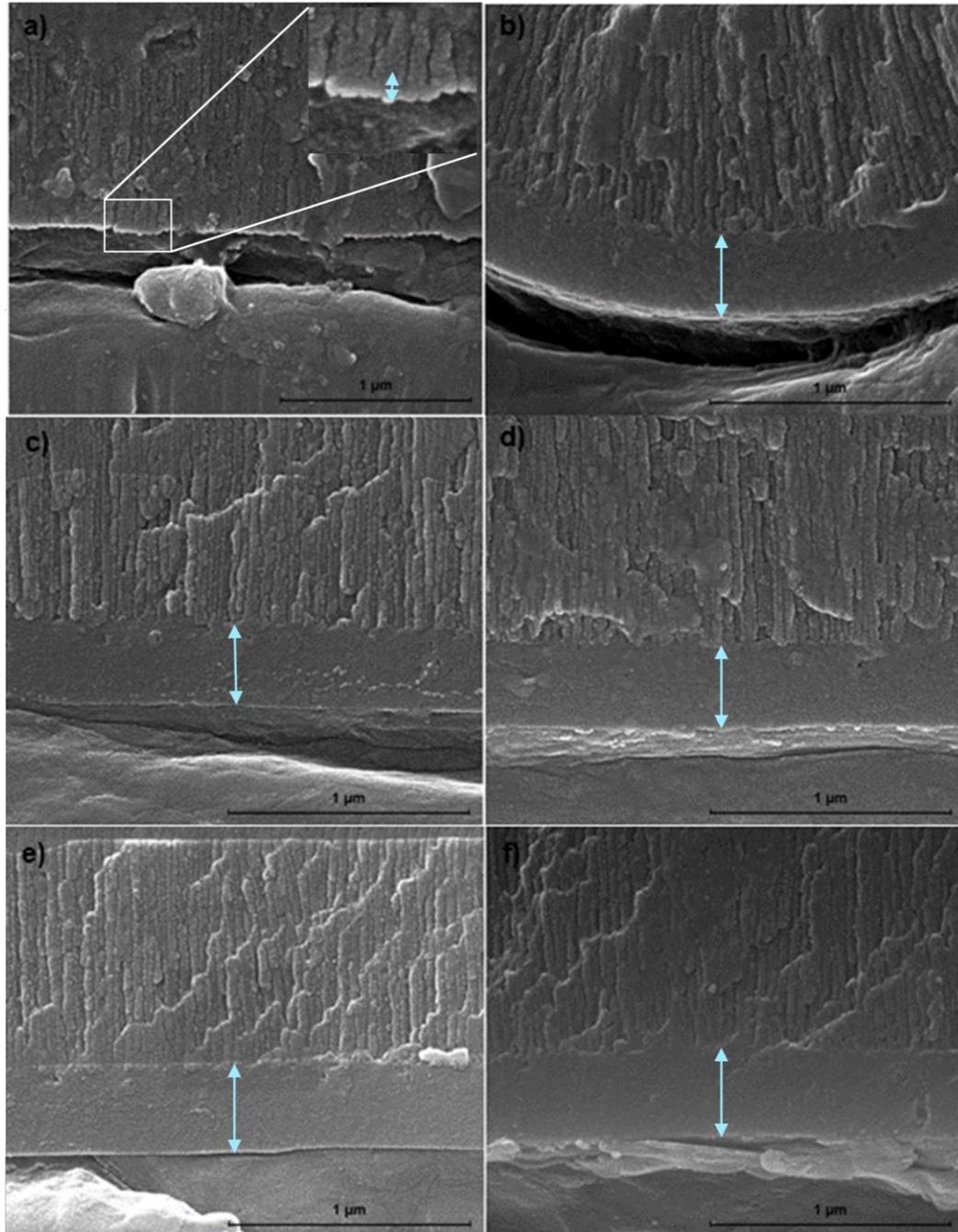


Tabela 7 - Espessura média da camada barreira dos óxidos anódicos de anodização dupla

Amostra	Média da espessura da camada barreira (nm)	Desvio padrão
Anodização dupla: Crescimento barreira com ácido cítrico 0,1 M	336	8,48
Anodização dupla: Crescimento barreira com NbO-ANO 25 g/L pH 1,27	341	6,98
Anodização dupla: Crescimento barreira com NbO-ANO 25 g/L pH 3,40	356	10,5
Anodização dupla: Crescimento barreira com NbO-ANO 50 g/L pH 0,96	366	8,43
Anodização dupla: Crescimento barreira com NbO-ANO 50 g/L pH 4,02	378	8,42

Como todos os óxidos foram crescidos até a tensão de 300 V, a taxa de crescimento/espessamento da camada barreira pode ser calculada. Os resultados estão na Tabela 8. A taxa é aproximadamente a relatada por Knornschild *et al.* (2019) e das taxas para crescimento em eletrólitos formadores de óxido barreira (1,2-1,4 nm/V) e de óxido poroso (1,15 nm/V) (WERNICK; PINNER; SHEASBY, 1987; THOMPSON, 1997).

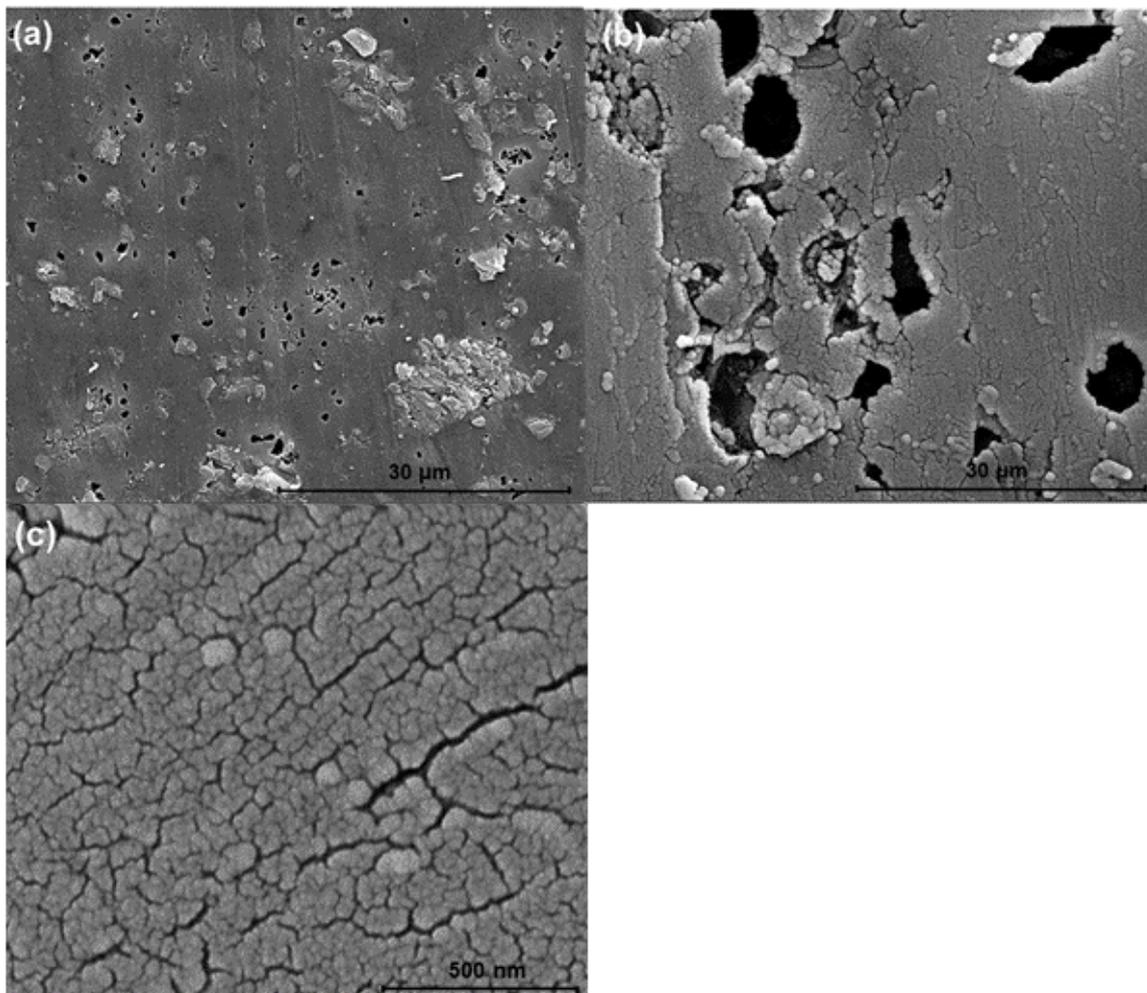
Sobre a influência da concentração, tomando o pH original das soluções, a taxa de crescimento aumenta de 1,14 para 1,22 nm/V em 25 e 50 g/L NbO-ANO, respectivamente. Em relação ao pH, para as duas concentrações analisadas, a taxa de crescimento tende a aumentar com o aumento do pH da solução. É provável que a taxa mais elevada seja devido a maior incorporação de espécies do eletrólito.

Tabela 8 - Taxa de crescimento da camada barreira na anodização dupla nos eletrólitos estudados com base na espessura medida por microscopia eletrônica de varredura

Eletrólito utilizado na segunda etapa da anodização dupla	Taxa de crescimento/espessamento da camada barreira na anodização dupla (nm/V)
Ácido cítrico	$1,12 \pm 0,028$
NbO-oxalato 25 g/L pH 1,27	$1,14 \pm 0,023$
NbO-oxalato 25 g/L pH 3,40	$1,19 \pm 0,035$
NbO-oxalato 50 g/L pH 0,96	$1,22 \pm 0,028$
NbO-oxalato 50 g/L pH 4,02	$1,26 \pm 0,028$

Para visualizar a superfície, uma amostra de anodização dupla em 100 g/L NbO-ANO até 150 V foi analisada de topo (Figura 32 a-c). A superfície parece estar parcialmente coberta e também apresenta alguns buracos, bastante diferente da superfície com arranjo regular de poros obtida após somente a anodização sulfúrica (KONRATH, 2018). Com um maior aumento, verifica-se o aspecto granular do óxido.

Figura 32 – Vista de topo (MEV) do óxido anódico de anodização dupla em 100 g/L NbO-ANO



A partir das imagens de MEV foi possível verificar que de fato ocorre o espessamento da camada barreira com o processo de anodização dupla. Além disso, a superfície do óxido é modificada pelo contato com uma outra solução na segunda etapa da anodização dupla.

5.3 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓXIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

Conforme já foi especificado na metodologia (item 4.5), a composição química superficial da camada barreira de alguns óxidos produzidos foi analisada por XPS, interrompendo a anodização na etapa de crescimento barreira (primeiro estágio descrito no item 3.2.2), evitando a nucleação e crescimento dos poros. Diferente da

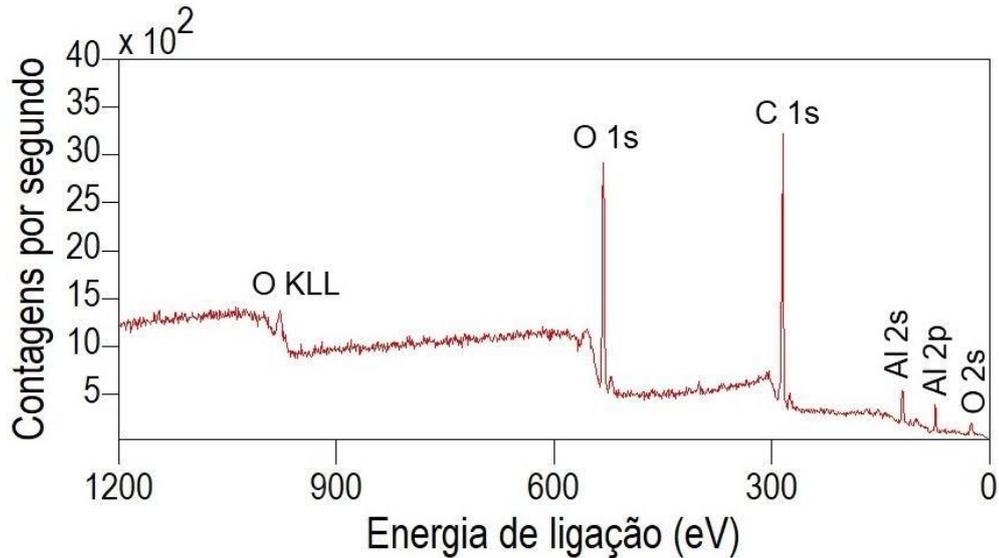
maioria, uma amostra de óxido de anodização dupla crescida em 25 g/L NbO-ANO pH 1,5 foi analisada a superfície após o procedimento completo de anodização dupla. As camadas porosas seladas também foram analisadas na superfície após o procedimento completo de anodização porosa em ácido sulfúrico seguido da selagem hidrotérmica e da selagem hidrotérmica na solução de NbO-ANO.

Com o objetivo de evidenciar os aspectos analisados, os resultados foram divididos em subcapítulos: Óxido anódico de anodização sulfúrica e anodização dupla, análise química da superfície porosa após anodização dupla, influência da concentração de NbO-ANO, influência do pH, análise química após *sputtering* e camadas porosas seladas.

5.3.1 Óxido anódico de anodização sulfúrica e anodização dupla

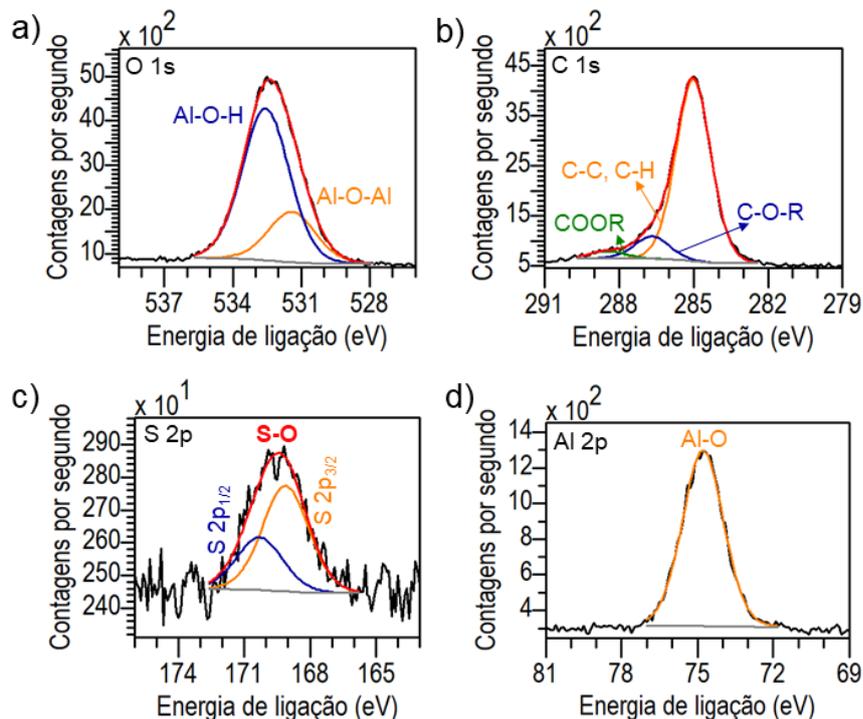
Na Figura 33, salienta-se o espectro *survey* do óxido barreira produzido em solução aquosa de ácido sulfúrico. De modo geral, em uma primeira análise dos espectros *survey*, pode-se identificar os picos O KLL, O 1s, C 1s, Al 2s, Al 2p e O 2s em todas as amostras, assim como na Figura 33. Essas energias são referentes aos elementos Al e O dos óxidos e C proveniente de contaminação. Ainda é possível identificar um pico de pouca intensidade em 99 eV referente ao Si 2p, principal impureza da liga metálica sobre a qual foi formado os óxidos, (conforme a análise química elementar da liga AA1100 apresentada no item 4.1), que não é dissolvido na anodização (CANCELLIERI *et al.*, 2017). Em nenhum óxido de anodização foi detectado o elemento nitrogênio, indicando que não há incorporação de NH_4^+ proveniente do complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado ou que a incorporação não atingiu o limite de detecção da técnica.

Figura 33 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização porosa em ácido sulfúrico



A seguir, são destacadas as componentes escolhidas para análise dos resultados e os fundamentos relacionados na literatura. A Figura 34 contém os espectros das regiões O 1s (Figura 34 a), C 1s (Figura 34 b), S 2p (Figura 34 c) e Al 2p (Figura 34 d). As linhas vermelhas resultam do ajuste das componentes adicionadas para o *fitting* mais semelhante aos dados experimentais.

Figura 34 - Espectros de alta resolução do óxido barreira da anodização porosa em ácido sulfúrico: a) O 1s, b) C 1s, c) S 2p e d) Al 2p



O ajuste da região O 1s poderia ser feito com duas ou três componentes, conforme o relatado na literatura. O pico O 1s pode ser dividido em dois componentes: o de menor energia, em 532,1 eV, está ligado ao O²⁻ (óxido) e o de maior energia, em 533,3 eV, as ligações O-H, moléculas de água e C-O proveniente de contaminação (TEO *et al.*, 2005). Yang *et al.* (2000) usaram O 1s com dois componentes: óxido em 530,7 eV e outros denominados contaminantes em 532,2 eV. Da mesma forma, Taheri *et al.* (2015) consideraram que o componente de O²⁻ tem energia de ligação menor do que para grupos OH⁻.

Já Alexander, Thompson e Beamson (2000) dividem a região O 1s em 3 componentes: Al-O-Al (alumina), Al-O-H (boemita) e H-O-H (água), em 530,95, 532,35 e 534,65 eV, respectivamente. Já Wang *et al.* (2019) estipulam o componente O²⁻ em 530,3 eV, OH⁻ em 531,8 eV e O⁻ em 532,9 eV.

Feliu *et al.* (2007) dividiram a região O1s em três componentes Al-O-Al em 530,9 eV; Al-O-H em 532,2 eV; e H₂O em 533,5 eV. A última componente referente à água foi detectada com menor intensidade. Essa água está quimicamente ligada ao óxido, já que a água adsorvida seria facilmente eliminada na pressão da câmara. É possível ainda associar a essa componente as ligações C-O/C-O-H, mas Feliu *et al.* (2007) verificaram que o componente C-O em C 1s dificilmente varia ao longo da espessura e pode ser aglutinada na mesma componente da água.

Neste trabalho, foram suficientes duas componentes, obtendo um bom resultado para simular o pico O 1s, como podemos visualizar na Figura 33-a. Dessa forma, foram atribuídas a componente com menor energia as ligações Al-O-Al (alumina) e a de maior energia as ligações Al-O-H (pseuboemita). As possíveis ligações S-O, provenientes da incorporação de sulfato do ácido sulfúrico e Nb-O proveniente do NbO-ANO, provavelmente são ligações em menor quantidade relativa. Por esse motivo, foram consideradas juntamente com a componente Al-O-Al em cerca de 530,5 eV (CHOI *et al.*, 2007).

Já a região C 1s, sofreu ajuste com 3 componentes: C-C e C-H em 285,0 eV; C-O e O-C=O, conforme Feliu *et al.* (2007), identificadas como C-C, C-H, C-O-R e COOR (Figura 33-b). Em relação ao enxofre, uma única componente é encontrada em cerca de 169 eV, típica de enxofre como sulfato (ligação S-O) (FELIU *et al.*, 2007), com duas linhas de energia do orbital p 3/2 e 1/2 (Figura 32-c) incorporadas no óxido anódico e presente no eletrólito (GIRGINOV *et al.*, 2017).

Teo *et al.* (2005) estudaram a modificação de superfície de alumínio de alta pureza. Eles consideraram dois componentes para o pico Al 2p. O de maior energia de ligação, em 75,5 eV, corresponderia a ligações Al-O do óxido, e o de menor energia, em 72,65 eV, ao Al metálico. A segunda componente é encontrada em amostras de filmes finos em alumínio (ALEXANDER *et al.*, 2002). Isso não ocorre nas amostras analisadas neste trabalho, visto que o filme de óxido tem algumas centenas de nanômetros. A região do orbital Al 2p foi considerada apenas uma componente, a ligação Al-O (Figura 32-d), assim como Feliu *et al.* (2007), para simplificação. No entanto, nessas ligações são consideradas Al(-O)Al₃ da alumina e HO-Al(-O)₂Al da boemita (ALEXANDER; THOMPSON; BEAMSON, 2000).

Nas Figuras 35 a 38, estão apresentados os espectros *survey* e de alta resolução das amostras de anodização dupla em ácido cítrico e anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5, na camada barreira. No ANEXO A, estão evidenciados os valores de energia de ligação de cada componente (energia do pico), FWHM (largura a meia da altura do pico) e a área relativa do pico de cada componente em relação ao pico da região.

Figura 35 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização dupla em ácido cítrico

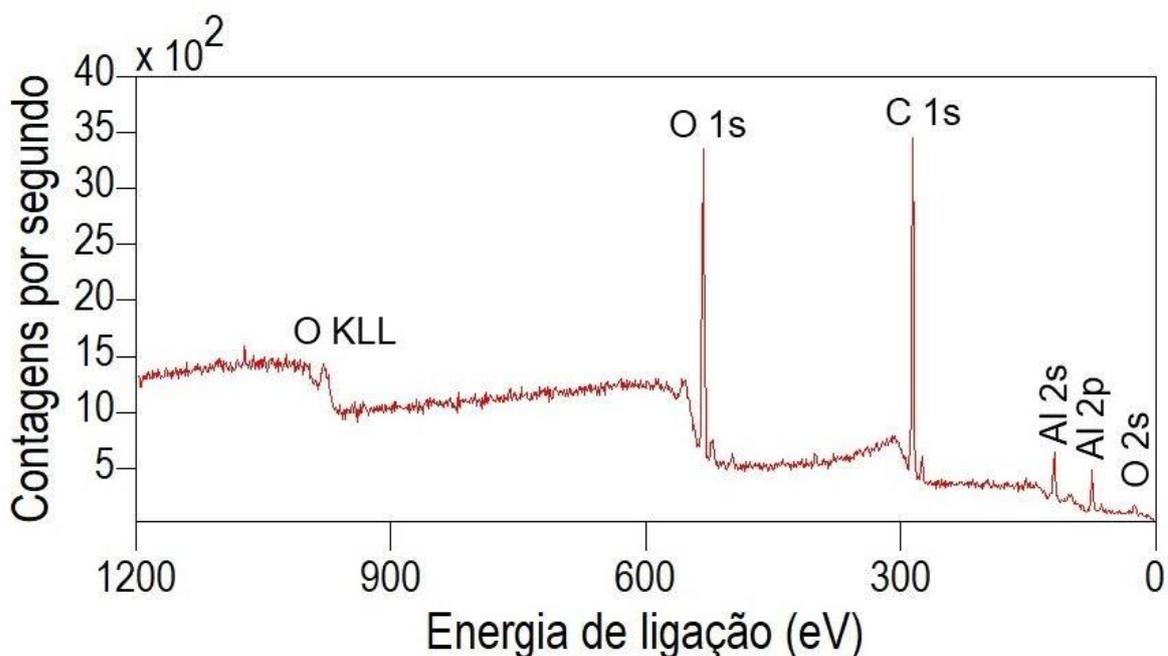


Figura 36 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em ácido cítrico: a) O 1s, b) C 1s e c) Al 2p

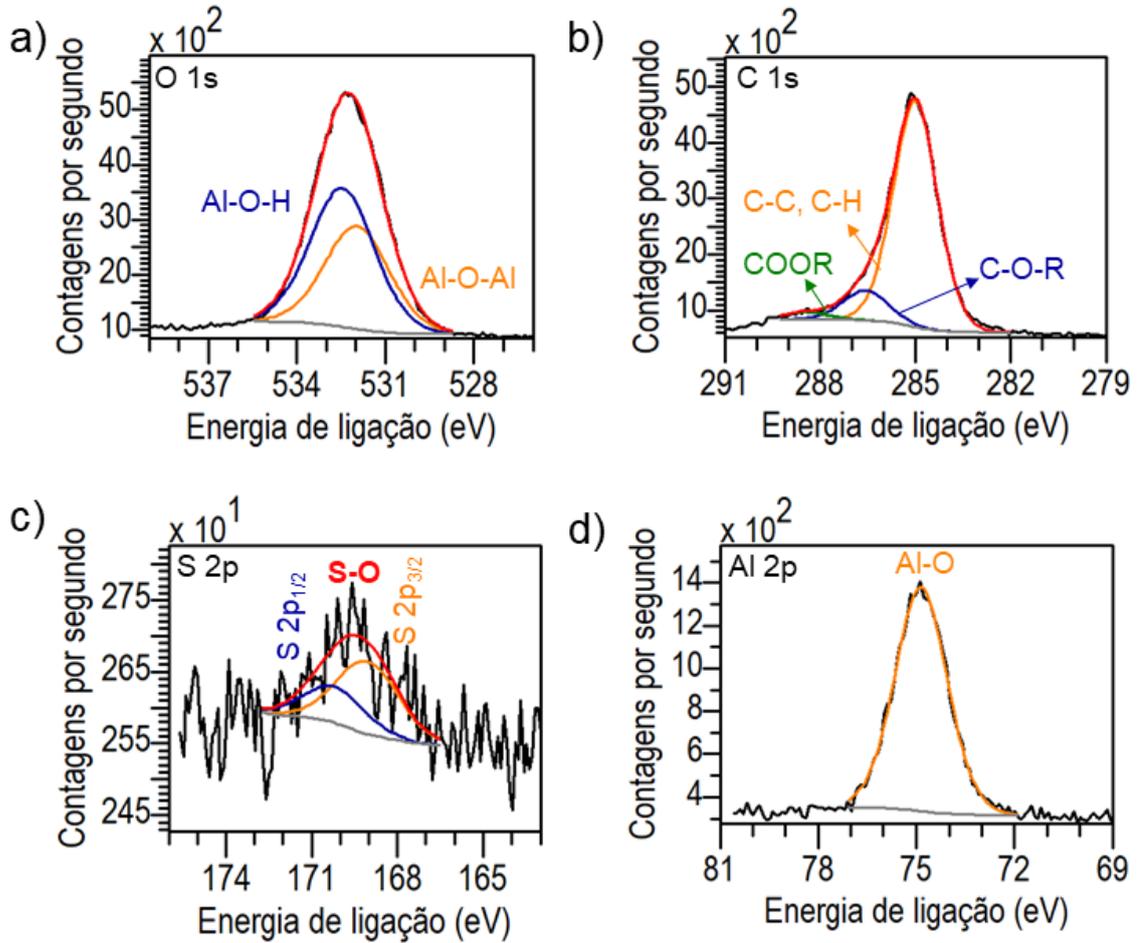


Figura 37 - Espectro *survey* de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5

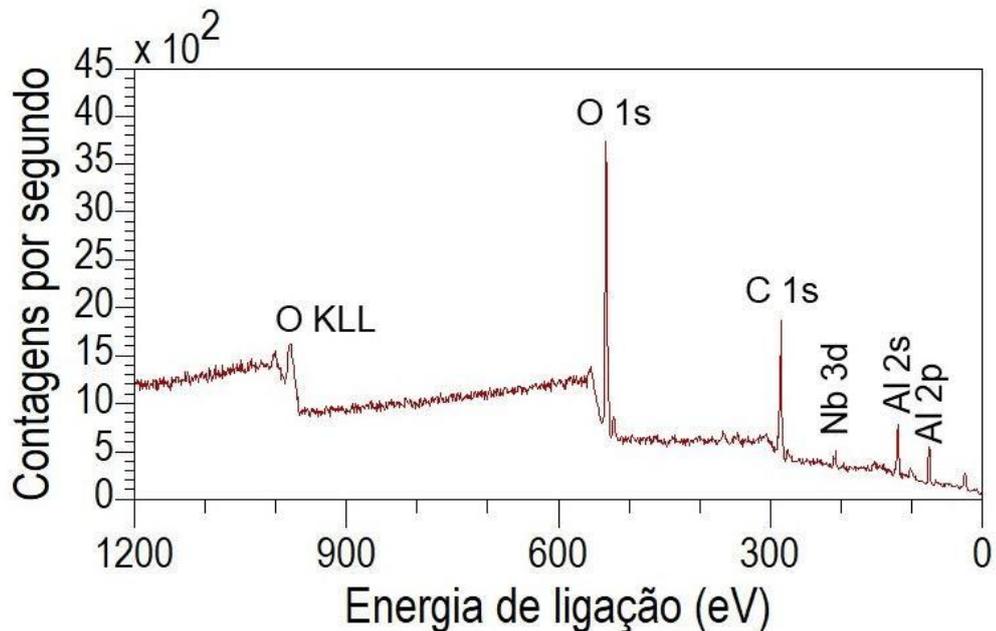
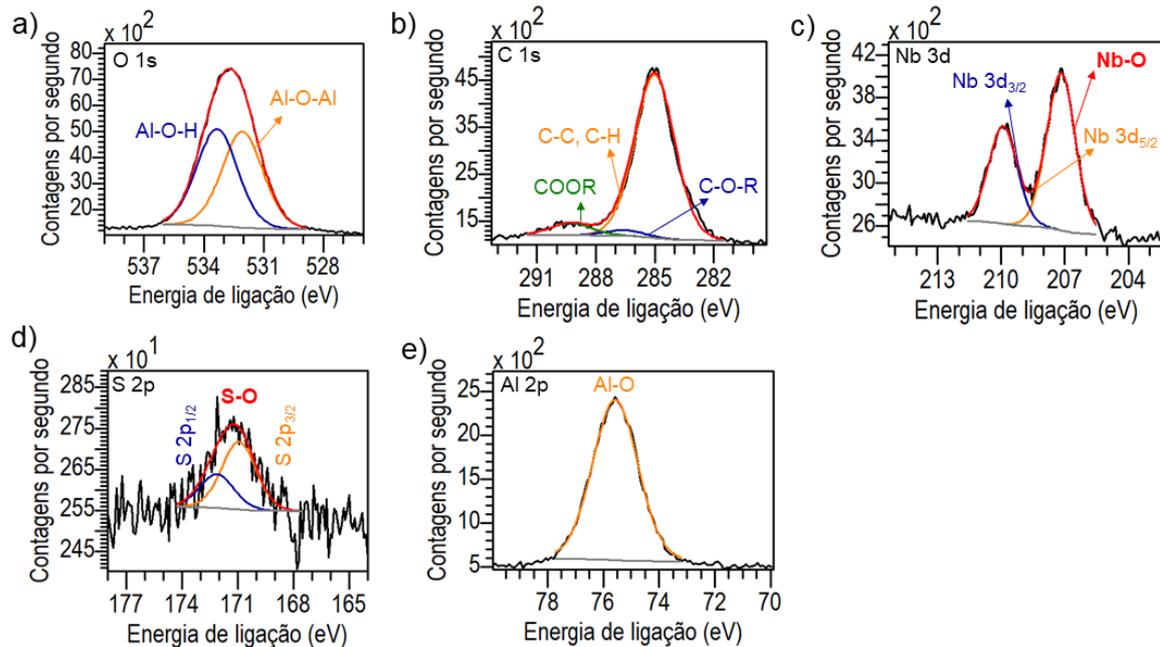


Figura 38 - Espectros de alta resolução de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p



Os componentes Nb 3d 5/2 e 3d 3/2 aparecem em 209,9 e 207,6 eV, respectivamente. Isso indica nióbio como Nb⁵⁺, provavelmente na forma de óxido Nb₂O₅ (BAI *et al.*, 2016). Com energias muito próximas, outros autores também identificam o nióbio no estado de oxidação Nb⁵⁺; 207,2 eV e 210,3 eV (ARDELEAN; FRATEUR; MARCUS, 2008), 206,7 eV e 209,5 eV Wang *et al.* (2019), 207,5 eV e 210,2 eV Meléndez-Ceballos *et al.* (2016), 207,16 eV e 209,92 eV (VERPOORT *et al.*, 1995), ligado ao oxigênio como Nb₂O₅.

Assim como outros, Feng *et al.* (2012) encontraram como componente do Nb as linhas de energias Nd 3d 5/2 em 207,1 e Nb 3d 3/2 em 209,9 eV após depositar o complexo oxalato amoniacal de nióbio hidratado sobre alumínio puro e tratar termicamente o revestimento para obter Nb₂O₅ cristalino. Para Feng *et al.* (2012), a reação de H⁺ com o Al causa o aumento do pH local promove a entrada do complexo nos poros (FENG *et al.*, 2012). Portanto, nos óxidos estudados neste trabalho, o elemento químico nióbio no óxido anódico está no estado de oxidação Nb⁵⁺, provavelmente ligado ao oxigênio como NbO³⁺. Além do duplete do orbital Nb 3d, em todos os espectros *survey* das amostras em que foi utilizada a solução de NbO-ANO, detectamos o orbital Nb 3p, ou melhor, o duplete em cerca de 363 e 379 eV referente aos picos Nb 3p 3/2 e 1/2, respectivamente.

Para todas as componentes, foram encontrados valores muito semelhantes aos relatados na literatura. As energias das componentes em O 1s nas amostras de óxido produzido apenas em solução de ácido sulfúrico e de anodização dupla em solução de ácido cítrico são semelhantes, cerca de 531 e 532 eV. Todavia, foi verificado que a área relativa entre elas tem grande alteração. A componente Al-O-Al aumenta de 24,96% para 42,60% no óxido de anodização dupla em ácido cítrico, ao passo em 25 g/L NbO-ANO a energia das duas componentes aumenta para 532,0 e 533,3 eV. Isso pode ocorrer em razão das ligações com maior energia entre oxigênio e outros elementos.

Foram detectados os elementos do óxido de alumínio, além de carbono proveniente de contaminação. No óxido de anodização dupla em NbO-ANO, foi detectado o elemento nióbio, o que comprova a sua incorporação na camada barreira do óxido.

5.3.2 Análise Química da Superfície porosa após anodização dupla

Para a maioria das amostras, o objetivo foi a análise química da camada barreira. No entanto, complementarmente foi estudada a incorporação também na superfície porosa da camada do óxido. Nesse caso, nenhuma preparação especial foi feita na amostra e foi seguido todo o procedimento de anodização dupla. Com finalidade de comparação, foram produzidas amostras de anodização dupla com o eletrólito NbO-ANO 25 g/L pH 1,5, sendo que em uma a anodização da primeira etapa foi interrompida na etapa I da anodização porosa em ácido sulfúrico, resultado já salientado anteriormente (item 5.3.1) e em outra foi realizado o procedimento completo com a anodização da etapa porosa durante 25 minutos. Essa última amostra foi chamada de “superfície após anodização dupla” em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5. É importante destacar que não foi possível detectar enxofre nessa amostra. Os espectros estão exibidos nas Figuras 39 e 40 e os de energia de ligação, FWHM e área relativa estão organizados no ANEXO B.

Figura 39 - Espectro *survey* do óxido da superfície após anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5

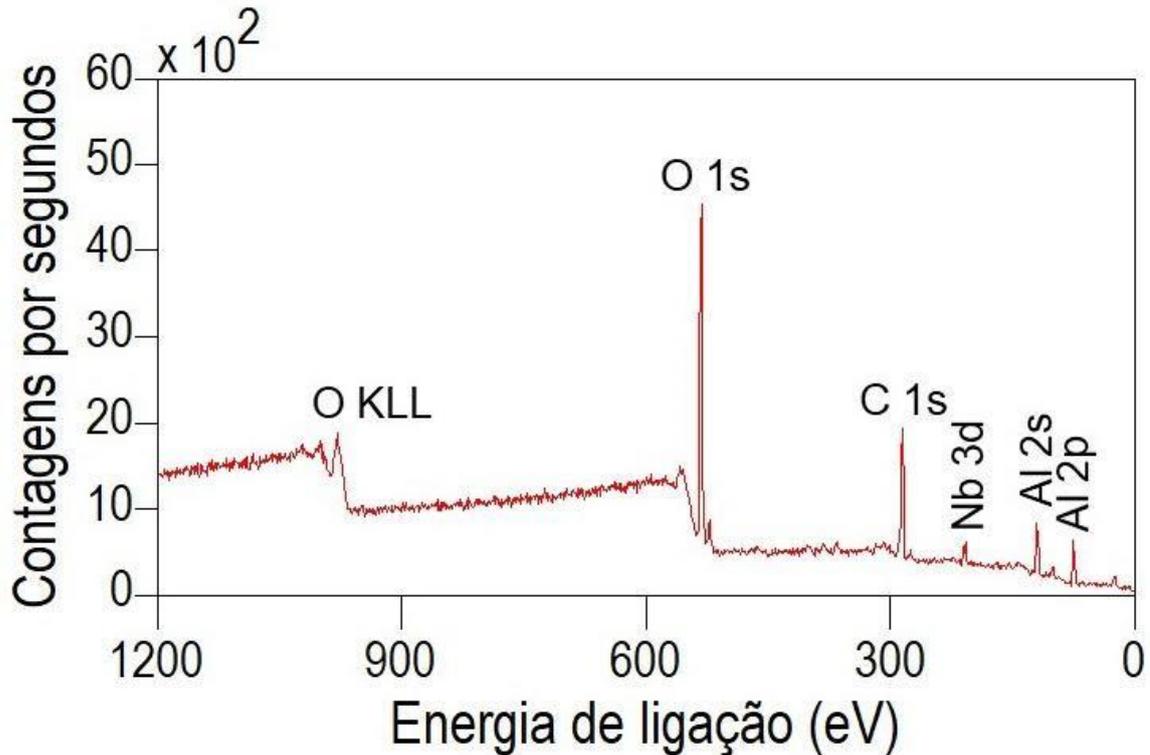
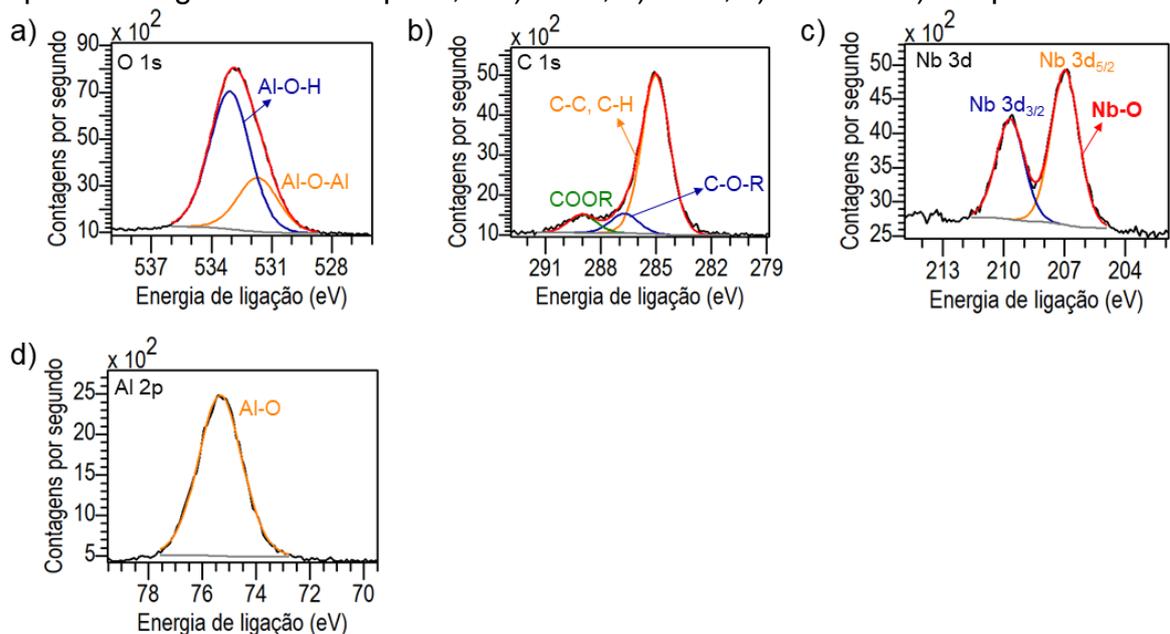


Figura 40 - Espectros de alta resolução do óxido da superfície após anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,5. a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d e d) Al 2p



Com a detecção de nióbio, é possível afirmar que há a sua incorporação na superfície do óxido, assim como na camada barreira. Isso indica que, além de penetrar os poros e ser incorporado em sua base, as espécies do eletrólito são incorporadas nas demais interfaces óxido/eletrólito. Pode-se também observar o

aumento de ligações O-C-O e O-C=O e o aumento da área relativa da componente Al-O-H quando a superfície é analisada.

5.3.3 Influência da Concentração de NbO-ANO

Amostras de anodização dupla em NbO-ANO foram analisadas, na camada barreira, com eletrólito nas concentrações de 25 (resultados apresentados no item 5.3.1, Figuras 37 e 38), 50 e 100 g/L. A intensidade dos picos referentes ao elemento químico nióbio aumenta com a elevação da concentração do eletrólito, indicando a incorporação de maior quantidade do elemento. Isso fica claro na análise da composição elementar, mostrada na Tabela 9. Tendo em vista que 100% dos elementos químicos das amostras são C, O, Al, Si ou Nb, a concentração atômica de Nb é de 0,47, 2,74, e 3,32, respectivamente.

Tabela 9 - Concentração atômica dos óxidos barreira de anodização dupla em NbO-ANO

Elemento químico	Região	Eletrólito/Concentração atômica (%)		
		NbO-ANO 25 g/L pH 1,5	NbO-ANO 50 g/L pH 1,3	NbO-ANO 100 g/L pH 0,92
C	C 1s	44,65	44,58	36,62
O	O 1s	33,21	33,11	41,43
Al	Al 2p	17,17	17,02	16,34
Si	Si 2p	4,51	2,56	2,29
Nb	Nb 3d	0,47	2,74	3,32

Nas Figuras de 41-44, estão os espectros *survey* e de alta resolução das regiões de interesse dos óxidos barreira da anodização dupla em 50 e 100 g/L NbO-ANO. Os valores de energia de ligação, FWHM e área relativa estão no ANEXO C.

Figura 41 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 50 g/L

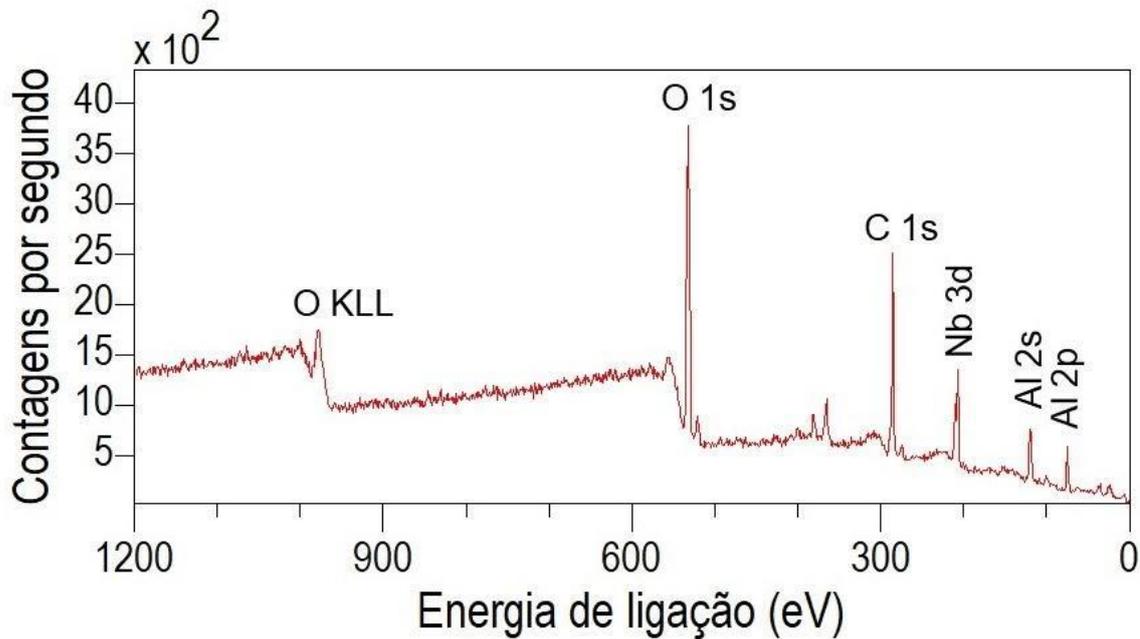


Figura 42 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 50 g/L: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p

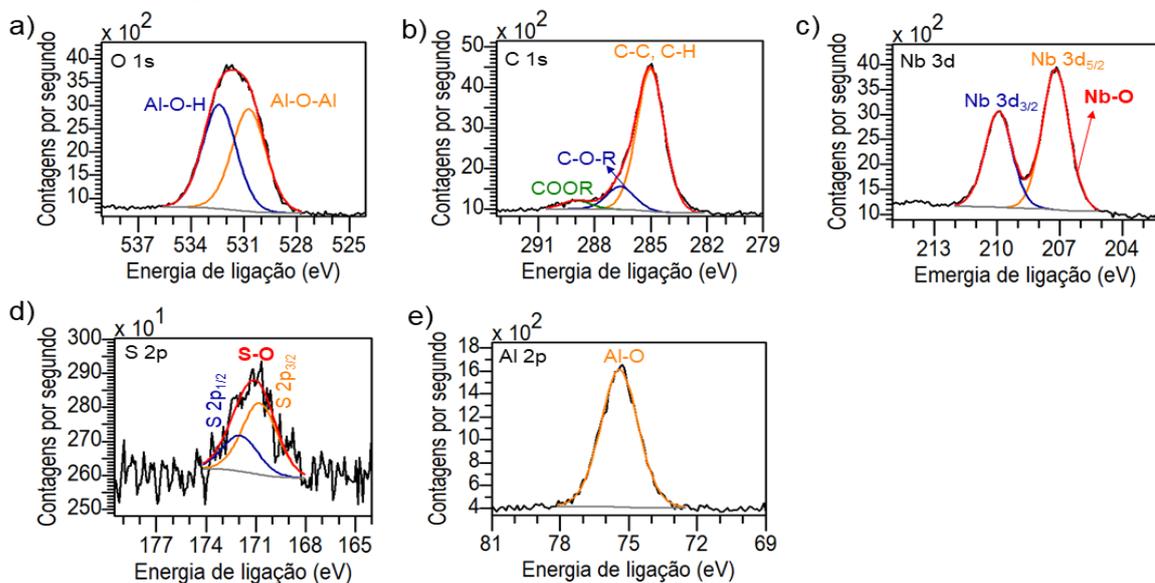


Figura 43 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 100 g/L

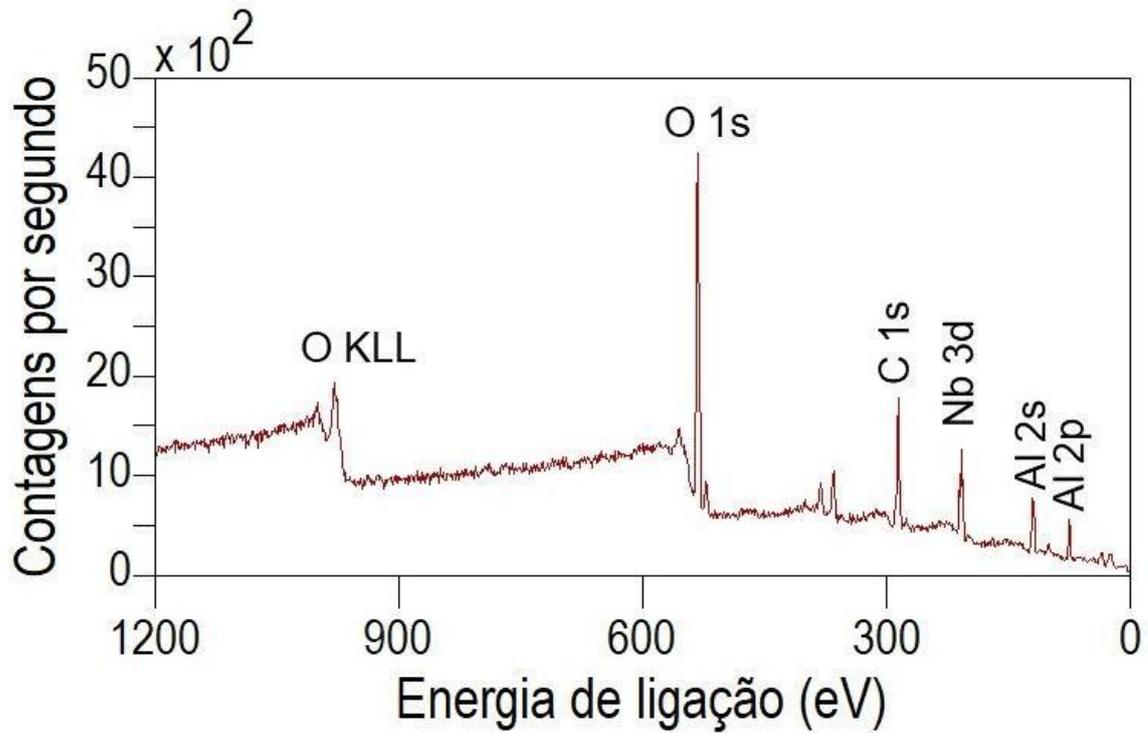
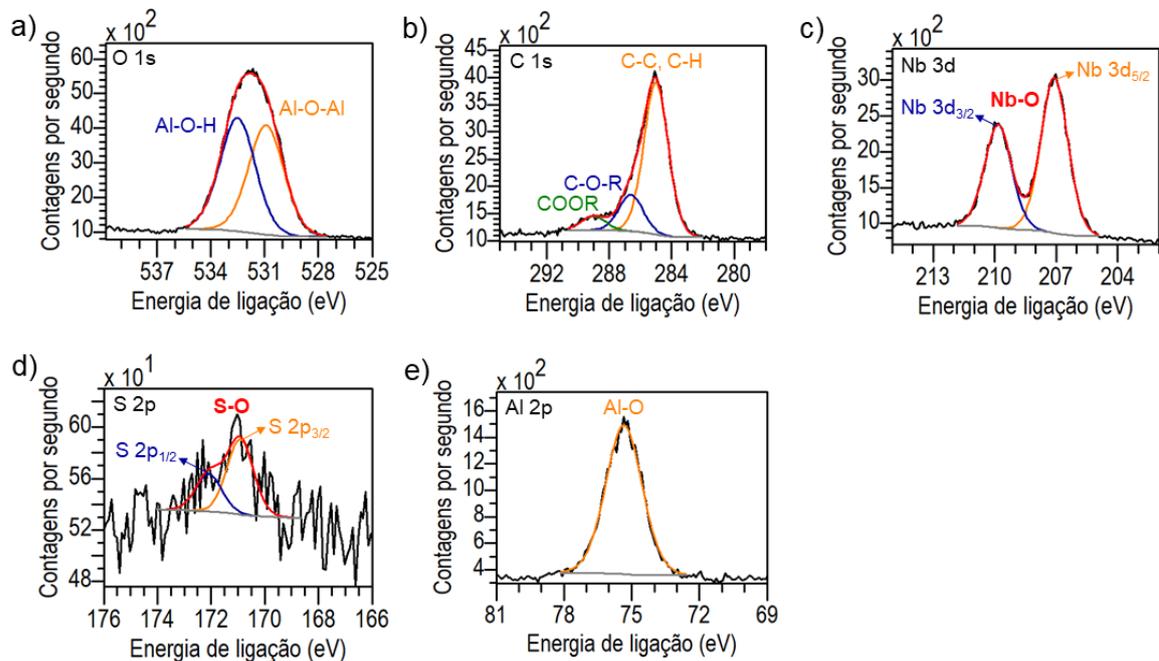


Figura 44 - Espectros de alta resolução Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 100 g/L: a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d, d) S 2p e e) Al 2p



Para essas duas amostras, as componentes do O 1s têm energia em cerca de 530 e 532 eV, ou seja, um pouco menor que na amostra de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO. Contudo, a área relativa é muito semelhante. Além disso, existe a tendência de aumento das ligações O-C-O e O-C=O em maiores concentrações de NbO-ANO. Ademais, foi observado que a energia da componente S-O em S 2p é maior que as encontradas anteriormente, cerca de 171 eV.

5.3.4 Influência do pH

A influência do aumento do pH do eletrólito durante a segunda etapa da anodização dupla em solução de NbO-ANO na composição química do óxido anódico foi estudada. Para isso, a composição do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4 foi analisada. Os espectros estão nas Figuras 45 e 46. O ANEXO D e a Tabela 10 contêm a energia de ligação dos picos, FWHM e área relativa e concentração atômica, respectivamente.

Figura 45 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4

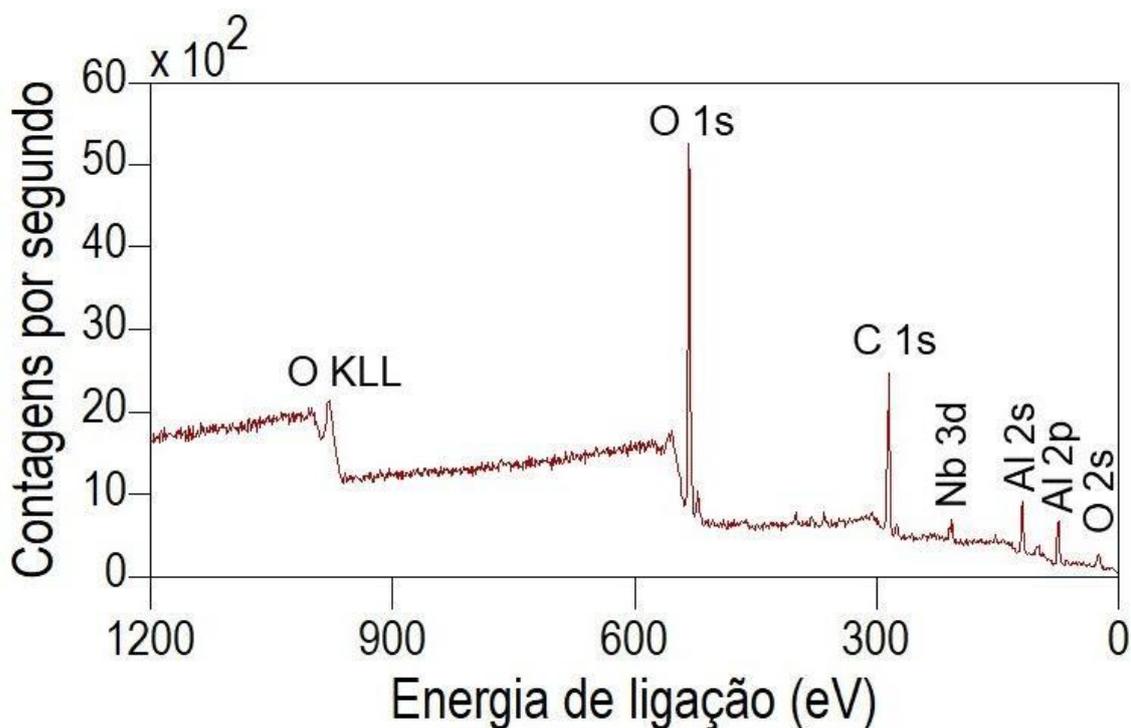


Figura 46 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4 a) O 1s, b) C 1s, c) S 2p e d) Al 2p

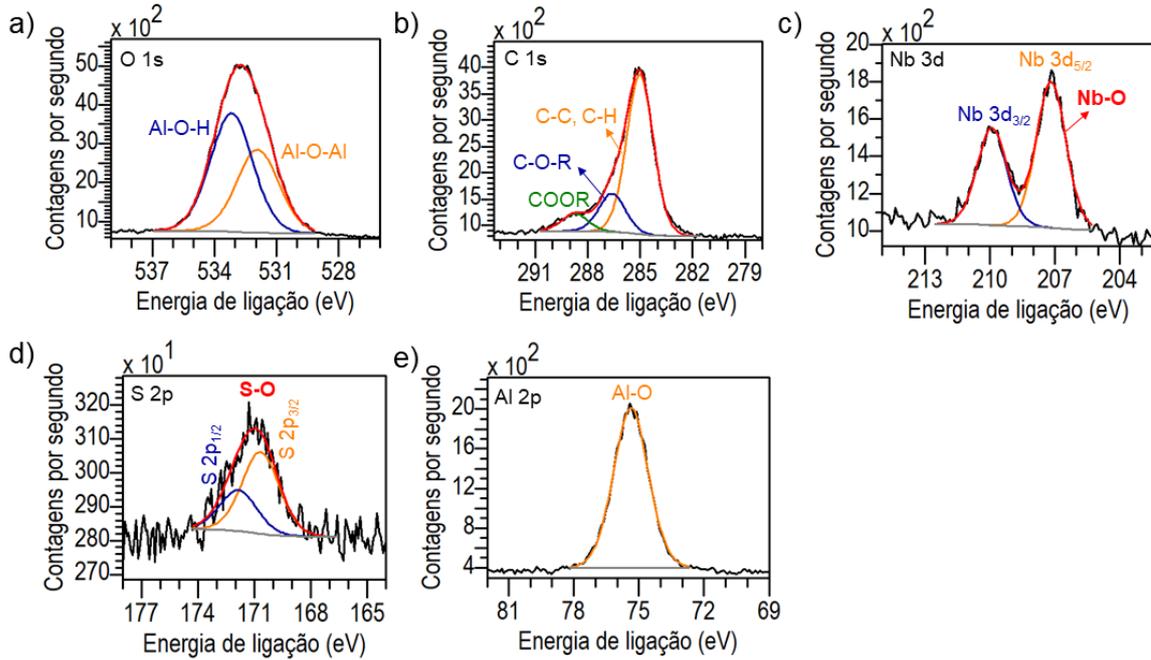


Tabela 10 - Concentração atômica do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 4

		Eletrólito/Concentração atômica (%)	
Elemento químico	Região	NbO-ANO 25 g/L	NbO-ANO pH g/L pH 4
C	C 1s	44,65	41,83
O	O 1s	33,21	35,71
Al	Al 2p	17,17	18,77

Continua

Nb	Nb 3d	0,47	0,67
Si	Si 2p	4,51	3,02

Observa-se o aumento da área relativa da componente Al-O-H na região O1s em relação ao óxido de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5 (item 5.3.1). A concentração atômica de nióbio para o pH 4 do eletrólito NbO-ANO causa um pequeno aumento da concentração atômica de Nb, de 0,47 para 0,67, ainda que devido a precipitação de compostos de Nb, grupo oxalato e amônio (GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2008) e a diminuição da oferta de NbO^{3+} durante a anodização na solução. Para afirmar a influência do pH do eletrólito na incorporação de nióbio, seria necessária a análise de óxidos anodização em pH mais altos, por exemplo, pH 5 e pH 8.

Com a análise dos óxidos produzidos por anodização dupla em 50 e 100 g/L NbO-ANO e 25 g/L NbO-ANO pH 4, foi possível investigar a tendência de incorporação do nióbio com a variação da concentração e pH do eletrólito. Em seguida, é mostrada a análise de uma camada interna da camada barreira do óxido de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 1,5.

5.3.5 Análise Química após *sputtering*

Em uma das amostras, o óxido de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5 foi feito o *sputtering* por 10 minutos com Ar^+ e 5 keV de energia. Os espectros são apresentados nas Figuras 47 a 49. Os valores de energia de ligação, FWHM e área relativa de cada componente estão no ANEXO E.

O ajuste na região Nb 3d da amostra após o *sputtering* foi feito com uma e com duas componentes (Figura 49) a fim de avaliar um melhor ajuste. Na Tabela 15, estão a energia das linhas considerando apenas uma componente (correspondente a Figura 49a), do mesmo modo que foi tratado para outras amostras com o elemento químico Nb. Um melhor ajuste aos dados experimentais pode ser obtido ao adicionar

mais uma componente, mantidas as relações de área. Nesse caso, as energias, FWHM e áreas relativas também estão salientadas no ANEXO E. As energias para as linhas da segunda componente adicionada são próximas das energias relatadas para estado de oxidação Nb^{4+} (ARDELEAN; FRATEUR; MARCUS, 2008). Logo, supõe-se que exista Nb^{4+} em camadas mais internas da amostra ou que possa ter ocorrido a redução do estado de oxidação do nióbio com o *sputtering* da superfície.

Figura 47 - Espectro *survey* de óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após *sputtering*

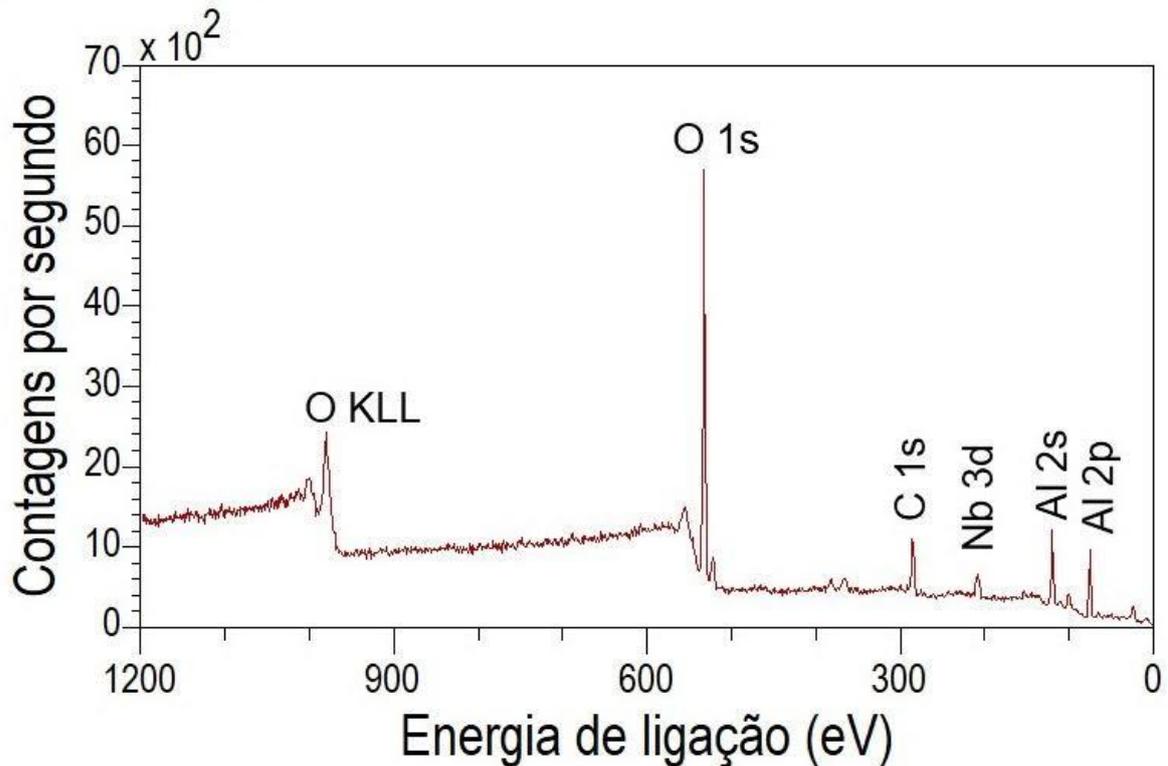


Figura 48 - Espectros de alta resolução do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após *sputtering*. a) O 1s, b) C 1s e c) Al 2p

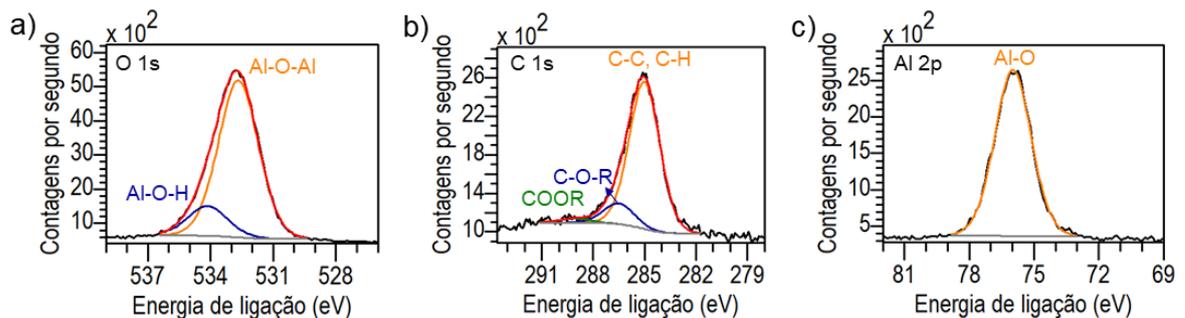
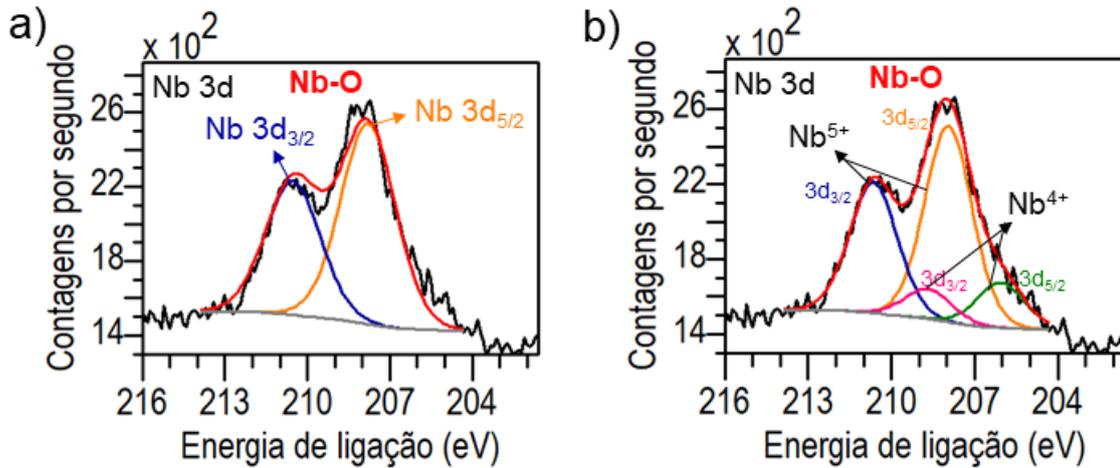


Figura 49 - Espectros de alta resolução Nb 3d do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L após sputtering. a) com uma componente b) com duas componentes



Após o *sputtering*, não foi detectado enxofre. Na remoção por *sputtering*, a concentração de enxofre diminui na profundidade, porém isso pode ser resultado da dificuldade de detectar, já que as medidas têm grande dispersão (FELIU *et al.*, 2007). Além disso, na análise das componentes do O 1s verifica-se que a área relativa correspondente às ligações Al-O-Al é maior que o encontrado antes da remoção da cada mais superficial de óxido. Isso se deve a formação de alumina hidratada na superfície, fenômeno chamado *self-sealing* (ZHANG; ZUO, 2019).

Anteriormente, em uma pesquisa do grupo, os aços AISI 304 e 305L foram oxidados em solução de oxalato de nióbio amoniacal e XPS foram usados para saber de que forma o nióbio estava no óxido. Após a remoção da camada superficial com possíveis contaminantes com *sputtering* de Ar⁺, foi estimado que a razão entre quantidade de unidades de oxalato e NbO³⁺ variou de 5 a 1. O *sputtering* foi feito para garantir que as ligações C=O e C-O contabilizadas sejam somente de unidades de oxalato. Isso indica que há mais de uma unidade de oxalato e que o nióbio deve estar incorporado como NbO(C₂O₄)⁺ (TAVEIRA *et al.*, 2010).

Taveira *et al.* (2010), sobre aço inoxidável, e Atz (2005), sobre alumínio, propuseram a incorporação em camada de óxido como NbO³⁺ ou NbO ligado com um, dois ou três grupos oxalato, formando espécies com cargas distintas, a incorporação do nióbio na anodização dupla com o NbO-ANO poderia ocorrer com essas estruturas catiônicas e aniônicas. É provável que a incorporação ocorra por adsorção e migração das espécies ou o Al³⁺ ejetado para o eletrólito incorpore

parcialmente as espécies. Assim, pode-se fazer associar a uma migração do tipo migração uphill (PEÑAFIEL-CASTRO *et al.*, 2018).

Na Tabela 11, são apresentadas as concentrações atômicas do óxido após o *sputtering*. Tendo em vista que todo o carbono é proveniente de grupos oxalatos e todo nióbio está como NbO^{3+} , a razão entre os elementos é de 13,5, mais elevada que a razão encontrada por Taveira *et al.* (2010). Pode-se ainda ponderar que é menos provável uma migração contra o campo elétrico, o que deveria ocorrer caso a incorporação de nióbio fosse na forma de NbO^{3+} isolado ou com uma unidade de oxalato, $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$. Com duas unidades de oxalato, a espécie resultante é um ânion. Quanto mais unidades de oxalato estiverem ligadas ao NbO^{3+} , maior será a carga negativa, chegando ao máximo de 3 grupos oxalato na forma de $\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$. A alta razão entre C e Nb pode ser explicada pela incorporação de oxalato isolado no óxido, o que poderia ser verificado na análise de óxido produzido por anodização dupla em solução aquosa de ácido oxálico, ou significa que ainda há carbono proveniente de contaminação e não apenas dos grupos oxalatos incorporados.

Tabela 11 - Concentração atômica do óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5 após *sputtering*

Elemento químico	Região	Concentração atômica (%)
C	C 1s	16,87
O	O 1s	44,31
Al	Al 2p	31,54
Si	Si 2p	6,03
Nb	Nb 3d	1,25

5.3.6 Camadas porosas seladas

Na selagem hidrotérmica, ocorre o bloqueio dos poros devido à formação de alumina hidratada de menor densidade, na forma de $\text{AlO}(\text{OH})$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Duas amostras foram analisadas na superfície a fim de verificar a composição após a selagem hidrotérmica tradicional em H_2O pura e na solução contendo NbO-ANO na concentração 100 g/L pH 0,92.

Os espectros survey e de alta resolução estão nas Figuras 50-53 e os resultados de energia de ligação, FWHM e área relativa dos componentes estão no ANEXO F. Claramente, há outras três componentes na região Al 2p (Figura 53 d), uma de menor energia em 73,09 eV e duas de maior energia em 78,24 e 80,36 eV, em relação à componente da ligação Al-O. A componente de menor energia poderia corresponder a alumínio metálico (BOUABIBSA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2019), o que é pouco provável, pois o óxido analisado é reativamente espesso. A origem poderia ser pela redução durante a selagem, o que é improvável, ou de eventual contaminação (BOUABIBSA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2019). Por outro lado, as componentes de maior energia seriam de ligações entre Al e um elemento mais eletronegativo que o oxigênio, o que é improvável, ou surgem pela separação em uma componente para as ligações AlO-OH (BOUABIBSA *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2019), já que devem possuir energia ligeiramente maior que ligações Al-O no Al_2O_3 .

Figura 50 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em água destilada e deionizada

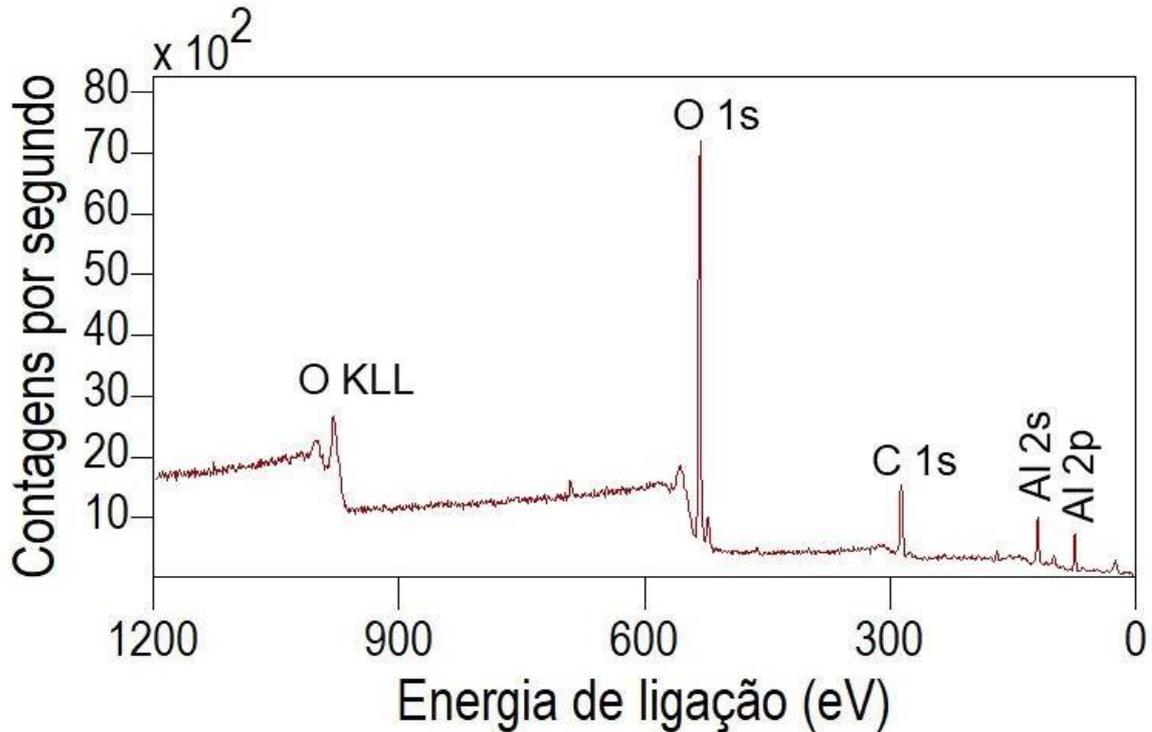


Figura 51 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em água destilada e deionizada a) O 1s, b) C 1s, c) S 2p e d) Al 2p

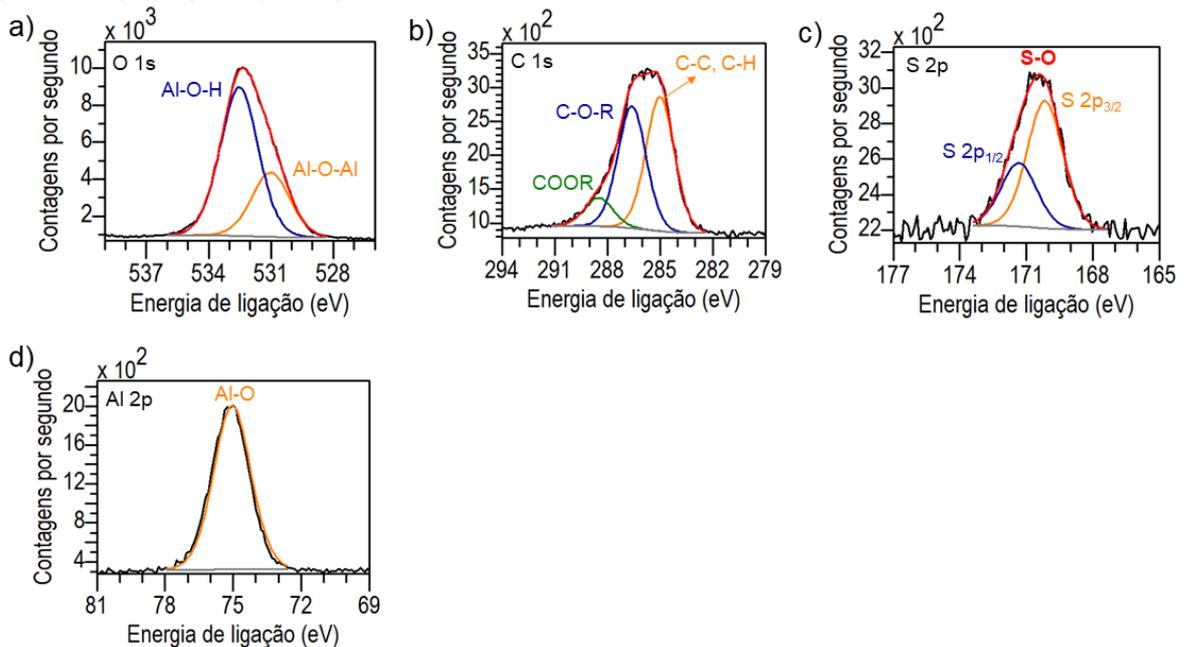


Figura 52 - Espectro *survey* de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em NbO-ANO 100 g/L

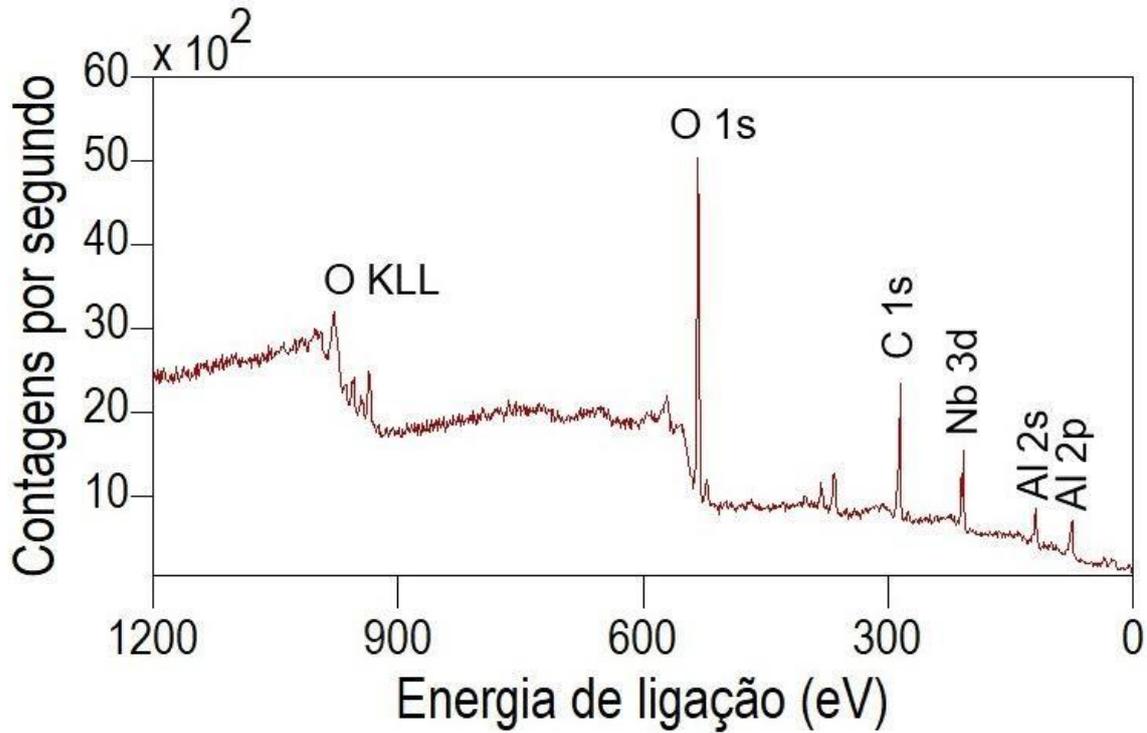
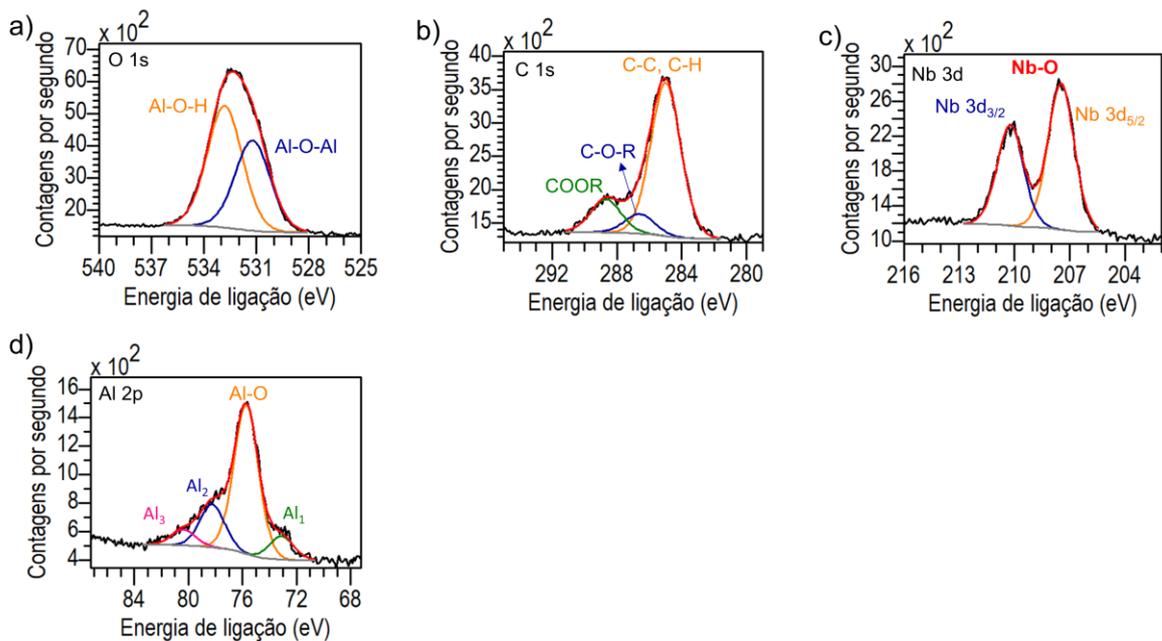


Figura 53 - Espectros de alta resolução de óxido barreira da anodização apenas em ácido sulfúrico após selagem hidrotérmica em NbO-ANO 100 g/L a) O 1s, b) C 1s, c) Nb 3d e d) Al 2p



Yang *et al.* (2018) estudaram a composição de filmes de óxido anódico após selagem hidrotérmica e selagem a quente com NaAlO_2 . Na região Al 2p, estipularam duas componentes, uma em cerca de 74,9 eV (Al_2O_3) e outra em cerca de 74,1 eV (AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$).

Como os componentes da região Al 2p da Figura 53 d não são bem ajustados em dubletes com relação de área 1:2 como ajuste de orbitais p (VICKERMAN, GILMORE, 2009), foi então considerado que as quatro componentes necessárias para o ajuste são independentes e podem ser atribuídas às ligações químicas e estados químicos diferentes. Como nas outras amostras, o pico em 75,7 eV é atribuído às ligações Al-O. A componente de menor energia, em 73,1 eV pode ser atribuída a Al metálico (ALEXANDER *et al.*, 2002), o que é pouco provável, ou a ligações entre Al e elementos menos eletronegativos que o oxigênio.

Andreeva *et al.* (2016) mostraram que na selagem de óxidos anódicos de alumínio com CeCl_3 ocorre a interação com íons cério com o óxido, levando a formação de um filme composto por duas camadas, sendo a camada interna uma mistura de Al_2O_3 e hidróxidos de cério e a camada mais externa composta predominantemente por óxido e hidróxido de cério. Eles também obtiveram quatro componentes na região Al 2p, porém isso em ambas amostras, selagem hidrotérmica convencional e selagem com CeCl_3 . Esses picos podem ser associados a diferentes partículas presentes na superfície devido à presença de duas fases. Diferente dos resultados divulgados por eles, não foi encontrada a correspondência de todas essas componentes na região O 1s. As componentes de maior energia de ligação podem ser atribuídas aos hidróxidos e complexos hidratados. Como o oxalato (em excesso no complexo) é um bom agente quelante para o Al, outra possibilidade é que no processo de selagem tenha sido formado oxalato de alumínio pela reação química entre Al^{3+} livre nos poros e ânions $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (POZNYAK *et al.*, 2020).

Ainda que o óxido produzido simplesmente por anodização sulfúrica tenha sido analisado na camada barreira, a razão O/Al é 2,04. Os espectros de análise dessa amostra já foram apresentados anteriormente no item 5.3.1. Esse valor da razão entre os elementos constituintes do óxido de alumínio é maior que a razão estequiométrica de 1,5. Feliu *et al.* (2007) encontraram a razão entre 2,2 e 2,3 em óxidos anódicos não selados. O maior valor que o número da estequiometria da alumina indica é que há mais grupos OH^- . Já na boemita, essa razão é 2 enquanto

para $O/Al > 2$, provavelmente, há óxido na forma de pseudoboemita ($AlO(OH)$) (FELIU *et al.*, 2007).

Na amostra não selada existe uma grande tendência de hidratação na superfície e, por isso, deve ser ainda maior que na amostra selada, mas isso muda quando não estamos na superfície (FELIU *et al.*, 2007). Logo, seria esperado uma razão maior na análise da superfície do óxido anódico não selado. É possível fazer um paralelo em relação aos resultados discutidos no item 5.3.5, ainda se tratando um óxido de anodização dupla em NbO-ANO, verificou-se que aumentam as ligações Al-O-H e O-H na análise da superfície em relação ao mesmo óxido analisado na camada barreira.

Outra forma de analisar a estequiometria dos óxidos antes e após a selagem é pela razão H_2O/Al_2O_3 . A boemita cristalina tem razão H_2O/Al_2O_3 igual a 1, isto é, O/Al igual a 2. A pseudoboemita tem excesso de água, tem razão de H_2O/Al_2O_3 entre 1,4 e 2, isto é, O/Al igual a 2,2-2,5 (ALEXANDER *et al.*, 2002). Foi verificado por Alexander *et al.* (2002) que, após 3 minutos em água fervente, a relação $O_{\text{óxido}}/Al_{\text{óxido}}$ é maior que 2, característico de pseudoboemita.

Em amostras com selagem, espera-se O/Al maior que 2,3. Isso indica que há mais OH^- e partículas precipitadas dentro dos poros e que tende a diminuir no interior. Também cabe citar que a razão O/Al depende da porosidade. Observa-se o aumento de O/Al e aumento de massa de amostras seladas (FELIU *et al.*, 2007).

Na superfície, O/Al é próximo a 3,0. Isso indica que existe uma grande tendência de capturar H_2O e fixar OH^- formando $Al(OH)_3$. Ainda sim, em estudos anteriores, foi verificado que a razão não varia significativamente ao longo da espessura (FELIU *et al.*, 2007). Em contrapartida, Alexander *et al.* (2002) verificaram que OH/O_{total} diminui na profundidade do filme.

No espectro *survey* da amostra selada (Figura 50) existe um pico de energia em cerca de 690 eV. Esse pico tem energia próxima a dos orbitais Cr 2s, Ir 4s e F 1s. Como nenhum desses elementos é esperado na composição elementar do óxido, considera-se que é proveniente de contaminação. A ausência de enxofre na superfície das amostras seladas indica que o sulfato da superfície é dissolvido na água fervente (FELIU *et al.*, 2007). Ainda se identifica enxofre na amostra selada em água destilada e deionizada. Já na amostra que passou pela selagem na solução NbO-ANO 100 g/L, não há enxofre na superfície.

Na Tabela 12, estão os valores de concentração atômica da superfície da amostra selada em água destilada e deionizada e em NbO-ANO 100 g/L. A razão O/Al é 2,6 na amostra selada em água, enquanto que a razão é 2,0 na amostra selada em solução de NbO-ANO (neste caso, considera-se apenas a contribuição da componente Al-O). De acordo com Feliu *et al.* (2007), na primeira identifica-se pseudoboemita e na segunda predomina boemita.

Tabela 12 - Concentração atômica da superfície dos óxidos após a selagem em água destilada e deionizada e em solução NbO-ANO 100 g/L

		Eletrólito/Concentração atômica (%)	
Elemento químico	Região	Selagem	Selagem com NbO-ANO 100 g/L
C	C 1s	29,35	35,26
O	O 1s	51,02	35,66
Al	Al 2p	17,06	26,08
Nb	Nb 3p	-	2,38
Si	Si 2p	2,57	0,62

5.4 POLARIZAÇÃO LINEAR

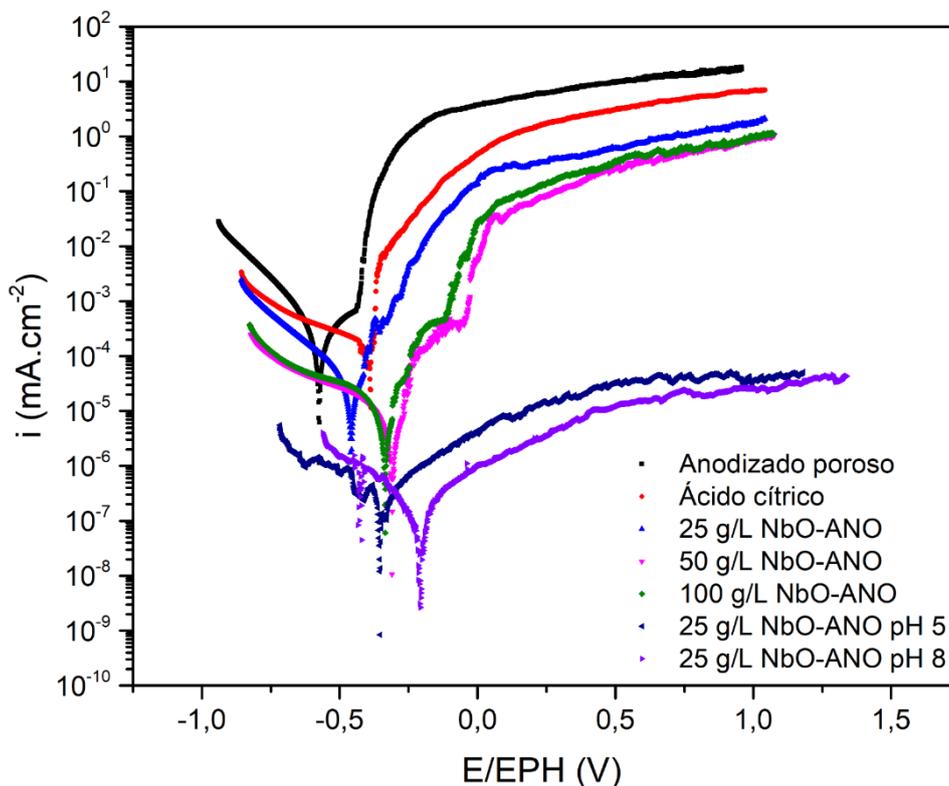
O ensaio de polarização tem sido utilizado para analisar a qualidade de filmes anódicos (YOGANANDAN *et al.*, 2018; ANDREEVA *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2018; GONZÁLEZ-ROVIA *et al.*, 2020; GIRGINOV *et al.*, 2017). O objetivo foi investigar o comportamento da densidade de corrente ao longo de potenciais catódicos e

anódicos, identificando o potencial de pite (nucleação de um pite devido potencial crítico) para cada revestimento, se possível.

Uma parte das amostras foi anodizada até 150 V a fim de evitar quebra do dielétrico, já que os defeitos gerados teriam forte influência no resultado das varreduras. Os ensaios foram feitos após 1 hora de imersão das amostras na solução de teste, de forma a observar tanto a influência do espessamento do óxido barreira, assim como da liberação gradual de inibidor em tempo curto de exposição. Na Figura 54, apresenta-se uma curva do módulo da densidade de corrente *versus* o potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio para cada tipo de óxido. Nas curvas em que é possível identificar o potencial de pite, verifica-se que o potencial é deslocado para valores mais positivos com a dupla anodização em ácido cítrico e se torna ainda mais positivo para óxidos de anodização dupla em oxalato amoniacal de nióbio hidratado nas concentrações de 25, 50 e 100 g/L (pH sem ajuste).

A diferença de espessura da camada barreira pode ter influência no potencial de pite, uma vez que pode alterar o potencial na interface para adsorção e acesso de Cl^- no óxido (FOROULIS; THUBRIKAR, 1975) e que na corrosão localizada seria mais difícil dissolver o óxido para acesso ao metal e corrosão do substrato. Além disso, a densidade de corrente final é cerca de uma ordem de magnitude menor em relação a anodização dupla em ácido cítrico. Nas amostras anodizadas com 25 g/L NbO-ANO pH 5 e 8 na segunda etapa da anodização dupla, a densidade de corrente não supera 50 nA.cm^{-2} e não sobe rapidamente, de forma que não é possível identificar o potencial de pite. Portanto, não ocorreu a nucleação de pites estáveis e o tempo em contato de Cl^- não foi suficiente para a penetração no óxido. Como era esperado, o anodizado poroso proveniente da anodização sulfúrica tem potencial de pite mais ativo, pois amostras (não seladas) com estrutura porosa possuem resistência à corrosão inferior devido ao acesso facilitado de eletrólito ao substrato (YANG *et al.*, 2018).

Figura 54 - Voltamogramas de polarização linear em 3,5% NaCl do alumínio anodizado poroso comparado com a adicional anodização dupla em diferentes eletrólitos (1 h de pré-exposição em 3,5% NaCl). Velocidade de varredura: 1 mV/s



Com o intuito de investigar o possível efeito residual inibidor de corrosão por tempo mais longo, amostras de anodização dupla até 150 V em ácido cítrico e em 100 g/L NbO-ANO ficaram imersas na solução de teste (3,5% NaCl) durante 1 semana, em recipientes separados e fechados com filme plástico. As polarizações foram feitas após esse período na mesma solução de imersão, considerando que os processos de adsorção e absorção de cloreto no eletrodo de trabalho são dependentes do tempo (OVARI; TOMCSÁNYIM; TÚRMEZEY, 1988). Na Figura 55, é possível observar que o potencial de pite, facilmente identificável, é mais nobre para o óxido com nióbio. A média para o óxido de anodização dupla com 100 g/L de NbO-ANO e em ácido cítrico é -0,191 e -0,427 V (EPH), respectivamente. Nota-se que nesta situação o potencial de pite é mais nobre em relação a 1 hora de imersão do correspondente anodizado em NbO-ANO e menos nobre do correspondente em ácido cítrico.

Complementarmente, algumas amostras foram anodizadas até 300 V, tomando-se cuidados para garantir que não fossem testadas amostras que foi observado a quebra total do dielétrico, ficaram imersas durante 1 semana na solução de teste. Neste caso, cujas curvas estão apresentadas na Figura 56, a diferença entre os potenciais de pite é ainda maior, de -0,414 para 0,145 V (EPH) para óxidos produzidos em ácido cítrico e em 100 g/L NbO-ANO, respectivamente. Os potenciais de pite são mais nobres comparados com os potenciais de pite dos anodizados até 150 V (Figura 54). É esperado que esses óxidos sejam mais espessos e com isso o potencial seja deslocado para a direita. Na Figura 57, estão as médias do potencial de pite com as respectivas barras de erro.

Figura 55 - Voltamograma linear em 3,5% NaCl das amostras de alumínio anodizado pelo processo de anodização dupla até 150 V na segunda etapa, após uma semana de imersão em 3,5 % NaCl). Velocidade de varredura: 1 mV/s

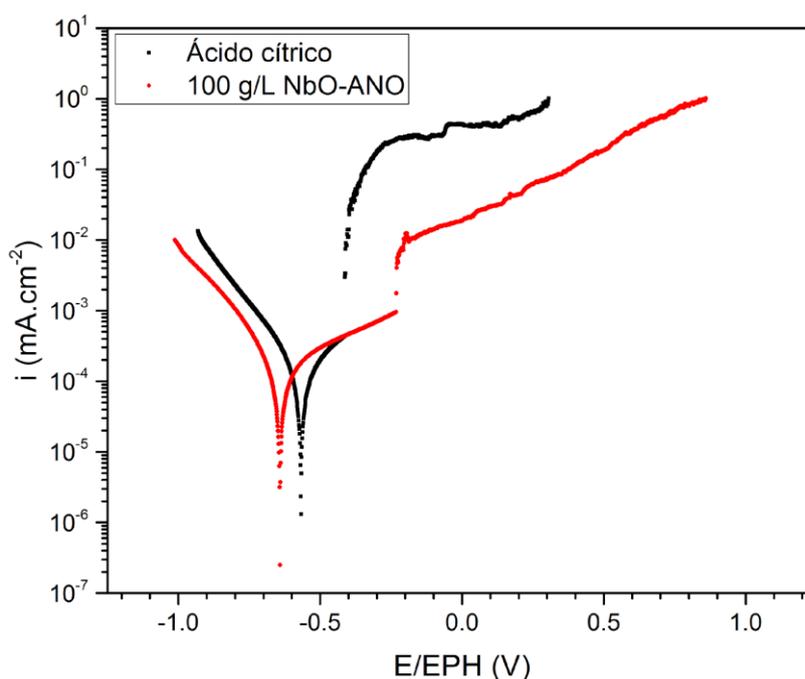


Figura 56 - Voltamograma linear em 3,5% NaCl das amostras de alumínio anodizado pelo processo de anodização dupla até 300 V na segunda etapa, após uma semana de imersão em 3,5% NaCl. Velocidade de varredura: 1 mV/s

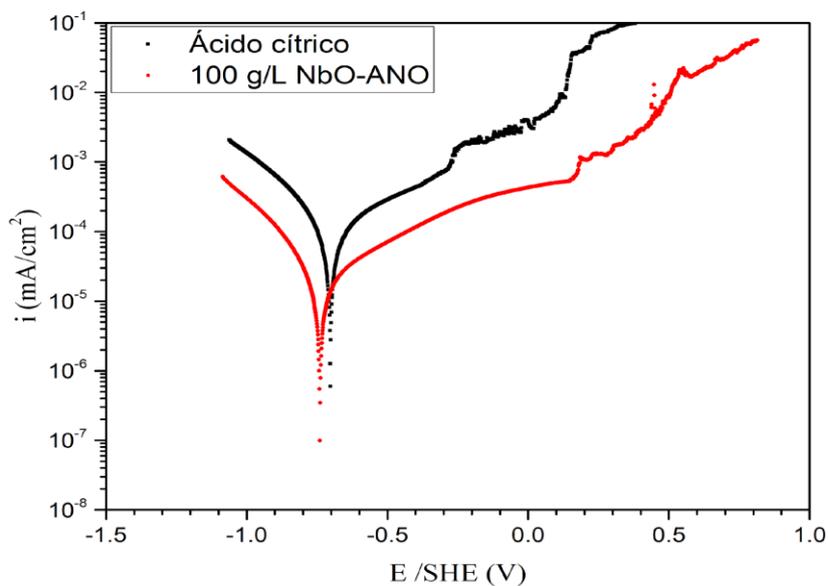
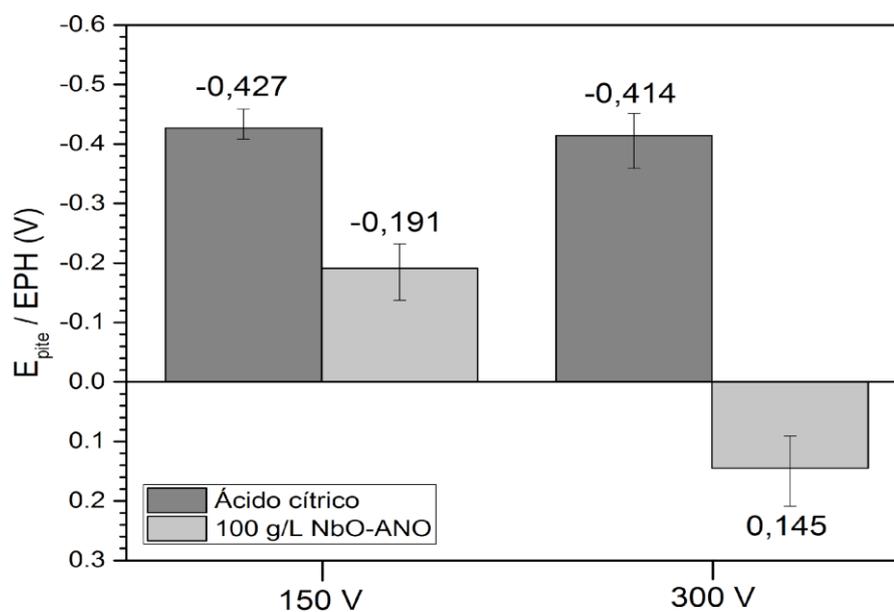


Figura 57 - Potencial de pite das amostras de AA1100 anodizado pelo processo de anodização dupla após uma semana de imersão



5.5 IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

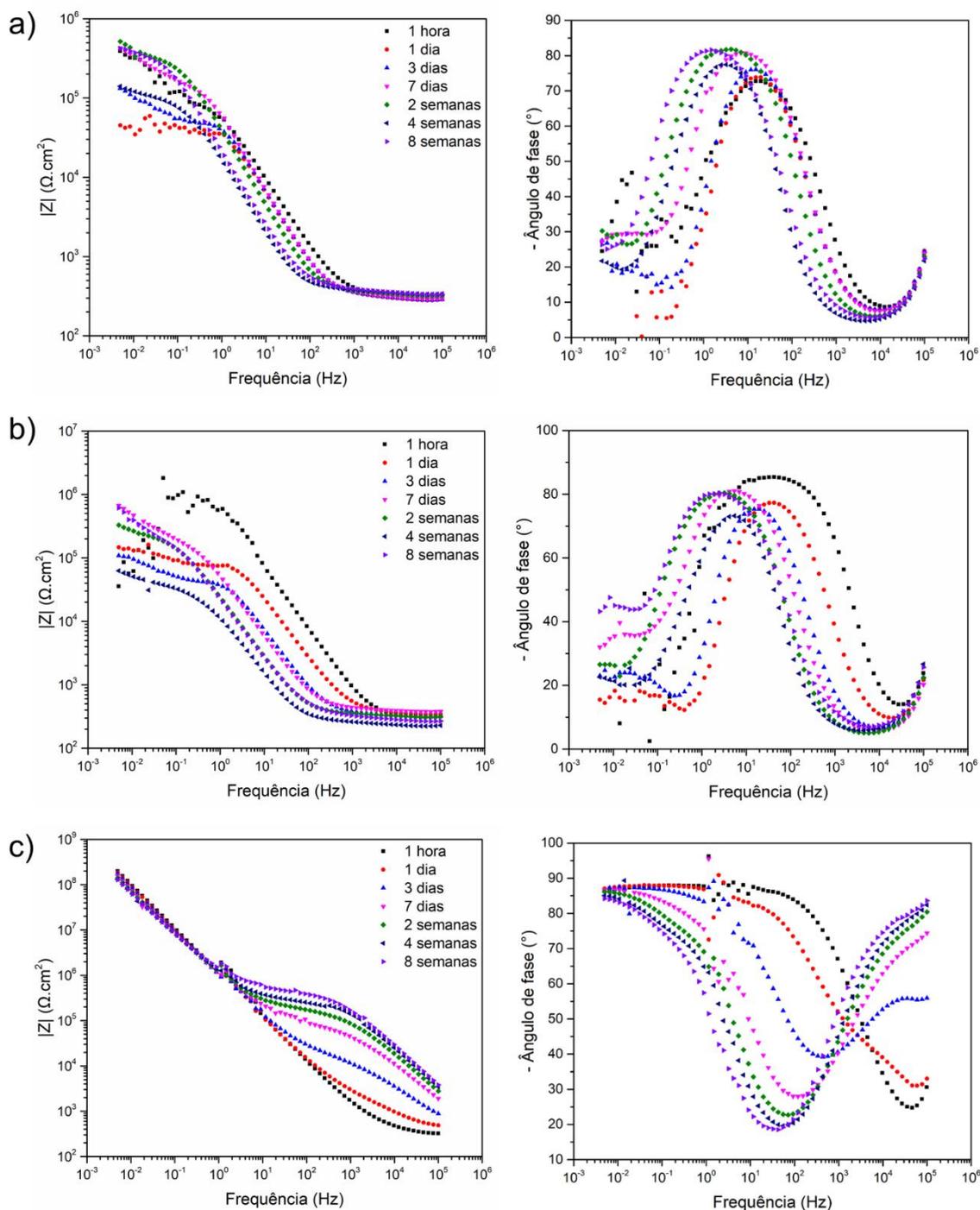
Os espectros estão apresentados nos diagramas de Bode nas Figuras de 58 a 62, logaritmo do módulo da impedância *versus* logaritmo da frequência e negativo do ângulo de fase *versus* logaritmo da frequência na esquerda e direita, respectivamente.

Em primeiro lugar, foi acompanhado o comportamento eletroquímico ao longo do tempo em contato entre o meio corrosivo (Cl⁻) e a liga de alumínio sem e com tratamento. Em sua maioria, as medidas foram feitas de 1 hora a 8 semanas após a adição da solução do ensaio. Após a discussão inicial dos espectros, alguns dados foram escolhidos para análise por circuito elétrico equivalente no item 5.5.2.

5.5.1 Impedância eletroquímica ao longo do tempo

Inicialmente, foi estudada a versão mais simples do sistema, a liga de alumínio com uma camada de óxido, sendo os óxidos de formação natural, de crescimento por anodização em ácido sulfúrico até imediatamente antes da nucleação dos poros e da anodização sulfúrica. Os espectros são apresentados na Figura 58 (a-c).

Figura 58 - Diagramas de Bode da liga AA1100, liga metálica com óxido de formação natural (a), com óxido barreira produzido por anodização sulfúrica até V_{pico} (b) e liga metálica com óxido de anodização sulfúrica (c)



Para a amostra da liga de alumínio apenas lixada e limpa, e após 3 dias armazenada para crescimento do óxido de formação natural (Figura 58 a), foi verificada a instabilidade em baixas frequências nas medidas de uma hora e um dia em contato com o meio corrosivo. Para tempos maiores, ocorre a estabilização e

pode ser observado menor ruído nessa faixa de frequência. Diferente de Dalmoro *et al.* (2013), não fica clara a presença de duas constantes de tempo nos espectros da liga AA1100 em Cl⁻. Para todos os tempos, existe um componente com alta capacitância em altíssimas frequências, cuja origem não foi possível identificar. A capacitância do RC de médias frequências tende a aumentar com o tempo, já que o θ máximo é deslocado para frequências menores e ângulos maiores, em torno de 80°, e a impedância desse componente diminui com o tempo. Já a capacitância do RC menor (de baixas frequências) diminui bastante de 1 hora para 1 dia, sendo que depois tende a aumentar novamente, tem uma queda em 4 semanas e volta a aumentar em 8 semanas.

Para análise complementar do sistema básico composto pela liga metálica, óxido de alumínio e meio corrosivo, amostras foram anodizadas até imediatamente antes da tensão de pico (V_{pico}). O óxido formado se assemelha ao óxido de formação natural, ou seja, é uma camada fina e compacta de óxido de alumínio. A principal diferença é a espessura que, no caso do anodizado, é maior e aumenta de cerca de 3 nm (LEE, 2014) para cerca de 10 nm (KONRATH, 2018). Além disso, existe a incorporação de sulfato, conforme mostrado anteriormente no item 5.3.1. Analisando os espectros da Figura 58 b, também se pode identificar uma alta capacitância em altíssimas frequências. Em uma hora, existe somente um RC e bastante instabilidade em baixas frequências, a qual diminui principalmente a partir de 3 dias. A partir de 1 dia, já é possível identificar duas constantes de tempo, sendo que a de baixa frequência provavelmente indica o início do processo corrosivo localizado e instável. O comportamento é semelhante ao da liga sem tratamento.

Já para a liga de alumínio anodizada em solução de ácido sulfúrico durante 25 minutos, há também a formação e o crescimento de uma camada porosa. Os espectros representativos dessas amostras estão na Figura 58 c. O módulo da impedância em baixas frequências aumenta duas ordens de grandeza, de 10^6 para mais de 10^8 ohm.cm², quando comparado com a liga nua e com o óxido barreira crescido até V_{pico} . É possível ainda identificar duas constantes por meio das duas inclinações na Figura 58 (c) à esquerda.

Milanes (2018) analisaram a durabilidade do óxido anódico de alumínio formado em solução de ácido sulfúrico da liga AA1050 por meio da impedância eletroquímica em solução aquosa de NaCl. Eles verificaram que até 5208 horas não há mudança abrupta dos espectros e sim uma alteração gradual. Propuseram,

inicialmente, um circuito equivalente composto por dois RC em série, além da resistência da solução, situação que corrobora com o comportamento observado na Figura 58. Após 336 horas, para melhor ajuste, os autores adicionaram um componente capacitivo referente ao controle por difusão oriundo do acúmulo de produtos de corrosão nos poros ($Al_x(OH)_{3x-z}Cl_z$). Com o aumento do tempo de exposição no meio corrosivo, os máximos de ângulo de fase se deslocam em direção às frequências menores e fica nítido o mínimo de ângulo de fase em altas frequências. Existe a tendência a diminuição da espessura do óxido combinada com a obstrução dos poros por produtos e corrosão insolúveis ao longo do tempo.

Mansfeld e Kending (1988) estudaram o comportamento da liga AA2024 anodizada pelo processo tradicional em solução aquosa de ácido sulfúrico com óxido 10 μm de espessura, não selado e após selagem em solução de dicromato. A amostra selada não apresentou danos mesmo após 5 semanas de imersão em 0,5 N NaCl. Já as amostras que não foram seladas, apresentaram sinais de corrosão após alguns dias. Com o passar do tempo, verificaram alteração em altas frequências - um processo de auto-selagem no meio corrosivo, fenômeno bastante discutido na literatura, e que será tratado nesse capítulo. Os espectros iniciam com duas constantes de tempo e após algum tempo surge uma terceira constante em alta frequência, enquanto a impedância aumenta em altas frequências e diminui em médias e baixas frequências com o tempo. A resposta das amostras na impedância eletroquímica é influenciada pelo processo de anodização, por exemplo, o tipo de eletrólito utilizado, pelo processo de selagem e a composição da liga metálica (MANSFELD; KENDING, 1988).

Essa autosselagem ou efeito *self-sealing* é indicado pelo o aumento da impedância em altas frequências ao longo do tempo, comportamento observado em todas as amostras da Figura 58, mais pronunciado na Figura 58 c, foi observada por outros autores, como Swag *et al.* (2003), e pode ocorrer tanto em solução quanto após muito tempo em exposição atmosférica. Em mais detalhes, o efeito *self-sealing* é caracterizado na literatura pelo ligeiro aumento da resistência da camada porosa com o tempo e o aumento do módulo da impedância em médias e altas frequências. A formação de alumina hidratada, por possuir maior volume, pode bloquear parcialmente o acesso do eletrólito aos poros e a superfície da camada barreira (ZHANG; ZUO, 2019; ZHAO *et al.*, 2006), produzindo efeito semelhante ao da selagem hidrotérmica. Após o aumento da resistência devido à formação de alumina

hidratada, o filme de óxido é continuamente atacado pelos íons Cl^- , então, a resistência (e a impedância) pode diminuir com o passar do tempo indicando a deterioração do filme (ZHAO *et al.*, 2006), como visto em baixas frequências.

5.5.1.1 Impedância eletroquímica de amostras de anodização dupla

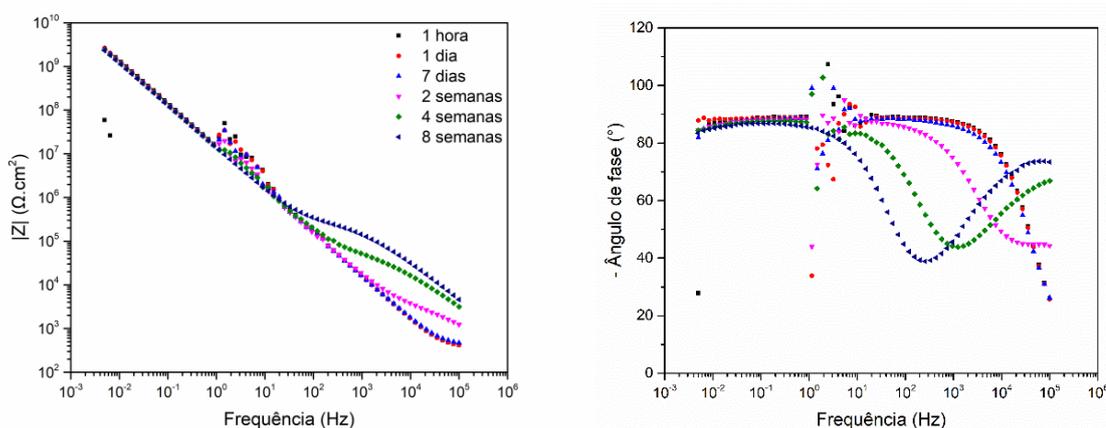
Amostras de óxidos com camada barreira crescida por anodização dupla até 150 V foram também analisadas por impedância eletroquímica. Foram utilizados na segunda anodização (etapa de anodização barreira) os eletrólitos: 0,1 M ácido cítrico, 25 g/L NbO-ANO pH 1,5, 5 e 8, 50 g/L pH 1,3 e 100 g/L pH 0,92 NbO-ANO, conforme já foi descrito na metodologia. Os espectros são expostos pelas Figuras 59 a 61.

Para essas amostras, o diagrama de Nyquist evidencia uma reta com alta impedância em todo o espectro, em razão da grande impedância dos óxidos, de forma que é difícil diferenciar os comportamentos a partir desses diagramas. De forma geral, podemos identificar uma instabilidade de fonte desconhecida em médias frequências (2 a 8 Hz). Esse comportamento se repete em todas as amostras de anodização dupla e tende a diminuir com a exposição ao meio corrosivo.

Um maior ângulo de fase em altas frequências indica maior proteção da camada porosa (PINHEIRO, 2019). Isso é observado em todas as amostras de anodização dupla, o que indica que a reanodização promovida na segunda etapa da anodização dupla, assim como a incorporação de nióbio, também modifica a camada porosa.

Na Figura 59, estão os diagramas de Bode de uma amostra de anodização dupla em ácido cítrico. A partir de duas semanas, é possível visualizar o surgimento de uma segunda constante de tempo, sendo que a impedância correspondente aumenta com o tempo. O surgimento e aumento da impedância de baixa frequência concorda com a lenta auto-selagem. Já as impedâncias de baixa frequência referente ao óxido barreira espessado se mantém constante no tempo analisado.

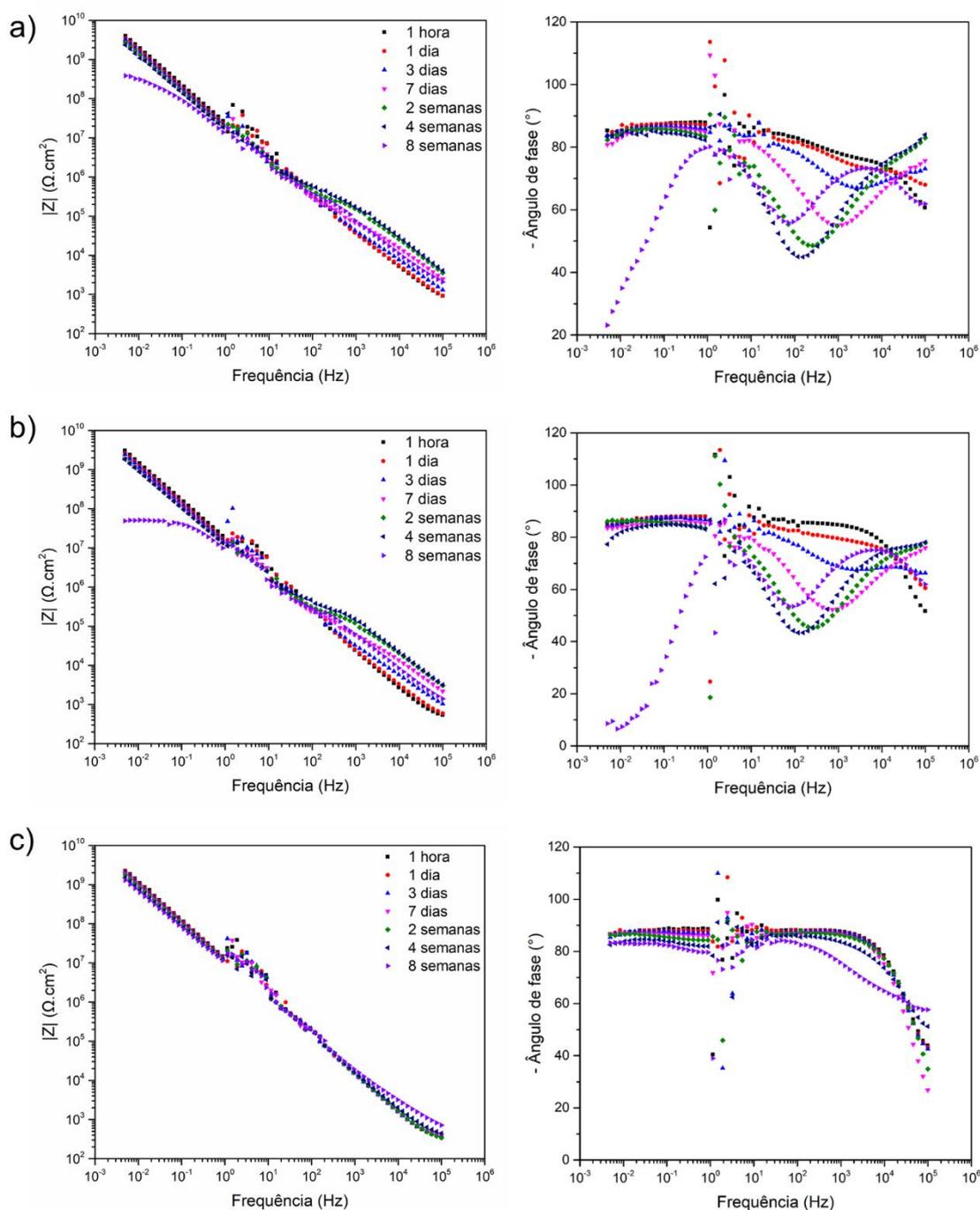
Figura 59 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em solução de ácido cítrico



Em relação ao óxido de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L pH 1,5, identifica-se na Figura 60a duas inflexões ou dois arcos capacitivos que ficam mais distinguíveis ao longo do tempo. Além disso, a resistência da solução e a impedância de baixas frequência, de modo geral, tende a aumentar com o tempo, exceto de 4 para 8 semanas, quando diminui. O módulo da impedância em baixas frequência diminui uma ordem de magnitude de 4 para 8 semanas, indicando uma grande alteração das características do filme entre esse período. Em relação ao ângulo de fase, existem dois máximos, um em alta frequência e outro em baixa frequência. Ambos se deslocam para a esquerda do diagrama, isto é, para menores valores de frequência. No tempo de 8 semanas fica nítida a existência de dois máximos de ângulo de fase e a diminuição da impedância no componente de menor frequência em relação a tempos menores.

Na amostra de anodização dupla com 50 g/L NbO-ANO (Figura 60 b), observa-se o mesmo comportamento, mas com uma diminuição mais acentuada do módulo da impedância em baixa frequência entre os períodos de 4 e 8 semanas. Já para a amostra de anodização dupla em 100 g/L NbO-ANO (Figura 60 c), em tempos menores, identifica-se apenas uma inflexão e o módulo da impedância em baixa frequência bastante elevado nos tempos acompanhados, sendo que a impedância do RC de baixa frequência fica acima de 10^9 durante todo o período. Em 4 e 8 semanas é possível ver dois máximos de ângulo de fase, sendo θ máximo cerca de 90° em uma larga faixa de frequência.

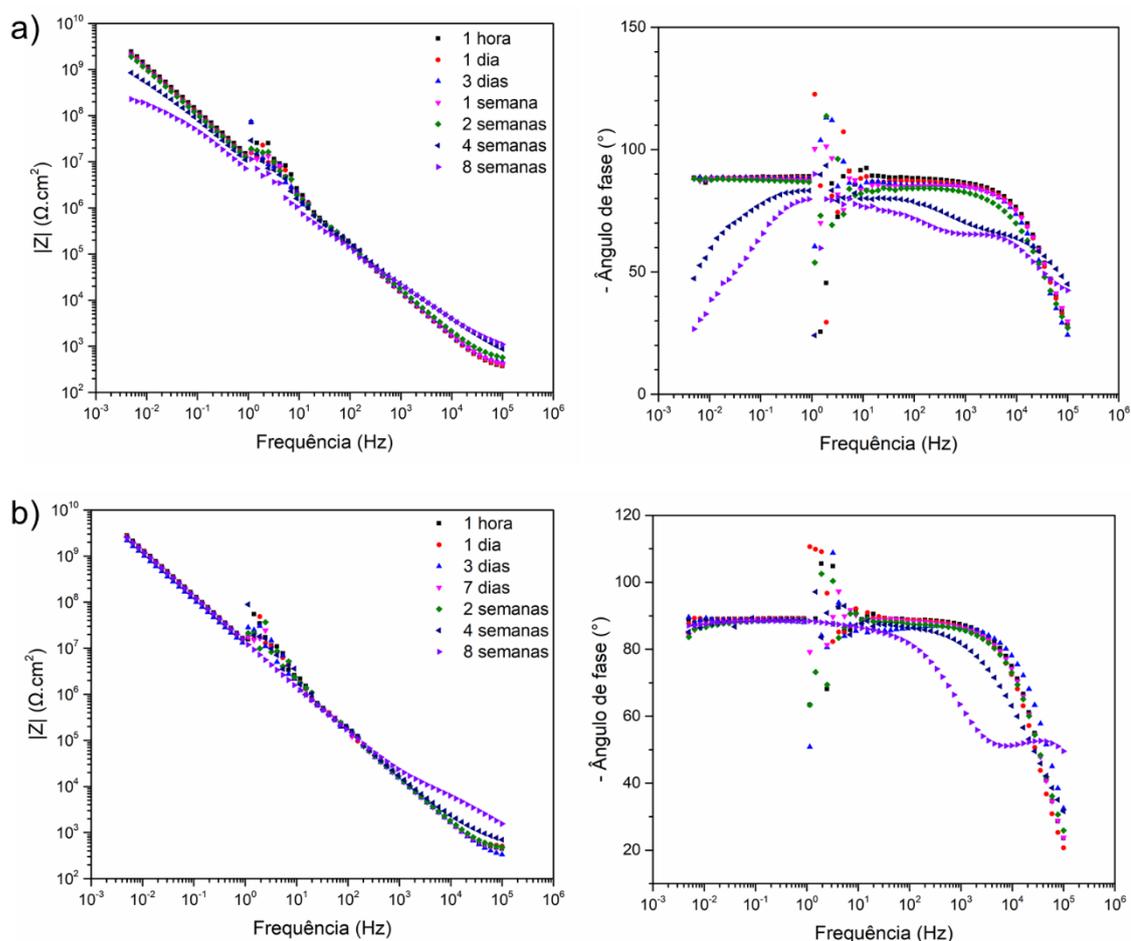
Figura 60 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em soluções 25 (a), 50 (b) e 100 g/L (c) NbO-ANO



Na Figura 61 a e b, apresentamos os espectros das amostras de anodização dupla em 25g/L NbO-ANO pH 5 e pH 8, respectivamente. Em ambas, inicialmente, há apenas uma constante de tempo. Na Figura 61 a, em geral, ocorre o aumento da

impedância em baixa frequência e diminuição em alta frequência, o que indica a degradação da amostra com o tempo. No diagrama de Bode do ângulo de fase, pode-se identificar duas ou três constantes de tempo nos tempos de 4 e 8 semanas. Na outra amostra, referente a Figura 61 b, ocorrem mudanças a partir de 4 semanas e, em 8 semanas, fica nítida a existência de uma segunda constante. A impedância em alta frequência aumenta com o tempo, associada ao *self-sealing*, e impedância em baixa frequência se mantém.

Figura 61 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização dupla até 150 V em soluções de 25 g/L NbO-ANO pH 5 (a) e pH 8 (b)



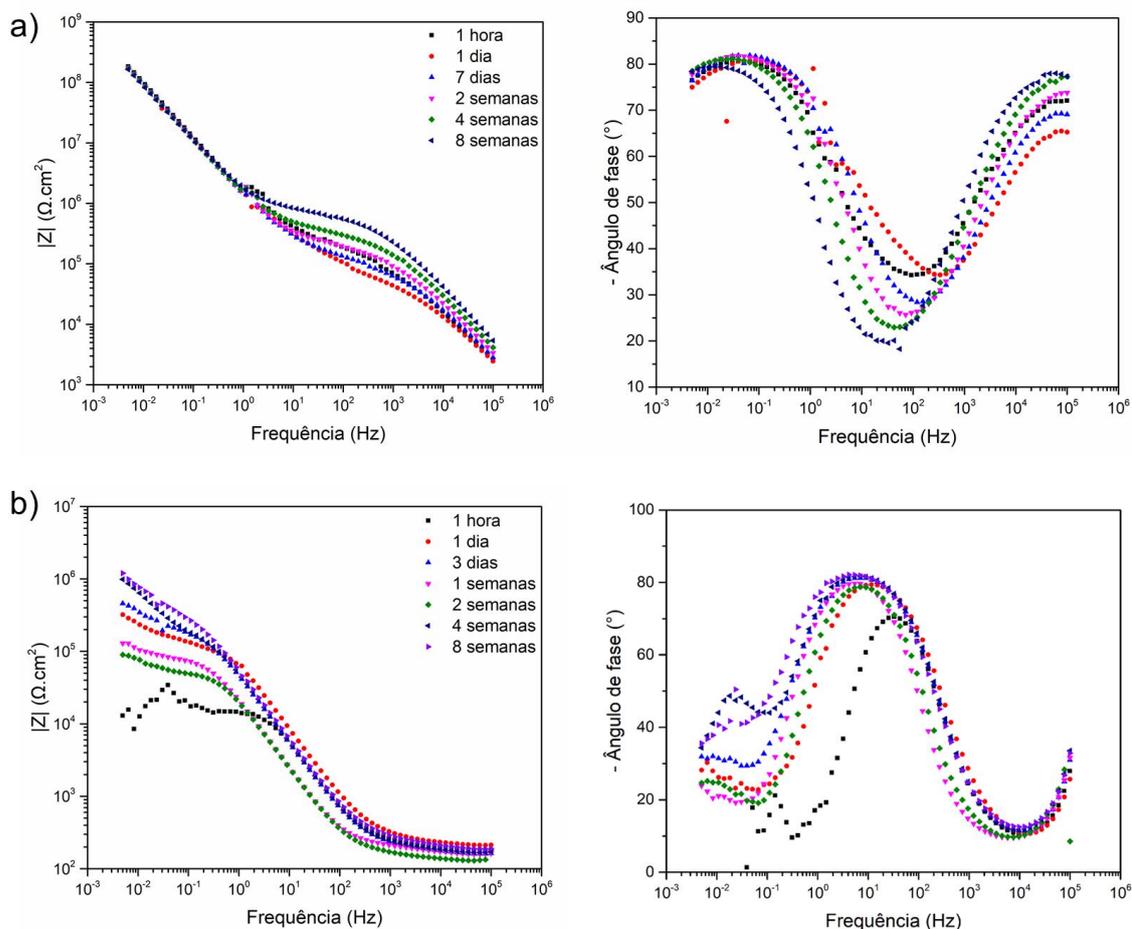
Adicionalmente, os comportamentos de um óxido de anodização sulfúrica após a selagem hidrotérmica em somente água destilada e deionizada e em solução 100 g/L NbO-ANO pH 0,92 foram estudados. Os espectros estão presentes na Figura 62 a e b.

Para a amostra de selagem hidrotérmica convencional (Figura 62 a) desde o início, visualizam-se duas constantes de tempo. A tendência é o aumento da impedância de alta frequência e o deslocamento do mínimo do ângulo de fase para frequências menores com o tempo. O aumento da impedância em alta frequência sugere a hidratação dos poros (formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$) (USMAN; SCENINI; CURIONI, 2020). Durante o período analisado, não há alteração da impedância em baixa frequência, o que indica a preservação do substrato.

Em relação à amostra selada em NbO-ANO (Figura 62 b), pode-se dizer que a impedância em alta frequência aumenta com o tempo e atinge 10^6 em 8 semanas. Novamente um componente de alta capacitância em altíssimas frequências, assim como relatado anteriormente para amostra da liga não anodizada e anodizada somente até imediatamente a tensão de pico. O θ máximo em médias frequências aumenta com o tempo e se desloca para frequências mais baixas, enquanto o θ máximo de baixas frequências também aumenta com o tempo, não sendo possível afirmar se houve deslocamento de posição em relação à frequência devido à instabilidade de algumas medidas.

Mansfeld e Kending (1988) estudaram a selagem com dicromato e observaram três máximos de ângulo de fase, além da tendência de a impedância aumentar mais em médias e baixas frequências do que em alta frequência, isso para tempos curtos. Usman, Scenini e Curioni (2020) estudaram a selagem com cério III com o objetivo de aliar o efeito barreira promovido pelo processo de selagem e o efeito inibidor de corrosão devido à precipitação de compostos de cério. Para as amostras tratadas com cério, os pesquisadores associaram a região de baixa frequência com as propriedades da camada barreira (em curto tempo) ou corrosão localizada (maior tempo), enquanto camada porosa e a camada com produtos da selagem estão em média e alta frequência. Assim como Mansfeld e Kending (1988) e Scenini e Curioni (2020) argumentam, o aumento da impedância em baixas frequências na Figura 61 b pode indicar o aumento da resistência na camada porosa com o passar do tempo, provavelmente pelo acúmulo de compostos gerados no meio corrosivo. É importante destacar que, mesmo com o aumento da impedância em baixas frequências com o tempo, a impedância é menor (cerca de duas ordens de magnitude) em relação à selagem hidrotérmica convencional.

Figura 62 - Diagramas de Bode de liga AA1100 após anodização sulfúrica e selagem hidrotérmica convencional (a) e selagem a quente em 100 g/L NbO-ANO (b)



5.5.2 Análise por circuitos elétricos equivalentes

Determinados sistemas foram selecionados para análise com circuitos elétricos equivalentes. Os sistemas mais simples são as medidas de 1 dia nas amostras da liga de alumínio com óxido fino e compacto de formação natural e com o óxido compacto produzido na anodização sulfúrica interrompida antes de atingir a V_{pico} .

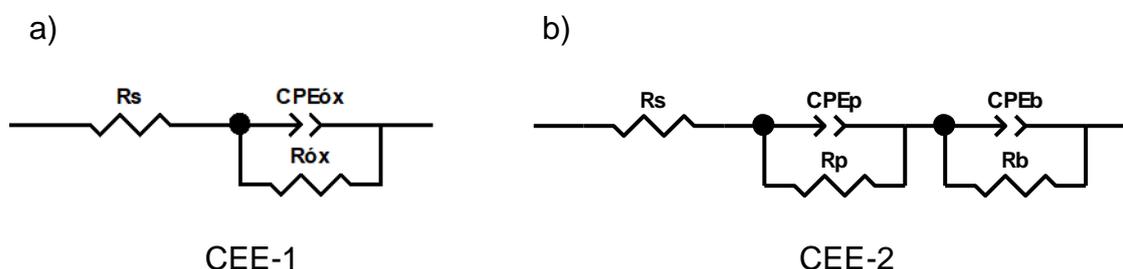
Zheludkevich *et al.* (2005) propuseram um CEE para cada estágio de degradação do revestimento, do filme óxido e da corrosão do substrato em alumínio AA2024-T3 com revestimento sol-gel e nitrato de cério incorporado como inibidor de corrosão. No caso da liga não anodizada e da liga anodizada apenas até V_{pico} o

óxido é muito fino, com aproximadamente 3 nm (LEE, 2014) e 10 nm (KONRATH, 2018), respectivamente, em pouco tempo o eletrólito acessa a superfície do metal. A primeira possibilidade analisada foi baseada nos circuitos equivalentes utilizados por Zheludkevich *et al.* (2005), composto pela resistência do eletrólito em série com resistor que representa a resistência da camada de óxido. Entretanto, devido ao controle capacitivo, adicionamos um componente $CPE_{\text{óx}}$.

Os dois CEE propostos por Garcia *et al.* (2013) têm modelo físico similar e Qui quadrado muito próximos. Com o propósito de verificar qual o melhor CEE para amostras com óxido anódico poroso, foram feitos os ajustes com os dois circuitos para o espectro da amostra de óxido anódico de ácido sulfúrico com 1 mês de imersão. Mesmo que os resultados não estejam explicitados no referente trabalho, o *Chi-squared*, que indica o quanto o ajuste se aproxima das medidas reais e é calculado com o *software Zview*, com o CEE da Figura 16 (b) apresentou valor ligeiramente menor que do CEE da Figura 16 (a), o que corrobora com a escolha de Garcia *et al.* (2013).

Os dois circuitos elétricos equivalentes utilizados estão na Figura 63. O mais simples, denominado CEE-1, possui um resistor relativo à resistência da solução em série com um resistor e um capacitor (CPE), que estão em paralelo, relativos à camada de óxido sobre o substrato metálico. O outro circuito elétrico (CEE-2) possui mais um resistor e um capacitor (CPE), que estão em paralelo, em série com os outros elementos. Onde R_p e CPE_p são a resistência e a capacitância da camada porosa e R_b e CPE_b são a resistência e a capacitância da camada barreira. No último caso, em razão da penetração do eletrólito nos poros, devemos diferenciar a resposta da camada barreira (óxido compacto) e da camada porosa (poros preenchidos com eletrólito).

Figura 63 - Circuitos elétricos equivalentes utilizados para ajuste dos dados experimentais do ensaio de impedância eletroquímica. Um resistor (resistência da solução) em série com um resistor e um CPE em paralelo (a). Um resistor (resistência da solução) em série com dois conjuntos de resistor e CPE em paralelo (b)



No tempo de uma hora, as duas amostras possuem resposta bastante semelhante, o que corrobora com a semelhança de características dos revestimentos das mesmas. Em ambos dados, foi possível fazer o ajuste com o CEE-1. O resultado deste ajuste está na Figura 64, em que os pontos com transparência são os dados experimentais e os pontos preenchidos são resultados da simulação com o CEE proposto. Além disso, os valores de resistência e capacitância baseados no CEE estão apresentados na Tabela 13. Como era esperado, a amostra com óxido mais espesso, possui maior $R_{óx}$, 84753 contra 43932 Omhs da amostra com óxido de formação natural.

Figura 64 - Diagramas de Bode (liga de alumínio com óxido fino e compacto de formação natural e com o óxido compacto produzido na anodização sulfúrica interrompida antes V_{pico}) 1 dia em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1

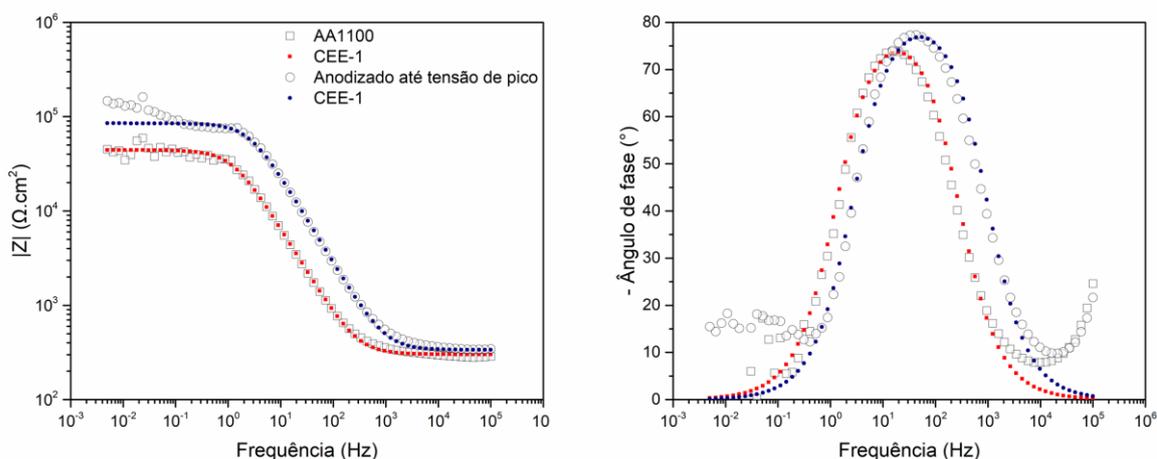


Tabela 13 - Valor dos elementos obtidos no ajuste com o CEE-1 para as amostras da liga de alumínio com óxido fino e compacto de formação natural e com o óxido compacto produzido na anodização sulfúrica interrompida antes V_{pico}

CEE-1		
Amostra	AA1100 (1 dia)	Anodizado até V_{pico} (1 dia)
Elemento		
R_s	300,8	336,2
$CPE_{\text{óx-T}}$	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
$CPE_{\text{óx-P}}$	0,92	0,93
$R_{\text{óx}}$	$4,4 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^4$

O segundo sistema estudado por impedância eletroquímica é um óxido anódico sobre o substrato de alumínio, formado por duas camadas com características distintas, a camada barreira e a camada porosa. Nesse caso, pode-se visualizar que, inicialmente, o comportamento poderia se encaixar no CEE-1, visto que não é preciso separar componentes especificamente para cada camada constituinte do óxido (Figura 65, tempo de 1 hora, ajuste representado nos pontos vermelhos), já a partir de 1 dia no meio corrosivo claramente identificam-se duas constantes de tempo que indicam pelo menos dois RC. Para representar esse comportamento, os dados da medida de 8 semanas e o ajuste feito com o CEE-2 (Figura 65). Os valores dos elementos obtidos nos ajustes das curvas da Figura 65 estão na Tabela 14.

Figura 65 - Diagramas de Bode (a amostra de óxido poroso de anodização sulfúrica nos tempos de 1 hora e 8 semanas em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1 e CEE-2, respectivamente

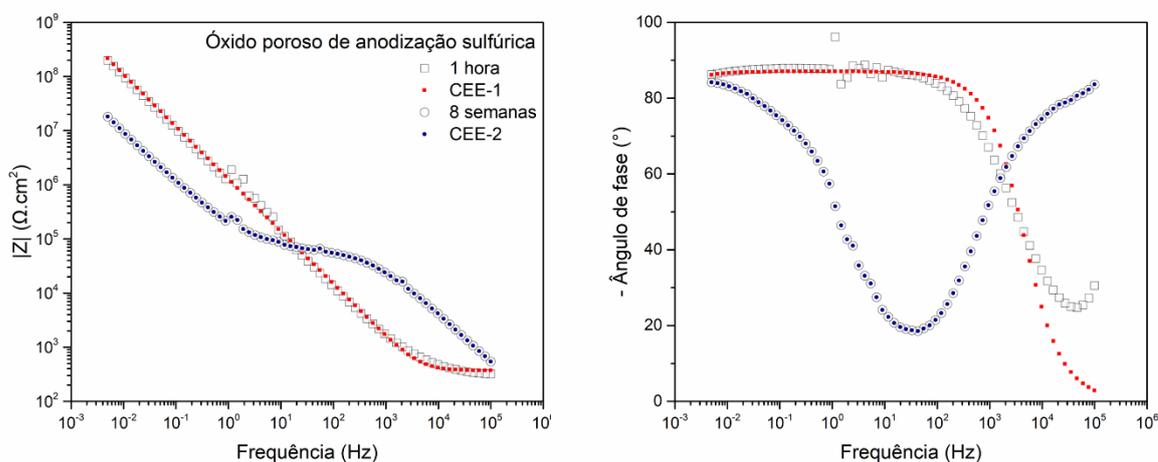


Tabela 14 - Valor dos elementos obtidos no ajuste com o CEE-1 e CEE-2 para a amostra de óxido poroso de anodização sulfúrica nos tempos de 1 hora e 8 semanas em 0,1 M NaCl

CEE-1		CEE-2	
Amostra	Óxido poroso de anodização sulfúrica (1 hora)	Amostra	Óxido poroso de anodização sulfúrica (8 semanas)
Elemento		Elemento	
R_s	370,2	R_s	425,6
$CPE_{\acute{o}x-T}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	CPE_p-T	$5,2 \cdot 10^{-9}$
$CPE_{\acute{o}x-P}$	0,96	CPE_p-P	0,78
$R_{\acute{o}x}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	R_p	$4,3 \cdot 10^5$
		CPE_b-T	$1,6 \cdot 10^{-7}$
		CPE_b-P	0,83
		R_b	$1 \cdot 10^{20}$

Analisando o valor de $R_{\acute{o}x}$ em uma hora, a resistência do óxido é bem maior que nas situações analisadas anteriormente. Em relação ao tempo de 8 semanas, quando o ajuste foi feito com o CEE-2, R_b é bastante elevada (10^{20}) ainda que a impedância seja menor que 10^8 durante toda a faixa de frequência. Além disso, R_b é muito maior que R_p .

Girginov *et al.* (2017) chegaram à conclusão de que não há dependência clara de desempenho em EIS com a espessura dos filmes porosos, isso porque a camada porosa não é uma barreira eficiente e espécies corrosivas acessam facilmente o substrato, quando se analisa óxidos com a mesma espessura de camada barreira. Portanto, era esperado encontrar resistências e capacitâncias diferentes nas amostras que anodização dupla.

Dentre as amostras de anodização dupla, foram escolhidos os óxidos resultantes da anodização dupla em solução de ácido cítrico e em 25 g/L NbO-ANO pH 8 para análise por CEE, sendo o último com a maior resistência a degradação das propriedades com o tempo do ensaio dentre as concentrações pH estudados na anodização dupla com NbO-ANO. Ambas foram analisadas nos tempos 1 dia e 8 semanas, sendo que no tempo de 1 dia o ajuste pode ser feito com a CEE-1 e em tempo maior foi necessário o CEE-2 (Figura 66). Os valores dos elementos dos CEE estão na Tabela 15.

Figura 66 - Diagramas de Bode das amostras de anodização dupla (até 150 V) em ácido cítrico (a) e 25 g/L NbO-ANO pH 8 (b), 1 dia e 8 semanas em 0,1 M NaCl com ajuste feito com o CEE-1 e CEE-2, respectivamente

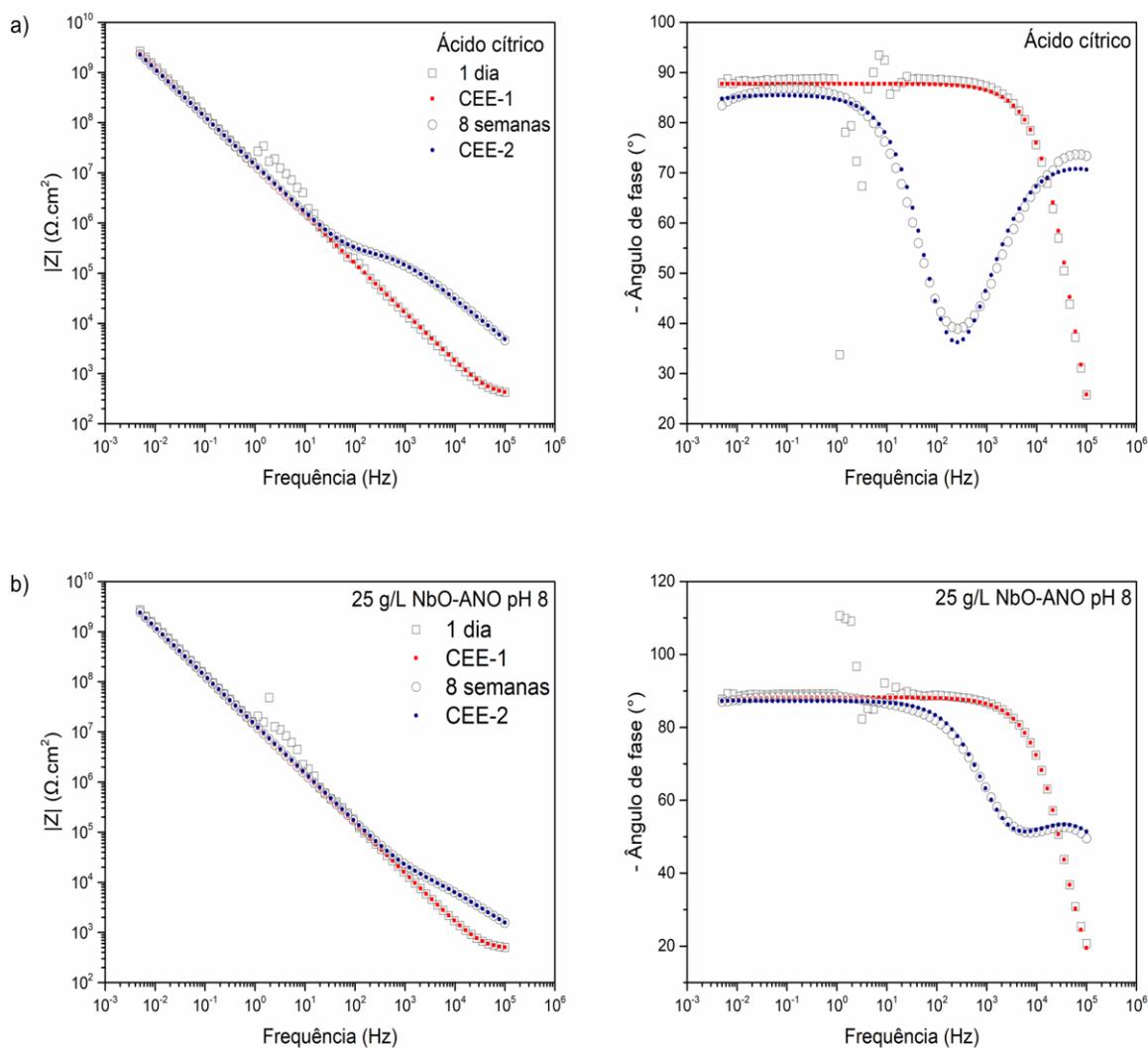


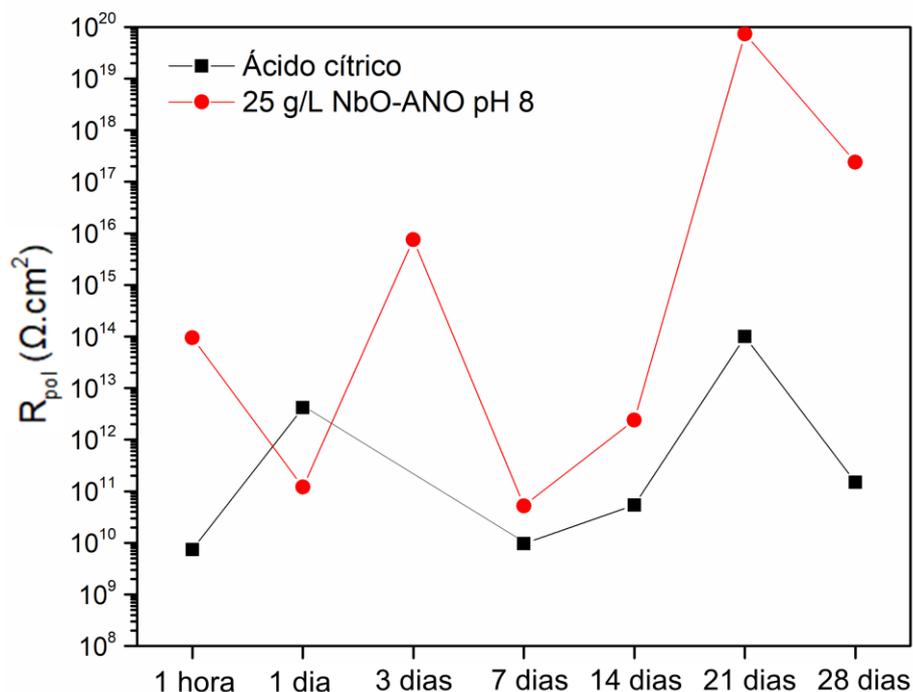
Tabela 15 - Valor dos elementos obtidos nos ajustes com o CEE-1 e CEE-2 para anodização dupla em ácido cítrico e 25 g/L NbO-ANO pH 8, 1 dia e 8 semanas em 0,1 M NaCl, mostrados na Figura 65

CEE-1			CEE-2		
Amostra	Ácido cítrico (1 dia)	25 g/L NbO-ANO pH 8 (1 dia)	Amostra	Ácido cítrico (8 semanas)	25 g/L NbO-ANO pH 8 (8 semanas)
Elemento			Elemento		
R_s	376,1	468,6	R_s	146,1	271,8
$CPE_{\acute{o}x-T}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	CPE_{p-T}	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-8}$
$CPE_{\acute{o}x-P}$	0,97	0,97	CPE_{p-P}	0,80	0,67
$R_{\acute{o}x}$	$4,2 \cdot 10^{12}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	R_p	$2,4 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$
			CPE_{b-T}	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
			CPE_{b-P}	0,95	0,96
			R_b	$1,5 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{17}$

Como observa-se na Figura 66, um excelente ajuste é feito com o CEE-1 no tempo de 1 dia. Nesse caso, supondo que ainda não há acesso completo de eletrólito nos poros ou que o filme óxido, no geral, tem uma resistência tão elevada que não seja possível distinguir as duas constantes de tempo relativas a camada porosa e a camada barreira. Em 1 dia as duas amostras têm comportando bastante semelhante, mas $R_{\acute{o}x}$ é uma ordem de magnitude maior na amostra de anodização em ácido cítrico. Já no tempo de 8 semanas, a capacitância da camada barreira é semelhante entre as amostras, enquanto R_b é $2,4 \cdot 10^{17}$ Ohms na amostra de anodização dupla em NbO-ANO e $1,5 \cdot 10^{11}$ Ohms na amostra de anodização dupla em ácido cítrico.

Para essas duas amostras, a resistência de polarização (soma das resistências do CEE, exceto a R_s) foi calculada em cada tempo de medida. Os resultados estão representados na Figura 67.

Figura 67 - Resistência de polarização das amostras de anodização dupla em ácido cítrico e 25 g/L NbO-ANO pH 8, em 0,1 M NaCl



Pela análise da acurácia das medidas, foi verificado que mesmo nas amostras de anodização dupla os resultados estão dentro do limite mínimo e máximo do equipamento, relacionado com o limite da corrente, que é de 30 fA. Entretanto, os valores do *fitting* podem apresentar grande erro, já que os pontos experimentais mostram apenas uma parte inicial do gráfico de Nyquist, o que dificulta o ajuste do semicírculo. Esse erro seria englobado nos valores da R_{pol} . Apesar disso, fica evidente o comportamento geral da resistência de polarização ao longo do tempo, principalmente da amostra de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8, cujos valores de R_{pol} são mais elevados na maioria dos tempos medidos.

5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA APÓS CORROSÃO

Determinadas amostras após o ensaio de polarização depois de uma semana em 3,5% NaCl (item 5.4) foram lavadas, secas e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Dessa forma, nesse item algumas imagens das amostras corroídas são apresentadas: óxido de anodização sulfúrica, óxido de anodização dupla em ácido cítrico e óxido de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 e pH

8, sendo que as amostras de anodização dupla tiveram a camada barreira espessada até 150 V. As imagens das quatro amostras estão nas Figuras 68 e 69, em dois aumentos diferentes, sendo de menor magnificação para a comparação em termos de quantidade de pites e o aspecto geral do óxido remanescente.

Figura 68 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica convencional (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 (c) e anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8 (d). As amostras de anodização dupla possuem camada barreira espessada até 150 V. Imagens de amostras polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl

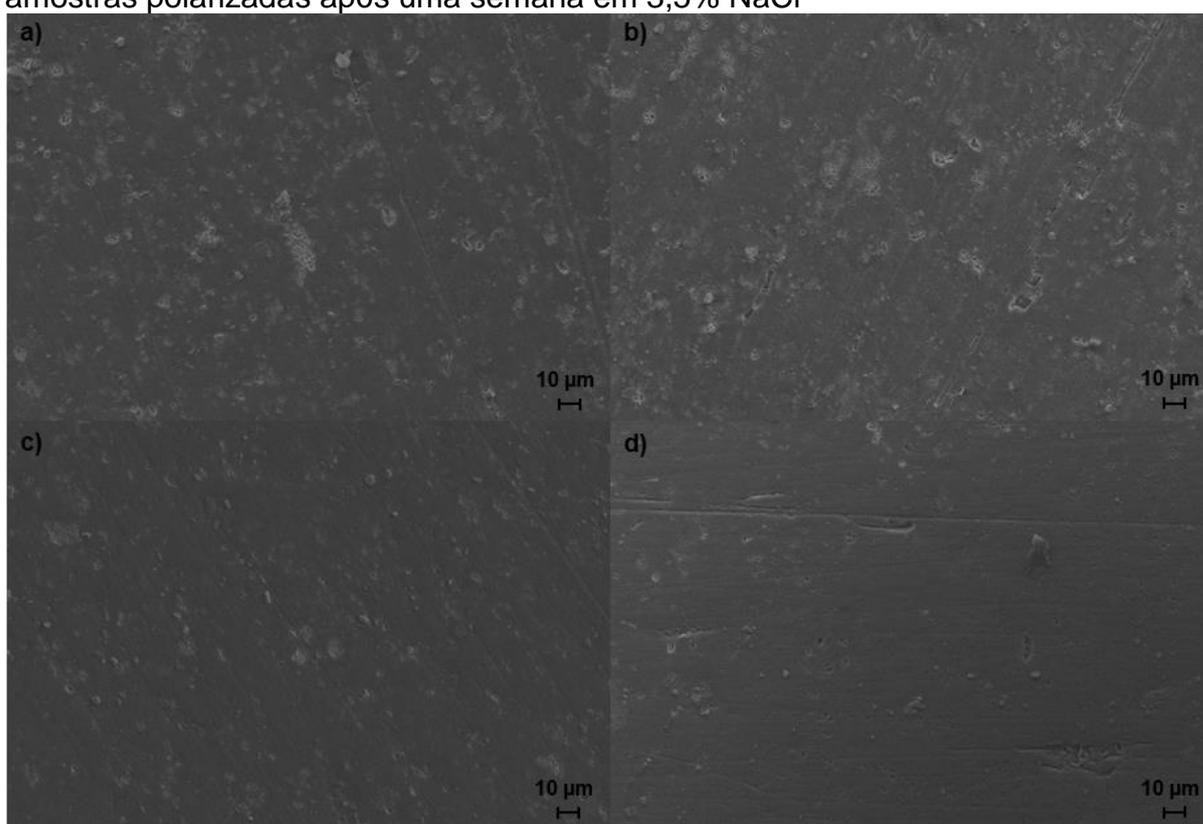
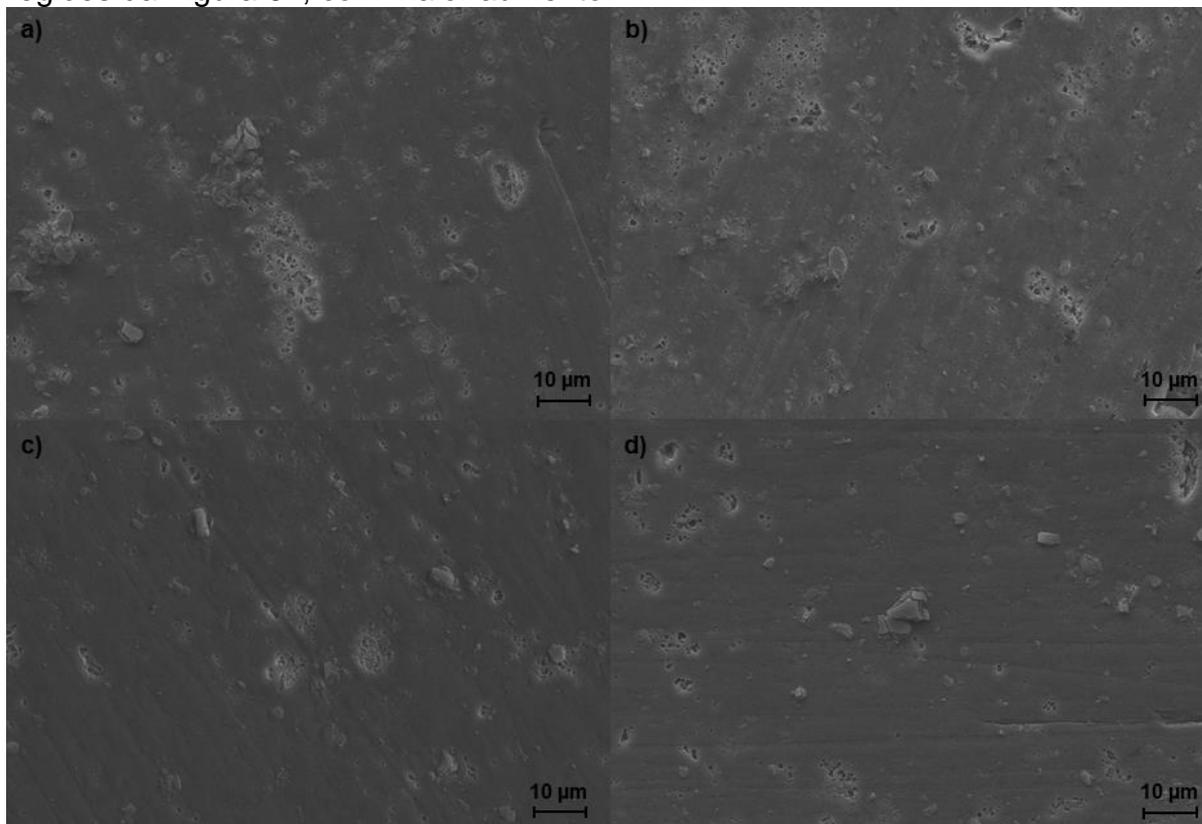


Figura 69 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica convencional (a), anodização dupla em 0,1 M ácido cítrico (b), anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 (c) e anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8 (d). As amostras de anodização dupla possuem camada barreira espessada até 150 V. Imagens de amostras polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. Imagens das mesmas regiões da Figura 67, com maior aumento.



É possível visualizar que as amostras de anodização sulfúrica convencional e de anodização dupla em ácido cítrico contêm maior densidade de pites de corrosão, especialmente nas Figuras 68 a e b. Ainda assim, não há uma maior diferença de morfologia entre os pites das amostras. Uma parte da camada de anodização parece sobrepor os pites, diminuindo a visualização. Nas Figura 70, 71 e 72 (a-d), estão imagens com maior aumento dos pites de amostras de anodização sulfúrica, anodização dupla em ácido cítrico e anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5, respectivamente.

Figura 70 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização sulfúrica e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. A mesma região em menor (a) e maior aumento (b)

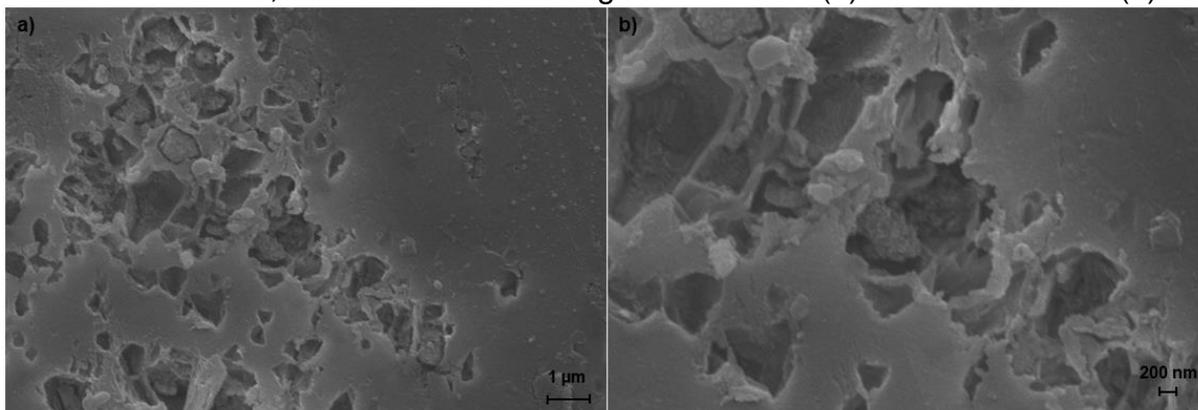


Figura 71 - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização dupla em ácido cítrico com camada barreira espessada até 150 V e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. A mesma região em menor (a) e maior aumento (b)

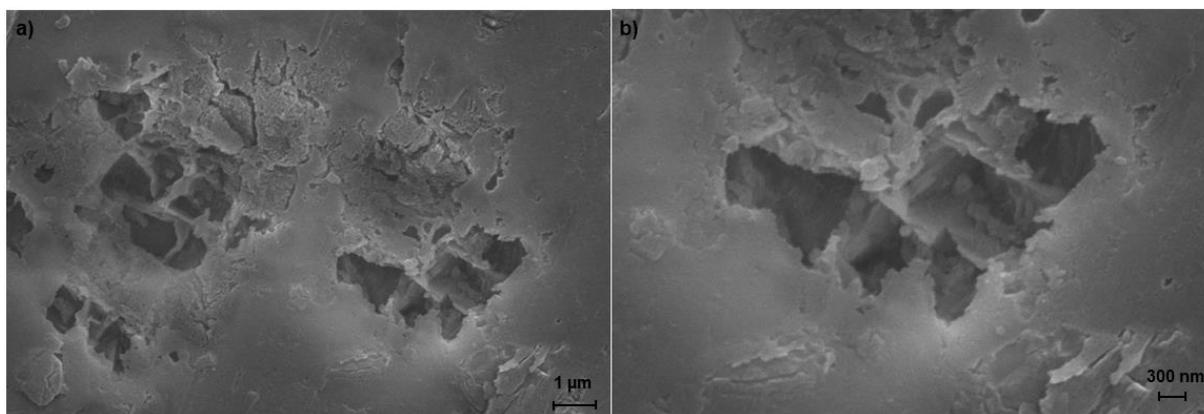
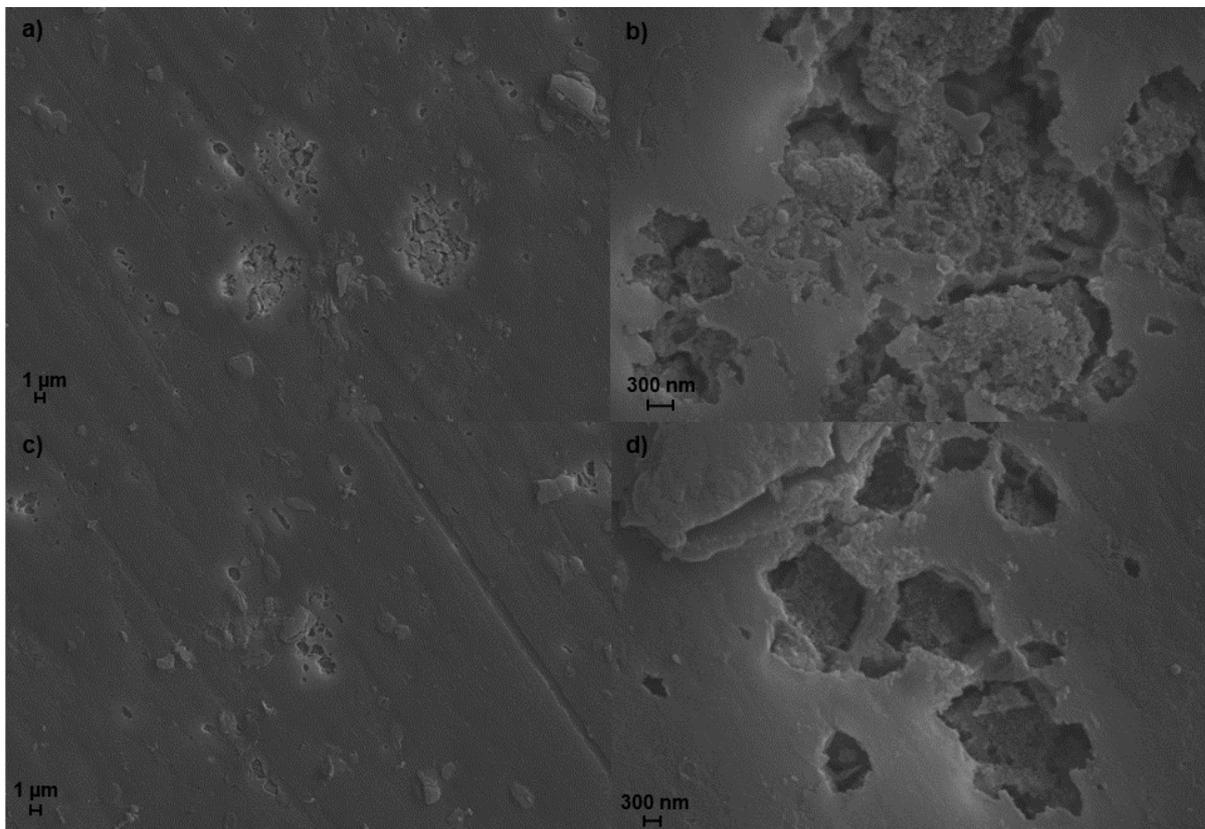


Figura 72 - - Vista de topo (MEV) do óxido de anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 5 com camada barreira espessada até 150 V e polarizadas após uma semana em 3,5% NaCl. Região 1, com menor (a) e maior aumento (b) e região 2 com menor (c) e maior aumento (d)



Zhang *et al.* (2017) define que a morfologia do pite é de um “meio-cubo” bem definido em alumínio puro, podendo ter a forma mais irregular para uma forma mais irregular em ligas. Baumgärtner e Kaesche (1990) definem o pite em alumínio como um ataque cristalográfico, o que é difícil identificar pelas imagens, tanto pela irregularidade na forma dos pites quanto em decorrência do recobrimento por camada de óxidos que sobrepõe os pites.

6 CONCLUSÕES

- Foi verificada a ocorrência de centelhamento (*sparking*) na anodização dupla com os eletrólitos estudados. Apesar disso, foi possível anodizar sem a ocorrência do fenômeno quando limitamos a tensão a 150 V, sendo esse um potencial seguro para evitá-lo. Segundo a taxa de crescimento/espessamento da camada barreira na anodização dupla com polarização até 150 V, é possível aumentar a espessura da camada barreira mais de 10 vezes.

- Pelas imagens de MEV da seção transversal, foi verificado que a taxa de crescimento/espessamento da camada barreira por anodização dupla tende a aumentar com o aumento da concentração e aumento do pH de NbO-ANO.

- Foi possível promover a anodização dupla mesmo em eletrólito de NbO-ANO, mesmo em pH ácido.

- Nas imagens de MEV da superfície do óxido de alumínio após anodização dupla em NbO-ANO foi verificado o aspecto irregular e estrutura que se assemelham a depósitos e buracos, sendo ausente a estrutura característica de óxido porosos com a distribuição de poros regulares.

- Foi verificada a incorporação de nióbio na análise da composição química por XPS, no estado de oxidação Nb^{5+} , provavelmente como NbO^{3+} ligado a grupo (s) de oxalato.

- Nos ensaios de polarização linear, o aumento do tempo de exposição a cloreto permitiu verificar o efeito inibidor do NbO^{3+} incorporado na anodização dupla com NbO-ANO.

- Apesar dos ensaios de polarização linear e a determinação do potencial de pite não serem o melhor método para avaliar anodizados porque defeitos na camada de óxido podem desencadear a nucleação de pites, em uma liga de alumínio comercialmente puro podem ser usados como indicativo da qualidade dos revestimentos, principalmente ao observar o comportamento da corrente na varredura de potencial. Foi possível comprovar que o espessamento da camada barreira do óxido poroso desloca o potencial de pite e melhora a resistência à corrosão, assim como a correção de eventuais falhas em uma etapa de reanodização.

- Os espectros de impedância da liga AA1100 com óxido de formação natural e óxido de anodização em ácido sulfúrico até V_{pico} são semelhantes. Entretanto, o módulo da impedância e a resistência do óxido são maiores no caso do óxido de anodização devido à sua maior espessura. Para ambos, foi verificado que a capacitância aumenta com o tempo, o que indica a redução de espessura dos óxidos em decorrência da solubilização e degradação do filme.

- Nas amostras de anodização dupla, a impedância e resistência dos óxidos é muito alta e pode ser associada ao aumento da espessura da camada barreira.

- Foi verificada pelos espectros de EIS, a incorporação de nióbio pela selagem com NbO-ANO, mas o revestimento formado possui menor resistência à corrosão quando comparado com a selagem hidrotérmica convencional.

- Dentre as condições de concentração e pH dos eletrólitos de NbO-ANO utilizados para anodização dupla e posterior análise do comportamento eletroquímico por EIS, o óxido com camada barreira espessada por anodização dupla com 25 g/L NbO-ANO pH 8 foi o que mais resistiu no período analisado de 8 semanas.

- O óxido produzido na anodização dupla em 25 g/L NbO-ANO pH 8, comparado com óxido de anodização dupla em ácido cítrico, possui R_{ox} uma ordem de magnitude maior na medida de EIS em 1 dia em Cl⁻. Entretanto, a resistência do óxido (considerando R_{pol} ou R_b) é inferior no tempo de 8 semanas, indicando a perda de propriedades e degradação do revestimento. Ressaltamos que o correto ajuste por CEE é difícil, sendo apenas uma aproximação, pois é complexo realizar o *fitting* devido às resistências e impedâncias serem muito altas nessas amostras.

- Foi verificado que as amostras de anodização dupla com NbO-ANO após polarização sofre menor quantidade de pites. Não foi identificada diferença de morfologia nos pites das diferentes amostras analisadas por MEV após a sua polarização.

- Em relação ao mecanismo de atuação no processo corrosivo, uma possibilidade é que ocorra semelhante ao proposto por Olmo *et al.* (2021) na incorporação de Ce⁴⁺ no óxido anódico. O Nb⁵⁺ (ou NbO³⁺) poderia atuar como dopante catiônico na alumina, reagindo com ânions de oxigênio e dificultando a migração de Cl⁻ pelas vacâncias aniônicas. Ademais, se fosse depositado como um

produto insolúvel, atuaria como barreira em relação ao acesso de Cl^- na superfície (YOGANANDAN *et al.*, 2018).

O óxido produzido pela anodização dupla em soluções de ácidos cítrico e em soluções de NbO-ANO foi caracterizado com as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X, Polarização Linear e Impedância Eletroquímica, além da análise dos transientes de anodização. Foi comprovada a incorporação de nióbio no óxido anódico na anodização dupla com NbO-ANO, assim como foi comprovado o espessamento da camada barreira na anodização dupla nos eletrólitos propostos. Por fim, diante do exposto no estudo do comportamento eletroquímico, conclui-se que houve o aumento da resistência à corrosão pelo processo proposto nesta pesquisa.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- A fim de certificar se ocorre anodização do tipo porosa, verificar a morfologia do óxido de anodização direta em solução de NbO-ANO por MEV.

- Determinar a composição química dos óxidos de anodização dupla com NbO-ANO pH 5 e 8 por XPS a fim de melhor avaliar a influência do pH do eletrólito da segunda etapa da anodização dupla na incorporação de nióbio.

- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos em diferentes pH do meio corrosivo.

- A fim de verificar com mais precisão a morfologia dos pites após os ensaios de corrosão, promover a remoção de produtos de corrosão sem aderência com solução de ácido nítrico (USMAN; SCENINI; CURIONI, 2020).

- Estudar o efeito do *sparkling* (e os defeitos produzidos) na resistência à corrosão dos revestimentos.

- Verificar como ocorre a distribuição de nióbio ao longo da espessura do óxido por Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford.

- Determinar a composição química do óxido de anodização produzido em ácido oxálico por XPS para avaliar possível incorporação de grupos oxalato no óxido.

- Com o objetivo de elucidar o mecanismo de atuação das espécies NbO^{3+} (incorporado no óxido) durante a corrosão de anodizados de alumínio, realizar a análise química da superfície após ensaio de corrosão verificando alterações de percentual de Nb.

REFERÊNCIAS

ABRAHAMI, S.T. KOK, J. M. M. TERRY, H. MOL, J. M. C. Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: a review. **Front. Chem. Sci. Eng.**, v.11, p. 465–482, 2017.
<https://doi.org/10.1007/s11705-017-1641-3>

ALEXANDER, M. R.; THOMPSON, G. E.; BEAMSON, G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O 1s core level. **Surface and Interface Analysis**, v. 29, p. 468-477, 2000.

ALEXANDER, M. R. THOMPSON, G. E. ZHOU, X. BEAMSON, G. FAIRLEY, N. Quantification of oxide film thickness at the surface of aluminium using XPS. **Surface and Interface Analysis**, v. 34, p. 485-489, 2002.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, p. 1-28, 1995.

ANDREEVA, R. STOYANOVA, E. A. TSANEV, A. S. STOYCHEV, D. S. Corrosion behavior of anodically formed oxide films on aluminum, sealed in cerium-ions containing solutions. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 48, p. 96-102, 2016.

ARDELEAN, H.; FRATEUR, I.; MARCUS, P. Corrosion protection of magnesium alloys by cerium, zirconium and niobium-based conversion coatings. **Corrosion Science**, v. 50, p. 1907-1918, 2008.

ASM METAL HANDBOOK 2003 – ASM. **Corrosion: fundamentals, testing and protection**, v. 13, 2003.

ASTM INTERNATIONAL HEAT TREATER'S GUIDE. **Practices and Procedures of Nonferrous Alloys**. 1, 1996.

ATZ, N. R. **Estudo da anodização barreira e porosa do alumínio puro em oxalato amoniacal de niobila e outros eletrólitos**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

BAES, C.F.; MESMER, R. E. **The Hydrolysis of Cations**. John Wiley and Sons, New York, 1976.

BAI, G. LU, S. LI, D. LI, Y. Influences of niobium and solution treatment temperature on pitting corrosion behaviour of stabilised austenitic stainless steels. **Corrosion Science**, v. 108, p. 111-124, 2016.

BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G.; SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, v. 48, p. 1500-1512, 2006.

BAUMGÄRTNER, M.; KAESCHE, H. Aluminum pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics. **Corrosion Science**, v. 31, p. 231–236, 1990.

BECKER, M. Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys. **De Gruyter. Corros Rev**, 2019. Disponível em:
<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/corrrev-2019-0032/html>
Acesso em: 24 jun. 2019.

BENEDYK, J. C. **Aluminum alloys for lightweight automotive structures**. Woodhead Publishing Limited, 2010.

BOUABIBSA, I.; LAMRI, S.; SANCHETTE, F. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Me-Doped Diamond-Like Carbon (DLC) (Me = Al, Ti, or Nb) Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings. **Coatings**, v. 8, n. 10, p. 370, 2018.

BUCHHEIT, R. G. GRANT, R. P. HLAVA, P. F. MCKENZIE, B. ZENDER, G. L. Local Dissolution Phenomena Associated with S Phase (Al₂CuMg) Particles in Aluminum Alloy 2024-T3. 8. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, 1997.

CANCELLIERI, C. EVANGELISTI, F. GELDMACHER, T. ARAULLO-PETERS, V. OTT, N. CHIODI, M. DOBELI, M. SCHMUTZ, P. The role of Si incorporation on the anodic growth of barrier-type Al oxide. **Materials Science and Engineering**, v. 226, p. 120-131, 2017. ISSN 0921-5107. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.012>.

CHOI, Y. J. JUNG, B. S. LEE, D. J. JEONG, J. H. KIM, K. W. AHN, H. J. CHO, K. K. GU, H. B. Electrochemical properties of sulfur electrode containing nano Al₂O₃ for lithium/sulfur cell. **Physica Scripta**, T129, p. 62-65, 2007. doi:10.1088/0031-8949/2007/t129/014.

DALMORO, V. SANTOS, J. H. Z. ARMELIN, E. ALEMÁN, C. AZAMBUJA, D. S. A synergistic combination of tetraethylorthosilicate and multiphosponic acid offers excellent corrosion protection to AA1100 aluminum alloy. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 758-768, 2013.

DATTILO, A.; TAMIRO, S.; ROMERO, C. A2 - Anodizing process with low environmental impact for a workpiece of aluminium or aluminium alloys. **Eu Pat. Ep1**, v. 233, n. 84, 2002.

DURSun, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminum alloys. **Materials & Design (1980-2015)**, v. 56, p. 862-871, 2014.

EFTEKHARI, A. (ed.). **Nanostructured Materials in Electrochemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2008.

FELIU, S Jr. BARTOLOMÉ, M. J. GONZÁLEZ, J. A. FELIU, S. XPS Characterization of porous and sealed anodic films on aluminum alloys. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154, n. 5, p. C241-C248, 2007.

FENG, Z. CHEN, J. ZHANG, R. ZHAO, N. Formation of Al₂O₃-Nb₂O₅ composite oxide films on low-voltage etched aluminum foil by complexation-precipitation and anodizing. **Ceramics International**, v. 38, p. 3057-3061, 2012.

FERNANDES, J.C.S. **Espectroscopia de Impedância Electroquímica**. IST, Lisboa. 2007.

FOLEY, R. T. Localized Corrosion of Aluminum Alloys: a review. **Corrosion**, v. 42, n. 5, p. 277-288, 1986.

FOROULIS, Z. A.; THUBRIKAR, M. J. A Contribution to the Study of the Critical Pitting Potential of Oxide Covered Aluminum in aqueous chloride solutions. **Materials and Corrosion/Werkstoffe Und Korrosion**, v. 26, n. 5, p. 350, 1975.

GARCIA-VERGARA, S. J. IGLESIAS-RUBIANES, L. BLANCO-PIZON, C. E. SKELDON, P. THOMPSON, G. E. CAMPESTRINI, P. Mechanical instability and pore generation in anodic alumina. **Proc. R. Soc. A.**, v. 462, p. 2345-2358, 2006a.

GARCIA-VERGARA, S. J. SKELDON, P. THOMPSON, G. E. HABAZAKI, H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. **Electrochim Acta**, v. 52, p. 81-687, 2006b.

GARCIA, S. J. MARKLEY, T. A. MOL, J. M. C. HUGHES, A. E. Unravelling the corrosion inhibition mechanisms of bi-functional inhibitors by EIS and SEM-EDS. **Corrosion Science**, v. 69, p. 346-368, 2013.

GIRGINOV, C. KOZHUKHAROV, S. MILANES, M. MACHKOVA, M. Impact of the anodizing duration on the surface morphology and performance of A2024-T3 in a model corrosive medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 198, pp. 137-144, 2017.

GÓMEZ, A. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 3, pp. 218-229, 2008.

GONZÁLEZ-ROVIRA, L. GONZÁLEZ-SOUTO, L. ASTOLA, P.J. BRAVO-BENÍTEZ, C. BOTANA, F. J. Assessment of the corrosion resistance of self-ordered anodic aluminum oxide (AAO) obtained in tartaric-sulfuric acid (TSA). **Surface and Coatings Technology**, n. 126131, 2020.

HATCH, J. E. (ed.). **Aluminum: Properties and Physical Metallurgy**. American Society for Metals, 1984.

HENLEY, V. F. **Anodic oxidation of aluminum alloys**. 2. ed. UK: Editorial Board, 1982.

HITZIG, J.; JÜTTNER, K.; LORENZ, W. J. AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminum Oxide Films. **J. Electrochem. Soc.:** Electrochemical Science and Technology, v. 133, n. 5. p. 887- 892, 1986.

HITZIG, L.; JÜTTNER, K.; LORENTZ, W. J. Paatsch. AC-Impedance Measurements on Porous Aluminum Oxide Films. **Corrosion Science**, v. 24, n. 11/12, p. 945-952, 1984.

IKONOPISOV, S. Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films. **Electrochimica Acta**, v. 22, p.1077-1082, 1977.

IKONOPISOV, S. GIRGINOV, A. MACHKOVA, M. Post-Breakdown Anodization of Aluminum. **Electrochimica Acta**, v. 22, p. 1283-1286, 1977.

IKONOPISOV, S. GIRGINOV, A. MACHKOVA, M. Electrical Breaking Down of Barrier Anodic Films During their Formation. **Electrochimica Acta**, v. 24, p. 451-456, 1979.

JANI, A. M. M. KEMPSON, I. M. LOSIC, D. VOELCKER, N. H. Dressing in Layers: Layering Surface Functionalities in Nanoporous Aluminum Oxide Membranes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 49, p. 7933-7937, 2010.

JEHNG, J-M.; WACHS, I. E. Niobium oxide solution chemistry. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 22, p. 83-89, 1991.

KENDIG, M. JEANJAQUET, S. ADDISON, R. WALDROP, J. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 140, p. 58-66, 2001.

KIM, J. TEO, M. WONG, P. C. MICHELL, K. A. R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE): Part II. Anodized 7075-T6 Al alloy. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1305-1312, 2005.

KNÖRNSCHILD, G. H. DIKC, L. F. P. LEIDENS, T. **Processo de anodização dupla e revestimento constituído por duas camadas de óxido de anodização.**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em:

<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/196752/001097226.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 out. 2019.

KONRATH, A. **Incorporação de fluorsilano durante anodização de liga de alumínio para obtenção de superfície hidrofóbica.** Trabalho de Diplomação. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

LEE, W.; PARK, S. J. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. **Chemical Reviews**, Ed. ACS Publications, v. 114, p. 7487-7556, 2014.

LELAND, T. D.; MOJI, Y. An Alternative to Chromic Acid Anodizing. **SAE Transactions**, v. 99, p. 1-6, 1990. <http://www.jstor.org/stable/44472479>

LI, Y. PENG, N. WEN, Y. LIANG, L. Effect of hydrothermal treatment on porous anodic alumina generated by one-step anodization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 306, 2020. ISSN 1387-1811.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110412>

LÓPEZ, V. BARTOLOMÉ, M. J. ESCUDERO, E. OTERO, E. GONZÁLEZ, J. A. Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 3, 2006.

MACHADO, T. V. DICK, P. A. KNÖRNSCHILD, G. H. DICK, L. F. P. The effect of different carboxylic acids on the sulfuric acid anodizing of AA2024. **Surface & Coatings Technology**, v. 383, n. 125283, 2020.

MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. **Evaluation of anodizing aluminum surfaces wuth electrochemical impedance spectroscopy.** Rockwell International Science Center, Thousand Oaks, California 91360.

MANSFELD, F.; KENDIG, M. W. Evaluation of anodized aluminum surfaces with electrochemical impedance spectroscopy. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, p. 828, 1988.

MARTÍNEZ-VIADEMONTTE, M. P. ABRAHAMI, S. T. HACK, T. BURCHARDT, M. TERRY, H. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. **Coatings**, v. 10, p. 1106, 2020.

MATTER, E. A. KOZHUKHAROV, S. MACHKOVA, M. KOZHUKHAROV, V. Comparison between the inhibition efficiencies of Ce (III) and Ce (IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminum alloy in solutions of low chloride concentration. **Corrosion Science**, v. 62, p. 22-33, 2012.

MELÉNDEZ-CEBALLOS, A. FERNÁNDEZ-VALVERDE, S. M. ALBIN, V. LAIR, V. CHÁVEZ-CARVAYAR, J. Á. RINGUEDÉ, A. CASSIR, M. Investigation on niobium oxide coatings for protecting and enhancing the performance of Ni cathode in the MCFC. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 18721-18731, 2016.

MILANES, G. K. Durability of anodic aluminum oxide (AAO) film formed on technically pure AA1050 alloy against corrosion. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 50 Special Issue A (pp. 6-12), 2018.

MORETO, J. A. MARINO, C. E. B. BOSE FILHO, W. W. ROCHA, L. A. FERNANDES, J. C. S. SVET, SKP and EIS study of the corrosion behaviour of high strength Al and Al-Li alloys used in aircraft fabrication. **Corrosion Science**, v. 84, p. 30-41, 2014.

MOULDER, J. F. STICKLE, W. F. SOBOL, P. E. BOMBEN, K. D. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. Estados Unidos: Perkin-Elmer, 1992.

OLIVEIRA, C. P. de. **Electrodeposition of cobalt nanostructures in porous anodic alumina and their magnetic characterization**. 2009. 270 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

OLMO, R. del. MOHEDANO, M. VISSER, P. RODRIGUEZ, A. MATYKINA, E. ARRABAL, R. Effect of cerium (IV) on thin sulfuric acid anodizing of 2024-T3 alloy. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 3240-3254, 2021. ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.117>.

OVARI, F.; TOMCSÁNYI, L.; TÜRMEZEY, T. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys-I. Determination of critical pitting and protection potentials. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 3, 1988. ISSN 0013-4686. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85023-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85023-0).

PÁEZ, M. A. ZAGAL, J. H. BUSTOS, O. AGUIRRE, M. J. SKELDON, P. THOMPSON, G. E.. Effect of benzotriazole on the efficiency of anodizing of Al-cu alloys. **Electrochim Acta**, v. 42, p. 3453–3459, 1997.

PALIBRODA, E.; MARGINEAN, P. Considerations on the adsorbed water concentration of sulfuric porous aluminium oxide. **Thin Solid Films**, v. 240, p. 73–75, 1994.

PAPULOVSKIY, E. KIRIK, S. D. KHABIBULIN, D. F. SHUBIN, A. A. BONDAREVA, V. M. SAIMOLO, A. S. LAPINA, O. B. Condensation of ammonium niobium oxalate studied by NMR crystallography and X-ray powder diffraction. **Catalysis Today**, v. 354, pp. 26–35, 2020.

PARKHUTIK, V. P. The initial stages of aluminium porous anodization studied by Auger electron spectroscopy. **Corrosion Science**, v. 26, p. 295, 1986.

PARKHUTIK, V. P.; SHERSHULSKII, V. I. The modelling of DC conductivity of thin disorder dielectrics. **J. Phys. D. Appl. Phys**, v.19, p. 623, 1986.

PARKHUTIK, V. P.; MAKUSHOK, Yu E.; SHERSHULSKII, V. I. Proc. Int. Symp. on Aluminum Surface Treatment Technology. **Pennington The Electrochem. Soc. Inc.**, v. 86, n. 11, p 406, 1986.

PARKHUTIK, V. P.; SHERSHULSKY, V.I. Theoretical Modelling of porous oxide growth on Aluminium. **J. Phys. D. Appl. Phys**, v. 25, p. 1258–1263, 1992.

PATERMARAKIS, G.; CHANDRINOS, J.; MOUSSOUTZANIS, K. Interface physicochemical processes controlling sulphate anion incorporation in porous alumina and their dependence on the thermodynamic and transport properties of cations. **J. Electroanalytical Chemistry**, v. 510, p. 59–66, 2001.

PEÑAFIEL-CASTRO, J. A. HAHN, B. MALTEZ, R. L. KNÖRNSCHILD, G. ALLONGUE, P. DICK, L. F. P. Direct Li⁺ incorporation during the anodic formation of compact TiO₂ layers. **Chem. Commun.** 10.1039/c8cc00829a

PINHEIRO, J. S. **Proteção da liga AA7075-T6 por anodização tartárico-sulfúrica e pós-tratamento com ácido hexafluorozircônico**. 2019. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.

POZNYAK, A. PIGLOVKA, A. TURAVETS, U. NOREK, M. On-Aluminum and Barrier Anodic Oxide: Meeting the Challenges of Chemical Dissolution Rate in Various Acids and Solutions. **Coatings 2020**, v. 10, p. 875, 2020.
<https://doi.org/10.3390/coatings10090875>

RIBEIRO, E. S. FRANCISCO, M. S. P. GUSHIKEM, Y. GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys - Liberdade para aprender**, 2003.

SAENZ DE MIERA, M. CURIONI, M. SKELDON, P. THOMPSON, G. E. The behaviour of second phase particles during anodizing of aluminium alloys. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2489–2497, 2010.

SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. **Surface and Interface Analysis**, v. 1, n. 1, p. 2–11, 1979. 10.1002/sia.740010103

SETIANTO, M.H.; KORDA. A. A. Characterization of Tartaric-Sulphuric Acid Anodized 2024-T3 Aluminium Alloys with Anodizing Potential Variation 2019. **Journal of Physics: Conference Series**, 2019. 1204 012039

SHEASBY, P.G.; PINNER, R. **The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys**. 6. ed. Finishing Publications Ltd, UK, 2001.

SILVA, C. N da. SIQUEIRA Jr, J. .M VEIGA, A. G. MUCHAVE, G. J. ARANDA, D. A. G. AFONSO, J. C. RIBEIRO, E. S. Characterization of Silicon-aluminum-zirconium Oxide Obtained by the Sol-gel Process. **Quím. Nova**, v. 42, n. 5, 2019. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170364>

SWAG, J. J. GIMÉNEZ, E. RODRÍGUEZ, T. HABBIB, K. SAURA, J. J. Characterization of anodized and sealed aluminum by EIS. **Corrosion Science**, v. 45, pp. 611-624, 2003

TAHERI, P. LAHA, P. TERRYN, H. MOL, J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 837-843, 2015.

TAVEIRA, L. V. MONTEMOR, M. F. BELO, M. da C. FERREIRA, M. G. DICK, L. F. P. Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott–Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2813-2818, 2010.

TEO, M. KIM, J. WONG, P. C. WONG, K. C. MITCHELL, K. A. R. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2 (triethoxysilyl) ethane (BTSE): Part I. High-purity Al with native oxide. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1292-1304, 2005.

TERADA, M. QUEIROZ, F. M. AGUIAR, D. B. S. AYUSSO, V. H. COSTENARO, H. OLIVIER, M. G. MELO, H. G. de. COSTA, I. Corrosion resistance of tartaric-sulfuric

acid anodized AA2024-T3 sealed with Ce and protected with hybrid sol-gel coating. **25. Surface and Coatings Technology**, v. 372, p. 422-426, 2019.

THE CANNING Handbook. **Surface Finishing Technology**. Birmingham, England, 1982.

THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Treatise on Material Science and Technology. 23. Ed. **J C Scully** (New York Academic), p. 205, 1983.

THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films**. v. 297, p. 192-201, 1997.

USMAN, B. J.; SCENINI, F.; CURIONI, M. The effect of exposure conditions on performance evaluation of post-treated anodic oxides on an aerospace aluminium alloy: comparison between salt spray and immersion testing. **Surface and Coatings Technology**, v. 399, 2020.

VALENTE, R. *et al.* Analysis of anodic nanotubular oxide on homogeneous Ti-Si alloys for Li-ion battery anodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 888, 2021.

VERPOORT, F. FALQUETO, J. B. BOCCHI, N. MALTEZ, R. L. DICK, L. F. P. Angle-resolved and depth profiling XPS investigation of a monolayer niobium oxide catalyst. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 73, p. 271-281, 1995.

VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface Analysis - The Principal Techniques**. 2. ed. Wiley, 2009.

VIEIRA COELHO, A. C. ROCHA, G. A. SOUZA SANTOS, P. SOUZA SANTOS, H. KIYOHARA, P. K. Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 13, n. 2, p. 329-341, 2008.

WAN, J. *et al.* Chromium valence state in chromate conversion coatings on aluminum. **Physica B**, v. 208, 209, p. 511-512, 1995.

WANG, T. THOMPSON, G. E. LU, K. SMITH, C. J. E. A general route to modify diatomite with niobates for versatile applications of heavy metal removal. **Royal Society of Chemistry**, v. 9, p. 3816-3827, 2019.

WERNICK, S.; PINNER, R.; SHEASBY, P. G. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys. **ASM International**, Finishing Publication Ltd. 5th edition, pp. 289-368, 1987.

- YAHALOM, J.; ZAHAVI, J. Experimental Evaluation of Some Electrolytic Breakdown Hypotheses. **Electrochimica Acta**, v. 16, p. 603-607, 1971.
- YANG, C. KIM, J. CHOI, J. KWON, M. KIM, Y. CHOI, J. KIM, G. XPS Study of Aluminum Oxides Deposited on PET Thin Film XPS Study of Aluminum Oxides Deposited on PET Thin Film. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 149-156, maio 2000.
- YANG, Y. CHENG, J. LIU, S. WNAG, H. DONG, P. Effect of NaAlO₂ sealing on corrosion resistance of 2024 aluminum alloy anodized film. **Materials and Corrosion**, 2018. 10.1002/maco.201810327
- YASAKAU, K. A. ZHELUDKEVICH, M. L. LAMAKA, S. V. FERREIRA, M. G. S. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds. **J. Puhs. Chem. B**, v. 110, p. 5515-5528, 2006.
- YEROKHIN, A.; KHAN, R. H. U. 4 - Anodising of light alloys. Surface Engineering of Light Alloys. **Woodhead Publishing**, p. 83-109, 2010.
- YOGANANDAN, G. BALARAJU, J. M. MANIKANDANATH, N. T. EZHILSELVI, V. SRIVASTAVA, M. NAGACHARAN, K. V. ANILCHANDRA, A. R. MANJUNATHA, C. M. Surface and Electrochemical Characteristics of Novel Chromate-Free Mn-V Oxyanion Sealed Tartaric–Sulfuric Acid Anodized Coating. *J. of Materi Eng and Perform*, v. 27, p. 6175–6188, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3648-4>
- ZHANG, P.; ZUO, Y. Effects of pore parameters on performance of anodic film on 2024 aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 231, p. 9-20, 2019.
- ZHANG, W.; FRANKEL, G. S. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1193-1210, 2003.
- ZHANG, X. ZHOU, X. HASHIMOTO, T. LIU, B. Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting. **Materials Characterization**, v. 130, pp. 230–236, 2017.
- ZHAO, X. ZUO, Y. ZHAO, J. XIONG, J. TANG, Y. A study on the self-sealing process of anodic films on aluminum by EIS. **Surface and Coatings Technology 24**, v. 200, p. 6846-6853, 2006.
- ZHELUDKEVICH, M. L. SERRA, R. MONTEMOR, M. F. YASAKAU, K. A. SALVADO, I. M. M. FERREIRA, M. G. S. Nanostructured sol–gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3: Corrosion protection performance **Electrochimica Acta.**, v. 51, p. 208-217, 2005.

ANEXO A - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxidos de anodização dupla

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
Óxido barreira da anodização porosa em ácido sulfúrico	O 1s	Al-O-Al	531,40	2,41	24,96
		Al-O-H	532,55	2,41	75,04
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,64	86,05
		C-O-R	286,67	1,64	10,59
		COOR	288,45	1,64	3,37
	S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	169,11	2,47	66,67
		S 2p _{1/2}	170,29	2,47	33,33
	Al 2p	Al-O	74,78	1,90	100,0
Óxido barreira de anodização dupla em ácido cítrico	O 1s	Al-O-Al	531,95	2,55	42,60
		Al-O-H	532,45	2,55	57,40
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,64	85,74

Continua

		C-O-R	286,57	1,64	11,49	
		COOR	288,45	1,64	2,78	
	S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	169,03	2,53	66,67	
		S 2p _{1/2}	170,21	2,53	33,33	
	Al 2p	Al-O	74,85	1,87	100,0	
Óxido barreira de anodização dupla em NbO-ANO 25 g/L	O 1s	Al-O-Al	532,06	2,41	49,84	
		Al-O-H	533,33	2,41	50,16	
	C 1s	C-C, C-H	285,00	2,37	90,04	
		C-O-R	286,50	2,37	3,03	
		COOR	289,26	2,37	6,93	
	Nb 3d (Nb-O)	Nb 3d 5/2	207,18	1,57	60,00	
		Nb 3d 3/2	209,91	1,57	40,00	
	S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	170,91	2,16	66,67	
		S 2p _{1/2}	172,09	2,16	33,33	
		Al 2p	Al-O	75,57	1,89	100,0

ANEXO B - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da superfície poroso após anodização dupla

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
Superfície após anodização dupla	O 1s	Al-O-Al	531,68	2,38	28,09
		Al-O-H	533,08	2,38	71,91
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,76	79,54
		C-O-R	286,70	1,76	10,77
		COOR	288,90	1,76	9,69
	Nb 3d	Nb 3d 5/2	206,97	1,61	60,00
		Nb 3d 3/2	209,67	1,61	40,00
	Al 2p	Al-O	75,33	1,91	100,00

ANEXO C - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla em diferentes concentrações de NbO-ANO

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
NbO-ANO 50 g/L pH 1,3	O 1s	Al-O-Al	530,71	2,55	49,59
		Al-O-H	532,38	2,55	50,41
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,73	81,86
		C-O-R	286,60	1,73	13,16
		COOR	288,94	1,73	4,98
	Nb 3d	Nb 3d 5/2	207,18	1,52	60,00
		Nb 3d 3/2	209,91	1,52	40,00
	S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	170,75	2,50	66,67
		S 2p _{1/2}	171,93	2,50	33,33
	Al 2p	Al-O	75,40	1,92	100,00
NbO-ANO 100 g/L pH 0,92	O 1s	Al-O-Al	530,91	2,31	49,06
		Al-O-H	532,50	2,31	50,94

Continua

C 1s	C-C, C-H	285,00	1,82	75,06
	C-O-R	286,60	1,82	17,99
	COOR	288,99	1,82	6,95
Nb 3d	Nb 3d 5/2	207,09	1,54	60,00
	Nb 3d 3/2	209,83	1,54	40,00
S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	170,91	1,14	66,67
	S 2p _{1/2}	172,09	1,14	33,33
Al 2p	Al-O	75,34	1,89	100,00

ANEXO D - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla NbO-ANO 25 g/L pH 4

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
NbO-ANO 25 g/L pH 4	O 1s	Al-O-Al	531,91	2,39	41,12
		Al-O-H	533,17	2,39	58,88
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,78	74,17
		C-O-R	286,60	1,78	17,77
		COOR	288,72	1,78	8,06
		Nb 3d	Nb 3d 5/2	207,17	1,60
Nb 3d 3/2			209,91	1,60	40,00
S 2p (S-O)		S 2p _{3/2}	170,65	2,33	66,67
		S 2p _{1/2}	171,83	2,33	33,33
Al 2p		Al-O	75,37	1,89	100,00

ANEXO E - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse da camada barreira de óxido de anodização dupla em NbO-ANO após sputtering

Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
O 1s	Al-O-Al	532,67	2,24	84,20
	Al-O-H	534,14	2,24	15,80
C 1s	C-C, C-H	285,00	2,09	85,44
	C-O-R	286,50	2,09	12,10
	COOR	289,05	2,09	2,46
Nb 3d (Figura 47a)	Nb 3d 5/2	207,79	2,35	59,99
	Nb 3d 3/2	210,53	2,35	40,01
Nb 3d (Figura 47b)	Nb 3d 5/2 (Nb ⁵⁺)	207,94	2,00	48,78
	Nb 3d 5/2 (Nb ⁵⁺)	210,64	2,00	32,53
	Nb 3d 5/2 (Nb ⁴⁺)	206,05	2,00	11,21

Continua

	Nb 3d 5/2 (Nb ⁴⁺)	208,67	2,00	7,48
Al 2p	Al-O	75,97	1,98	100,00

ANEXO F - Energia de ligação para cada componente nas regiões de maior interesse de camadas porosas seladas

Amostra	Região	Componente	Energia de ligação (eV)	FWHM	Área (%)
Selagem	O 1s	Al-O-Al	531,01	2,14	30,19
		Al-O-H	532,52	2,14	69,81
	C 1s	C-C, C-H	285,00	1,89	47,15
		C-O-R	286,60	1,89	42,87
		COOR	288,47	1,89	9,98
	S 2p (S-O)	S 2p _{3/2}	170,15	1,90	66,67
		S 2p _{1/2}	171,33	1,90	33,33
	Al 2p	Al-O	75,04	1,92	100,00
Selagem com NbO- ANO 100 g/L	O 1s	Al-O-Al	531,22	2,36	42,53
		Al-O-H	532,80	2,36	57,47
	C 1s	C-C, C-H	285,00	2,17	74,37
		C-O-R	286,60	2,17	9,50

Continua

	COOR	288,68	2,17	16,14
Nb 3d	Nb 3d 5/2	207,46	1,66	60,00
	Nb 3d 3/2	210,22	1,66	40,00
A 2p	Al ₁	73,09	2,13	10,09
	Al-O	75,73	2,13	64,54
	Al ₂	78,24	2,13	18,66
	Al ₃	80,36	2,13	6,72