

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Natal Nerímio
Regone E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 18.02.2004
Célia Marina Alvarenga Freire
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Anodização de Ligas de Alumínio por Corrente Pulsada

Autor: Natal Nerímio Regone

Orientadora: Célia Marina Alvarenga Freire

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Anodização de Ligas de Alumínio por Corrente Pulsada

Autor: Natal Nerímio Regone

Orientadora: Célia Marina Alvarenga Freire

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2004

S.P . – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R265a Regone, Natal Nerímio
Anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada / Natal
Nerímio Regone.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientadora: Célia Marina Alvarenga Freire.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

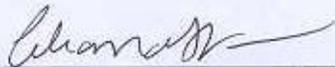
1. Revestimento de metal. 2. Revestimentos protetores. 3.
Microscopia eletrônica de varredura. 4. Microscópio e microscopia.
5. Espectroscopia de impedância. I. Freire, Célia Marina Alvarenga.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

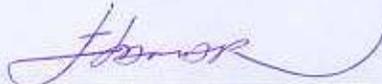
TESE DE DOUTORADO

Anodização de Ligas de Alumínio por Corrente Pulsada

Autor: Natal Nerímio Regone
Orientadora: Célia Marina Alvarenga Freire



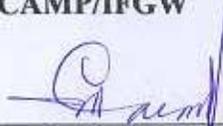
Profa. Dra. Célia Marina Alvarenga Freire, Presidente
Instituição UNICAMP/FEM



Prof. Dr. Itamar Ferreira
Instituição UNICAMP/FEM



Profa. Dra. Margarita Ballester
Instituição UNICAMP/IFGW



Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves
Instituição UNICAMP/IQ



Profa. Dra. Isolda Costa
Instituição IPEN

Campinas, 18 de fevereiro de 2004.

Dedicatória:

Dedico esta grande Vitória aos Meus Pais, Nerímio Regone e Amantina Ferreira Regone Irmãos, Wiliam Regone e Neraldo Regone e à minha Cunhada, Paula.

Agradecimentos

A Deus.

À minha orientadora Célia Marina Alvarenga Freire pelo grande apoio concedido no decorrer da minha Tese de Doutorado.

À FAPESP pelo apoio financeiro e à concessão da bolsa de Doutorado.

À minha orientadora Margarita Ballester pela participação veemente na minha tese de Doutorado.

Ao Professor Kamal Abdel Radi Ismail pelo apoio concedido para a minha tese de Doutorado.

Aos Professores Amauri Garcia, Rubens Caram Junior, Itamar Ferreira, Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Sérgio Tonini Button, Paulo Roberto Mei pela ajuda dispensada para a utilização de seus Laboratórios.

Aos alunos do Professor Amauri Garcia pela utilização do Laboratório de solidificação pela grande ajuda para o desenvolvimento do meu trabalho.

À Maria Aparecida Pinto e à empresa Metalúrgica Santa Cecília localizada em Ponta Grossa-Paraná pela grande ajuda no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos Funcionários do DEMA pela grande ajuda dispensada para o progresso de meu trabalho. Agradeço à Claudenete Vieira Leal, Emilcio Cardoso, Geraldo Paladini Salustiano, Jiomar Gomes Pereira, José Daniel Pisoni Cedro, José Luiz Lisboa, Rita Helena B. Jacon, Sérgio Gomes da Cruz Neto.

Aos grandes amigos do Laboratório Cláudia Aoki, Fabiane Fagundes Brito, Fernando Diorio, José Roberto Rodrigues, Liana Rita Marques dos Santos, Márcia Cristina Gonçalves dos Santos, Maria Eliziane Pires de Souza, Cláudio Orofino, Sheila Natália Silva, Célia Tomachuk, Sílvia, Sidney Oswaldo Pagotto Júnior.

Aos estagiários que muito me ajudaram no desenvolvimento da minha Tese. Agradeço ao Rafael Barros, Fábio Storti, Hédio, Miriam Camila Garcia de Lima, e Rúbia Munhoz Rapelli.

Aos amigos do DEMA que muito me ajudaram no meu trabalho.

Ao Laboratório de Hidrogênio e ao seu grupo pelo desenvolvimento do meu trabalho de Doutorado.

Ao LME/LNLS e à sua equipe técnica pelo desenvolvimento do meu trabalho de Doutorado na obtenção de imagens de microscopia de emissão de campo. Agradeço à Daniel Ugarte, Daniela Zanchet, Jefferson Bettini, Paulo Silva, Sidnei de Araujo.

À Elidiane C. Rangel e Nilson C. Cruz pela ajuda e utilização do seu Laboratório de Pesquisas /UNESP/ Guaratinguetá.

Ao CPQD e funcionários pela colaboração no meu trabalho de Doutorado.

À grande Amiga Gisele Maria Ornelas pela ajuda e apoio no desenvolvimento da minha tese de Doutorado.

Ao grande amigo Gelson José Andrade da Conceição pela grande ajuda e apoio no meu trabalho de Doutorado.

*Todos estamos matriculados na escola da vida,
onde o mestre é o tempo.*

Cora Colina

Resumo

REGONE, Natal Nerímio, *Anodização de ligas de Alumínio por corrente pulsada*, Campinas.: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 178p. Tese (Doutorado)

A anodização é um processo de formação de uma camada de óxido de alumínio através da eletrólise. No alumínio anodizado, a alta resistência à corrosão e à abrasão pode ser utilizada para fins técnicos. A oxidação anódica em ligas de alumínio é estudada para compreender a reação de oxidação dos elementos de liga e sua influência sobre o filme de óxido. Contudo, se uma liga com altos teores de Cu e Si passar pelo processo de anodização, determinadas propriedades do filme de óxido podem não ser conseguidas quando são utilizadas fontes de corrente contínua. Assim, o emprego do processo de anodização por corrente pulsada pode produzir filmes de óxido de melhor qualidade, com boa resistência à corrosão, e com uma economia do tempo de processo e reagentes. Neste trabalho tem-se como objetivo determinar as condições de anodização por corrente pulsada das ligas de Al-Cu e Al-Si, e avaliar as vantagens da anodização por corrente pulsada em função das propriedades do filme e as vantagens econômicas, bem como observar a estrutura da camada anodizada em função do processo e da liga considerada. As propriedades mecânicas das amostras foram obtidas através de ensaios de tração, e de micro dureza para avaliar as melhorias nas propriedades do material. Um estudo da morfologia e estrutura do filme de óxido foi feito através da utilização de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiu avaliar as propriedades eletroquímicas do filme em solução salina.

Palavras Chave

-Anodização, Corrente Pulsada, Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Abstract

REGONE, Natal Nerímio, *Anodizing of aluminum alloys by pulse current*, Campinas.:

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 178p.

Tese (Doutorado)

Anodizing is a process of coating formation of oxide aluminum through electrolysis. On anodized aluminum, the high corrosion resistance and abrasion can be used for technical applications. The anodic oxidation of aluminum alloys was studied to understand the mechanism of oxidation of alloying elements and their influence on oxide film characteristics. Nevertheless, if an alloy that has high concentration of Cu e Si is anodized, some properties of Al_2O_3 can not be reached when direct current power is employed. In this manner, the anodizing process by pulse current can produce oxide films of better quality, with good corrosion resistance, and with economy of time process and reagents. This work has the aim to determine the anodizing conditions for direct and pulse current of Al-Cu and Al-Si alloys, and to evaluate the advantages of pulse current anodizing process as function of film properties. The mechanical properties of samples were getting through tension testing, and micro hardness to evaluate improving on material properties. A study of morphology and structure of oxide film was done through utilization of field emission gun scanning electron microscopy. The technique of electrochemical impedance spectroscopy enabled to obtain the film electrochemical properties in salt solution.

Key Words

-Anodizing, Pulse current, Field emission scanning electron microscopy, and Electrochemical impedance spectroscopy.

Índice

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xii
Nomenclatura	xvi
Capítulo 1	1
Introdução	1
Capítulo 2	5
Revisão de Literatura	5
2.1 Anodização do Alumínio	5
2.2 Selagem de óxido de alumínio	8
2.3 Anodização Dura	10
2.4 Anodização por Corrente Pulsada	13
2.5 Anodização em ligas de alumínio	16
2.6 Influência dos elementos de Liga na Anodização	18
2.7 Efeito da fase $\theta(\text{CuAl}_2)$ no processo de anodização de ligas Al-Cu	24
2.8 Efeito das partículas de Si no processo de anodização de ligas Al-Si	24
2.9 Modelamento do crescimento do filme de óxido no substrato de Al	25
2.10 Caracterização do filme anódico	27
2.10.1 Análise do filme de óxido por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	27

2.10.2	Caracterização morfológica do filme	35
2.10.3	Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo	38
2.10.4	Medidas de Dureza	39
2.10.5	Medidas de NanoDureza	39
2.10.6	Ensaio de tração	41
Capítulo 3		43
Materiais e Métodos		43
1)	Substratos	43
	a) Al	43
	b) liga Al-Cu	45
	c) liga Al-Si	47
2)	Preparação das amostras para o ensaio de tração	48
3)	Processo de anodização	48
	a) Montagem do sistema	49
	b) Etapas de Pré-tratamento	50
	c) Anodização	51
	c.1) Al	52
	c.2) Al para o ensaio de tração	52
	c.3) Liga Al-Cu	53
	c.4) Liga Al-Si	56
4)	Caracterização das amostras	58
	a) Microscopia ótica	59
	b) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	60
	c) Microscópio Eletrônico de Varredura	63
	d) Fluorescência de raio-x	64
	e) MEV de emissão de campo	64
	f) Ensaio de Tração	64

Capítulo 4	66
Resultados e Discussão dos Resultados	66
I - CARACTERIZAÇÃO DO FILME ANÓDICO CRESCIDO SOBRE ALUMÍNIO	67
1. Medidas de espessura dos filmes de óxido	67
2. MEV por emissão de campo	68
3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	71
4. Dureza do filme crescido anodicamente sobre Al	76
5. Ensaio de tração do Al anodizado	77
Análise dos corpos-de-prova do ensaio de tração por meio do MEV	79
Tratamento térmico na liga Al-Cu	82
Análise da liga Al-Cu (sem TT) por meio de MEV	82
II - CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO CRESCIDO ANODICAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DA LIGA Al-Cu	83
1. Anodização das amostras e medidas de espessura do filme de óxido	83
1.a) Amostras sem tratamento térmico	84
Avaliação da influência da composição do eletrólito na espessura e uniformidade do filme anódico.	84
Avaliação por Microscopia Ótica das amostras de Al-Cu (sem TT) Anodizadas	85
1.b) Amostras com tratamento térmico	86
Avaliação da composição do eletrólito e condições de anodização	86
Avaliação do filme por microscopia ótica nas amostras (tratadas termicamente) anodizadas	88
Modelamento de crescimento do Al ₂ O ₃ na liga Al-Cu (TT) anodizada	89
2. Análise por meio de MEV por de emissão de campo	91
3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	95
4. Dureza do filme anódico na liga Al-Cu	101
Medida de Dureza Vickers	101
Medida de NanoDureza	103
5. Ensaio de tração da liga Al-Cu anodizada	105

Ensaio de Tração das amostras da liga Al-Cu (com TT) anodizada	105
Análise dos corpos-de-prova (do ensaio de tração) por meio de MEV	108
Tratamento térmico na liga Al-Si	120
Análise por Microscopia Ótica das amostras de Al-Si (sem TT) anodizadas	120
Análise por Microscopia Ótica das amostras (tratada termicamente) anodizadas	121
III - CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO CRESCIDO ANODICAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DA LIGA Al-Si	122
1. Anodização das amostras e medidas da espessura do filme de óxido	122
Amostras sem tratamento térmico	122
a) Avaliação da influência da composição do eletrólito	123
Amostras com tratamento térmico	124
a) Avaliação da influência da composição do eletrólito	124
Modelamento de crescimento do Al ₂ O ₃ na liga Al-Si (TT) anodizada	125
2. Análise de MEV por emissão de campo	127
3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	131
4. Dureza do filme anódico na liga Al-Si	136
Medida de Dureza Knoop	136
5. Ensaio de tração da liga Al-Si (TT) anodizada	138
Ensaio de Tração das amostras da liga Al-Si (com TT) anodizada	138
Análise das amostras após ensaio de tração por MEV	141
Avaliação dos Resultados	154
Impedância do filme de óxido sobre o Al e sobre as ligas Al-Cu, e Al-Si	154
Cálculo da espessura da camada barreira a partir dos dados obtidos por EIE	155
Cálculo da espessura da camada porosa a partir dos dados obtidos por EIE	156
Cálculo da constante dielétrica do filme de óxido a partir dos dados obtidos por EIE	158
Microscopia e impedância	159
Microscopia do Al ₂ O ₃ nas ligas Al-Cu e Al-Si	160
Propriedades mecânicas do Al ₂ O ₃	160

Capítulo 5	162
Conclusões e Sugestões para os próximos Trabalhos	162
Sugestões para Trabalhos Futuros	164
Referências Bibliográficas	165

Lista de Figuras

Figura 1.1: Pistões de automóvel	3
Figura 2.1: Influência do intervalo de duração da anodização convencional e dura sobre a massa dos revestimentos anódicos, [STEVENSON, 1994].	11
Figura 2.2: Variação da corrente com o tempo no processo por corrente pulsada	13
Figura 2.3: Esquema da formação de íons O^{2-} e OH^- na camada barreira, [PEDROSO, 1987].	25
Figura 2.4: Representação do transporte dos íons através da camada barreira, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970].	26
Figura 2.5: Representação da dissolução do óxido de alumínio. (a)antes da polarização (b)após a polarização (c) remoção dos íons Al^{+3} e O^{2-} (d)óxido restante, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970].	27
Figura 2.6: Circuito eletrônico equivalente para um sistema eletroquímico simples de uma interface metal/eletrólito, [SILVA, 1991].	29
Figura 2.7: Representação de Nyquist para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].	30
Figura 2.8: Representação de Bode $\log Z \times \log \omega$ para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].	31
Figura 2.9: Gráfico de Bode $-\phi \times \log \omega$ para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].	32
Figura 2.10: Esquema da estrutura da camada de óxido de alumínio não selada, [GONZALEZ et al., 1999].	32

Figura 2.11: Circuitos equivalentes simplificados [(a) e (b)], e diagramas experimentais de impedância para filmes anodizados selados (●) e não selados(o) [(c) e (d)], [GONZALEZ et al., 1999].	34
Figura 2.12: Modelo da curva de nanoindentação	41
Figura 2.13: Curva tensão de engenharia em função da deformação de engenharia, [DIETER,1985].	42
Figura 3.1: Dimensão da amostra de Al para anodizar e medir a espessura do óxido de Al	44
Figura 3.2: Formato da amostra de Al para anodização e análise de EIE	44
Figura 3.3: Formato da liga Al-Cu fundida	45
Figura 3.4: Disco cilíndrico após o corte do tarugo de Al-Cu	46
Figura 3.5: Dimensão da amostra da liga Al-Cu para anodização, análise de espessura e Impedância	46
Figura 3.6: Formato da amostra da liga Al-Si	47
Figura 3.7: Esquema dos corpos-de-prova das amostras de Al, Al-Cu, e Al-Si submetidas ao ensaio de tração	48
Figura 3.8: Equipamentos utilizados no processo de anodização	49
Figura 3.9: Modelo do Circuito Equivalente do filme de óxido crescido sobre os substratos de Al, e das ligas Al-Cu e Al-Si, [KIM et al., 1999].	61
Figura 3.10: Diagrama de Bode apresentando a maneira de calcular Rp	62
Figura 3.11: Diagrama de Bode apresentando a maneira de calcular Rp	63
Figura 4.1: Imagem obtida em MEV com emissão de campo da camada porosa do filme feito por corrente contínua	69
Figura 4.2 Imagem obtida em MEV com emissão de campo da camada porosa do filme feito por corrente pulsada	69
Figura 4.3: Curvas de Bode - fase da Impedância Eletroquímica em solução de NaCl 3% das amostras de Al anodizadas	71
Figura 4.4: Curvas de Bode -módulo da Impedância Eletroquímica em solução de NaCl 3% das amostras de Al anodizadas	72
Figura 4.5: Curvas tensão x deformação nos corpos-de-prova de Al ensaiados a 0,01mm/segundo.	79

Figura 4.6: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente contínua) após ser submetido ao ensaio de tração.	80
Figura 4.7: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente pulsada) após ser submetido ao ensaio de tração.	80
Figura 4.8: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente contínua) após ser rompido no ensaio de tração	81
Figura 4.9: Micrografia ótica do corpo-de-prova do corpo-de-prova (anodizado por corrente pulsada) após ser rompido no ensaio de tração	81
Figura 4.10: Micrografia (MEV) da liga Al-Cu sem tratamento térmico	82
Figura 4.11: Micrografia (MEV) da liga Al-Cu tratada termicamente	83
Figura 4.12: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu (sem tratamento térmico) anodizada em corrente contínua (amostra AlCuCC2)	86
Figura 4.13: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu (sem tratamento térmico) anodizada em corrente pulsada (amostra AlCuCP1)	86
Figura 4.14: Micrografia ótica da seção transversal do filme anódico produzido por corrente contínua sobre a liga Al-Cu tratada termicamente (amostra AlCuCC8)	88
Figura 4.15: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu tratada termicamente e anodizada por corrente pulsada (amostra AlCuCP9)	88
Figura 4.16: Esquema apresentando a região analisada no filme de óxido por EDS	89
Figura 4.17: Esquema do deslocamento dos íons no crescimento do óxido de alumínio durante a anodização	91
Figura 4.18: Micrografia da região porosa do filme da amostra AlCuCC2 anodizada por corrente contínua	93
Figura 4.19: Micrografia da região porosa do filme da amostra AlCuCP1 anodizada por corrente pulsada	93
Figura 4.20: Imagem da região porosa do filme da amostra AlCuCC10 anodizada em corrente contínua	94
Figura 4.21: Imagem da região porosa do filme da amostra AlCuCP10 anodizada em corrente Pulsada	95

Figura 4.22: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlCuCC10 anodizada por corrente contínua	96
Figura 4.23: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlCuCP11 anodizada por corrente pulsada	97
Figura 4.24: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra anodizada por corrente contínua	98
Figura 4.25: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra anodizada por corrente pulsada	99
Figura 4.26: Circuito Equivalente do filme de óxido crescido na Liga de Al-Cu	99
Figura 4.27: Curvas Tensão x Deformação (da liga Al-Cu sem e com tratamento térmico) obtidas no ensaio de tração	107
Figura 4.28: Curvas Tensão x Deformação (da liga Al-Cu tratada termicamente e anodizada) obtidas no ensaio de tração	108
Figura 4.29: Imagem da topografia da superfície de fratura do corpo-de-prova da liga Al-Cu após ensaio de tração	109
Figura 4.30: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlCuCP12)	110
Figura 4.31: Imagem da Região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração (amostra AlCuCC11)	111
Figura 4.32: Sequência de rompimento do filme de óxido da amostra anodizada	112
Figura 4.33: Sequência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente contínua e imagens (do filme de óxido) obtidas em cada porcentagem de deformação	114
Figura 4.34: Sequência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente pulsada e imagens (do filme de óxido) obtidas em cada porcentagem de deformação	115
Figura 4.35: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCP14 (anodizada por corrente pulsada) submetida a 1% de deformação	116

Figura 4.36: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCP15 (anodizada por corrente pulsada) submetida a 2% de deformação	117
Figura 4.37: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCC13 (anodizada por corrente contínua) submetida a 1% de deformação	118
Figura 4.38: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCC14 (anodizada por corrente contínua) submetida a 2% de deformação	119
Figura 4.39: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si (sem tratamento térmico) anodizada em corrente pulsada (amostra AlSiCP2)	121
Figura 4.40: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si (sem tratamento térmico) anodizada por corrente pulsada (amostra AlSiCP3)	122
Figura 4.41: Esquema apresentando a região analisada do filme de óxido por EDS	125
Figura 4.42: Esquema do deslocamento dos íons no crescimento do óxido de alumínio durante a anodização	127
Figura 4.43: Micrografia da região porosa do filme anódico feito em corrente pulsada (amostra AlSiCP2)	129
Figura 4.44: Micrografia da região porosa do filme anódico feito em corrente contínua (amostra AlSiCC2)	129
Figura 4.45: Micrografia da região de poros do filme crescido por corrente pulsada (amostra AlSiCP4)	130
Figura 4.46: Micrografia da região de poros do filme crescido por corrente contínua (amostra AlSiCC4)	130
Figura 4.47: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlSiCP4 anodizada por corrente pulsada	132
Figura 4.48: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlSiCC4 anodizada por corrente contínua	133
Figura 4.49: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra AlSiCC4 anodizada por corrente contínua	135
Figura 4.50: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra AlSiCP4 anodizada por corrente pulsada	135

Figura 4.51: Curvas Tensão x Deformação obtidas a partir do ensaio de tração realizado nos corpos-de-prova da liga Al-Si	140
Figura 4.52: Curvas Tensão x Deformação obtidas a partir do ensaio de tração realizado nos corpos-de-prova da liga Al-Si anodizada	141
Figura 4.53: Imagem topográfica da superfície de fratura do corpo-de-prova da liga Al-Si após ensaio de tração e ruptura	142
Figura 4.54: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlSiCP7)	143
Figura 4.55: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração (amostra AlSiCC5)	143
Figura 4.56: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlSiCP7)	145
Figura 4.57: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração (amostra AlSiCC5)	146
Figura 4.58: Seqüência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente contínua e imagens do filme de óxido obtidas em cada porcentagem de deformação	148
Figura 4.59: Seqüência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente pulsada e imagens do filme de óxido obtidas em cada porcentagem de deformação	149
Figura 4.60: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCP8 anodizada sob corrente pulsada submetida a 1% de deformação no ensaio de tração	150
Figura 4.61: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCC7 Anodizada sob corrente contínua submetida a 1% de deformação no ensaio de tração	151
Figura 4.62: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCP9 Anodizada sob corrente pulsada submetida a 2% de deformação no ensaio de tração	152

Figura 4.63: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCC8
Anodizada sob corrente contínua submetida a 2% de deformação no ensaio
de tração

153

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Soluções utilizadas em Processo de Selagem de revestimentos anódicos	10
Tabela 2.2 - Processos e variáveis para produzir anodização dura, [STEVENSON, 1994]	12
Tabela 2.3 - Elementos de Circuitos eletrônicos básicos, [WOLYNEC, 2003]	28
Tabela 2.4 - Técnicas utilizadas na Análise Micro Estrutural por meio de SEM e TEM	36
Tabela 3.1 - Composição química do Al medida por fluorescência de raio-x	43
Tabela 3.2 - Composição química da liga Al-Cu obtida por fluorescência de raio-x	46
Tabela 3.3 - Composição química da liga Al-Si determinada por fluorescência de raio-x	47
Tabela 3.4 - Parâmetros de Anodização do Al em eletrólito 15% em volume de H ₂ SO ₄	53
Tabela 3.5 - Condições de Anodização do Al em solução 8,5% em volume de H ₂ SO ₄ para o ensaio de tração	53
Tabela 3.6 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (sem tratamento térmico) em eletrólito 10% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de ácido oxálico	54
Tabela 3.7 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (sem tratamento térmico) em banho 5% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	54
Tabela 3.8 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (tratada termicamente) em solução 5% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	55
Tabela 3.9 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (tratada termicamente) em eletrólito 10% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	55
Tabela 3.10 - Condições de Anodização da liga Al-Cu em eletrólito 10% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	55

Tabela 3.11 - Condições de Anodização das amostras de Al-Cu (utilizadas no ensaio tração) em eletrólito 10% em volume de H ₂ SO ₄ mais 3% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	56
Tabela 3.12 - Condições de anodização da liga Al-Si sem tratamento térmico	56
Tabela 3.13 - Condições de anodização da liga Al-Si tratada termicamente	57
Tabela 3.14 - Condições de anodização das amostras da liga Al-Si anodizadas (em eletrólito 8% em volume de H ₂ SO ₄ e 5% em massa de H ₂ C ₂ O ₄) e submetidas à EIE	57
Tabela 3.15 - Condições de Anodização dos corpos-de-prova de tração (da liga Al-Si) em eletrólito 8% em volume de H ₂ SO ₄ e 5% em massa de H ₂ C ₂ O ₄	57
Tabela 4.1 - Condições de Anodização do Al em solução 15% em volume de H ₂ SO ₄ e espessura da camada do óxido produzido	67
Tabela 4.2 - Valores de tamanho de poro da região da camada porosa do filme de óxido	70
Tabela 4.3 - Valores das Capacitâncias da camada porosa do filme de óxido e condições de processamento do filme	72
Tabela 4.4 - Valores das Resistências da camada porosa do filme de óxido e condições de processamento do filme	73
Tabela 4.5 - Valores das Capacitâncias da camada barreira do filme de óxido e condições de processamento do filme	73
Tabela 4.6 - Valores de Dureza Vickers do filme de óxido crescido anódicamente sobre Al e condições de anodização	76
Tabela 4.7 - Condições de Anodização dos corpos-de-prova de Al	78
Tabela 4.8 - Valores das propriedades mecânicas dos corpos-de-prova de Al submetidos ao ensaio de tração	78
Tabela 4.9 - Espessura e Condições de Anodização da Liga Al-Cu sem tratamento Térmico	84
Tabela 4.10 - Condições de anodização e Espessura da Liga Al-Cu com tratamento Térmico	87
Tabela 4.11 - Espessura e condições de anodização das amostras analisadas por EDS	89

Tabela 4.12 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente pulsada) analisado por EDS	90
Tabela 4.13 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente contínua) analisado por EDS	90
Tabela 4.14 - Valores da largura do poro do filme crescido sobre a liga Al-Cu (sem e com tratamento térmico)	92
Tabela 4.15 - Condições de anodização e espessura das amostras de Al-Cu anodizadas (por corrente contínua e pulsada) analisadas por EIE	95
Tabela 4.16 - Valores dos elementos de fase constante associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Cu) determinados pelo programa Boukamp	100
Tabela 4.17 - Valores dos elementos de fase constante associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Cu) determinados pelo programa Boukamp	100
Tabela 4.18 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu e valores de dureza Vickers do óxido de alumínio do substrato de Al –Cu	102
Tabela 4.19 - Condições de anodização e espessura das amostras cuja nanodureza foi determinada	103
Tabela 4.20 - Valores de Nanodureza , em 3 regiões, do óxido de alumínio crescido em corrente contínua e pulsada	104
Tabela 4.21 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova de tração (da liga Al-Cu tratada termicamente) anodizados por corrente contínua e pulsada	105
Tabela 4.22 - Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova da liga Al-Cu obtidas no ensaio de tração	106
Tabela 4.23 - Valores do tamanho médio das regiões do filme de óxido que foram trincadas no ensaio de tração	111
Tabela 4.24 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova de tração (anodizados por corrente contínua e pulsada) analisados para a determinação da deformação crítica	113

Tabela 4.25 - Condições de anodização da liga Al-Si, rendimento médio do processo e espessura do filme de óxido	123
Tabela 4.26 - Condições de anodização da liga Al-Si tratada termicamente, rendimento do processo e espessura do filme de óxido	124
Tabela 4.27 - Condições de anodização e espessura das amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura por EDS	125
Tabela 4.28 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente pulsada) analisado por EDS	126
Tabela 4.29 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente contínua) analisado por EDS	126
Tabela 4.30 - Condições de anodização e Valores da largura dos poros dos filmes de óxido	128
Tabela 4.31 - Condições de anodização e espessura das amostras (da liga Al-Si) anodizadas submetidas à análise de EIE	131
Tabela 4.32 - Valores dos elementos do circuito equivalente associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Si) determinados pelo programa Boukamp	134
Tabela 4.33 - Condições de anodização e Espessura do filme anódico (crescido sobre a Liga Al-Si) usados para as medidas de microdureza Knoop	137
Tabela 4.34 - Condições de anodização e Valores de microdureza Knoop e Vickers do filme anódico crescido sobre a Liga Al-Si	137
Tabela 4.35 - Condições de anodização e espessura dos corpos-de-prova de tração da liga Al-Si	138
Tabela 4.36 - Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova da liga Al-Si determinadas a partir do ensaio de tração	138
Tabela 4.37 - Tamanho médio das regiões do filme de óxido após o trincamento do filme no ensaio de tração	144
Tabela 4.38 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova (da liga Al-Si) submetidos à determinação da deformação crítica	147

Tabela 4.39 - Valores dos elementos do circuito equivalente associados à camada porosa e barreira para os filmes crescidos sobre Al, sobre a liga Al-Cu, e sobre a liga Al-Si	154
Tabela 4.40 - Valores da espessura da camada barreira (do filme de óxido sobre o Al e sobre as ligas de Al-Cu e Al-Si) calculada a partir dos valores de C_b e n	156
Tabela 4.41 - Valores da espessura da camada porosa (do filme de óxido sobre o Al e a liga Al-Cu) calculada a partir dos dados de EIE	157
Tabela 4.42 - Valores da Constante dielétrica do filme poroso (crescido sobre o Al e sobre a liga Al-Cu) calculada a partir dos dados de EIE	158
Tabela 4.43 - Tamanho médio de poro dos filmes de óxido crescidos no substrato de Al e nas ligas de Al-Cu e Al-Si	159

Nomenclatura

Letras Latinas

T - temperatura	[°C]
DDP – Tensão	[V]
I – densidade de corrente	[A/dm ²]
E – espessura	[μm]
CT – ciclo de trabalho	[%]
P - Carga do ensaio	[N]
d - diagonal média total	[mm]
C - comprimento da amostra	[mm]
L - largura da amostra	[mm]
W - largura interna da amostra	[mm]
e - espessura da amostra	[mm]
F – Freqüência	[Hz]
t - Tempo real anodização	[minutos]
Z – impedância	[Ω]
F – Fase	[°]
R - Rendimento	[μm/min]
T1 - Tamanho do poro	[nm]
Cp – Capacitância da camada porosa	[F]
Rp – Resistência da camada porosa	[Ω]
Cb - Capacitância da camada barreira	[F]

Rb - Resistência da camada barreira	[Ω]
D1 – Dureza Vickers	[HV]
D2 – Dureza Knoop	[HK]
d1 – deformação	[%]
L - limite de resistência à tração	[MPa]
L1 - limite de escoamento à 0.2%	[MPa]
M - Módulo Young	[GPa]
\bar{X} - média de tamanho de poro	[nm]
s - desvio padrão	[nm]
Qp - Capacitância da camada porosa	[F]
Qb- Capacitância da camada barreira	[F]
R – resistência	[Ω]
Q - Elemento de Fase Constante	[F]
n – expoente do Elemento de Fase Constante	
Chi ² – precisão do ajuste da curva ajustada à experimental	
P – Profundidade	[nm]
C – Carga	[μ N]
D – Nanodureza	[GPa]

.....

Letras Gregas

θ - Fase CuAl₂

ε^* - deformação crítica antes da fratura

.....

Abreviações

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

AIPH - American Institute of Physics Handbook

CC – Corrente contínua

CP – Corrente pulsada

TT – Tratamento térmico

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X

.....

Siglas

DEMA - Departamento de Engenharia de Materiais

LME – Laboratório de Microscopia Eletrônica

.....

Capítulo 1

Introdução

A importância do processo de anodização, de um modo geral, é decorrente das próprias características físico-químicas dos revestimentos produzidos. O revestimento anódico proporciona tanto uma proteção contra a corrosão, como pode ser também, a base para a melhoria de um outro processo, [YOUNG, 1961]. O alumínio pode ser anodizado antes de ser submetido ao processo de pintura para que ocorra maior aderência da tinta, [STEVENSON, 1994]. No mercado nacional trabalha-se também com anodização colorida, proporcionando cores que vão da cor do material base até o preto, passando por champanhe e diversos tons de bronze.

A anodização do alumínio é um dos melhores métodos de preparação de um revestimento protetor sobre o mesmo. Decorrente das inúmeras aplicações decorativas, de proteção e para engenharia, cada vez mais novas patentes e trabalhos de divulgação científica têm aparecido na literatura.

A demanda do alumínio anodizado tem aumentado, principalmente pelo seu crescente emprego, desde produtos domésticos até em aplicações espaciais, [THOMPSON et al., 1999]. Várias técnicas também foram desenvolvidas para preparar um filme óxido sobre o alumínio, cujo produto final pudesse ser empregado em vários segmentos.

O revestimento anódico por ser fortemente aderente ao substrato é uma superfície adequada para receber vários processos de pinturas. Materiais a base de alumínio, que recebem uma pintura para poderem ser utilizados em ambientes fortemente corrosivos, devem sofrer uma anodização prévia. Em virtude da porosidade do filme anódico, o alumínio pode também ser anodizado antes de receber um outro processo de revestimento, como por exemplo a eletrodeposição.

O principal objetivo da anodização é a proteção do material em relação aos agentes externos, protegendo-o contra a corrosão, a abrasão e o intemperismo. Outra intenção da anodização é o de eliminar possíveis irregularidades oriundas de processos anteriores, tais como, a laminação, usinagem, estapagem, e extrusão de forma que o processo de anodização proporcione ao material melhor aspecto superficial e com boa qualidade.

No mercado nacional a anodização é usualmente feita usando-se corrente contínua, contudo quando utiliza-se este tipo de corrente a anodização torna-se difícil podendo ocorrer a queima do filme, ou a formação de uma camada de óxido não uniforme, principalmente no caso de ligas de Al.

Na literatura encontram-se os melhores resultados na anodização em processos realizados com temperatura da solução em 0°C. Entretanto este tipo de processo consome muita energia, pois a anodização é um processo exotérmico.

A literatura recente publicou trabalhos de anodização em ligas de Al por corrente contínua com temperatura da solução eletrolítica em 20°C e obtendo como resultado uma espessura de filme que ficava na ordem de nanômetros.

Este trabalho tem por objetivo estudar um processo de anodização para ligas Al-Cu e Al-Si em que utiliza-se a corrente pulsada em temperatura próxima à ambiente. A escolha das ligas Al-Cu e Al-Si deveu-se à sua grande utilização na indústria automobilística e aeronáutica, uma vez que são muito requisitadas no mercado nacional e internacional. A anodização por corrente pulsada proporciona o crescimento de um filme de óxido uniforme ao longo do substrato, e de

maior espessura, [KANAGARAJ et al., 2001], [KANAGARAJ, VINCENT, NARASIMHAN, 1989], [YOKOYAMA et al., 1982].

As principais aplicações da liga Al-Cu são em estruturas arquitetônicas, máquinas, rodas de caminhão, e outras aplicações estruturais, [PAEZ et al, 2000]. As ligas Al-Si são aplicadas em estruturas de aeronaves e motores, ou em outros materiais onde é necessário uma alta resistência, [FRATILA-APACHITEI, DUSZCZYK, KATGERMAN, 2002].

A anodização é principalmente aplicada na construção civil, na indústria automobilística, na aeronáutica, para artigos domésticos, material hospitalar, bem como em equipamentos laboratoriais. Como exemplos tem-se as janelas, portas, fachadas, móveis, divisórias, forros, boxes para banheiros, corrimãos, molduras, frisos, painéis, pistão de automóvel, e esquadrias.

Os pistões de automóvel (Figura 1.1) feitos da liga Al-Si são projetados para atingir a menor massa oscilante, e minimizar o consumo de óleo, reduzindo ruído e vibração, proporcionando a máxima resistência ao desgaste.

O processo de anodização dura feito no topo do pistão ou no 1º canaleta é outro tipo de tratamento superficial que possui as funções de prevenção de trincas. Atua também contra o desgaste, quando aplicado no 1º canaleta e zonas de fogo.



Figura 1.1: Pistões de automóvel

A utilização de esquadrias anodizadas no mercado nacional está bem difundida, tendo em vista o desenvolvimento de novos materiais, associada à sua função protetora e à sua aparência estética.

O objetivo deste trabalho foi estudar e buscar as condições adequadas para a anodização, por corrente pulsada, das ligas Al-Cu e Al-Si, trabalhando-se com temperaturas próximas à temperatura ambiente.

A metodologia utilizada na preparação das amostras foi fixar a temperatura da solução próxima à ambiente e variar os parâmetros de processo com corrente pulsada. No desenvolvimento da anodização das ligas de Al a determinação das melhores condições de processo é significativa, uma vez que a formação do filme anódico, neste caso, é dificultada devido aos elementos de liga contidos na matriz de Al. O emprego do tratamento térmico como etapa de preparação para a subsequente anodização das ligas foi avaliado com o objetivo de obter uma camada anódica de melhor qualidade.

A caracterização dos filmes foi feita para avaliar suas propriedades mecânicas e estruturais. A estrutura e morfologia do filme foram pesquisadas usando imagens obtidas por microscopia de varredura de emissão de campo e os dados de espectroscopia de impedância eletroquímica. As propriedades mecânicas da camada anódica foram analisadas com base nas medidas de dureza e nos ensaios de tração.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Anodização do Alumínio

Stevenson define a anodização como a transformação da superfície do alumínio e suas ligas em óxido de alumínio. O processo deriva do fato de que o alumínio a ser revestido torna-se o anodo em uma célula eletrolítica. A anodização não está somente associada ao alumínio; processos similares são usados para outros metais base, incluindo magnésio, titânio, e zinco, [STEVENSON, 1994].

No caso do alumínio o processo de anodização promove a formação de duas subcamadas: a camada barreira e a camada porosa. A camada barreira forma-se adjacente ao substrato, e em seguida inicia o crescimento da camada porosa. A espessura da camada barreira depende da tensão aplicada no processo de anodização, e varia de 10 a 40 nm, [THOMPSON et al., 1999]. A espessura da camada porosa depende da tensão utilizada no crescimento da camada anódica, e da agressividade do eletrólito.

A anodização do alumínio pode ser realizada com uma grande variedade de eletrólitos, empregando-se várias condições de operações, incluindo concentração e composição do eletrólito, presença de algum aditivo, temperatura, tensão, e corrente, [STEVENSON, 1994], [KUMAR et al., 1999], [PAEZ et al., 1997], [ABBOTT, 1994], [FELHOSI et al., 1998], [CHIU, CHANG, 1995], [HUNTER, FOWLE, 1954], [SYKES et al., 1997], [CROSSLAND et al., 1999 (A)], [PATERMARAKIS, MOUSSOUTZANIS, 1995], [RANDALL, BERNARD,

WILKINSON, 1965], [ALBELLA, MONTERO, DUART, 1985], [ALWITT, 1987], [CROSSLAND et al., 1999], [FARNAN et al., 1989], [HABAZAKI et al., 1997(A)], [HABAZAKI et al., 1997(B)], [HABAZAKI et al., 2000], [KOBAYASHI, NIIOKA, 1990], [KONNO, UTAKA, FURUICHI, 1996], [SOUZA, 2002], [THOMPSON et al., 1999(A)], [TZOU, SHIH, 1988], [UCHI, KANNO, ALWITT, 2001], [HAO, CHENG, 2000], [LOPEZ et al., 2000], [FURNEAUX, THOMPSON, WOOD, 1978], [ZUO, ZHAO, ZHAO, 2003].

Algumas razões para a anodização são, [STEVENSON, 1994]:

- Aumento da resistência à corrosão – os revestimentos anódicos de óxido de alumínio selados são resistentes à corrosão atmosférica e à água salgada, [KONNO et al., 1996], [TZOU, SHIH, 1988], [VERECKEN, 1996]. O revestimento anódico protege o metal subjacente atuando como uma barreira aos agentes corrosivos. Para conseguir uma excelente resistência à corrosão, o filme amorfo de óxido de alumínio produzido pela anodização é impermeabilizado pelo tratamento em água quente levemente acidificada, em uma solução quente de dicromato, ou em uma solução de acetato de níquel
- Melhora na aparência decorativa – em determinadas condições os revestimentos anódicos são lustrosos e têm uma boa resistência à abrasão. Estes revestimentos são utilizados no tratamento final do material quando a aparência natural do alumínio é desejada. O grau de brilho do revestimento anódico depende da condição do metal base antes de anodização. Grande parte do alumínio anodizado é usado na construção civil.
- Aumento da resistência à abrasão – o processo de anodização dura produz revestimentos de 25 μ m a espessuras maiores que 100 μ m. Independente da dureza do óxido de alumínio, estes revestimentos têm espessura suficiente para o uso em aplicações envolvendo rotações, onde a resistência à abrasão é necessária.
- Aumento da adesão à pintura – Os materiais a base de alumínio passam por um processo de pintura quando usados em condições severas de corrosão. Estes materiais são anodizados antes de pintados, o que oferece uma superfície mais ativa para a fixação da tinta.

- Produção de cores decorativas - As cores dos revestimentos anódicos são produzidas por diferentes métodos. As tinturas orgânicas podem ser absorvidas pelos poros do revestimento para fornecer a cor de interesse. Certos pigmentos minerais podem ser precipitados dentro dos poros, com uma variação limitada de cores. A coloração orgânica não resiste à luz solar, assim para utilização na construção civil é necessária a utilização de sais inorgânicos. O colorimento eletrolítico envolve o processo convencional de anodização seguido pela eletrodeposição de pigmentos metálicos nos poros do revestimento, para conseguir uma coloração arquitetônica adequada. A anodização colorida depende da composição da liga de Al utilizada, que permita uma variação de cor adequada à aplicação arquitetônica, [ABBOTT, 1994].
- Permite a subsequente eletrodeposição - A porosidade de certos filmes anódicos intensifica a eletrodeposição. Usualmente um banho de ácido fosfórico é usado para a anodização anterior à eletrodeposição.
- Isolante elétrico: o óxido de alumínio é um dielétrico. A tensão de ruptura do filme anódico varia de poucos a muitos volts, dependendo da liga de Al, natureza e espessura do filme. O grau de selagem também afeta as propriedades de isolamento.

As duas principais soluções eletrolíticas são: (1) solução crômica, com o ácido crômico como agente ativo, (2) solução com sulfúrico, com o ácido sulfúrico como agente ativo, [STEVENSON, 1994].

A espessura média que se obtém na anodização, com exceção da anodização dura está no intervalo de 5 a 18 μm , [STEVENSON, 1994].

As principais diferenças entre os processos de anodização dura e o que utiliza o ácido sulfúrico são a temperatura e a densidade de corrente. Na anodização dura a temperatura varia de 0 a 10°C, e a densidade de corrente entre 2 e 3,6 A/dm². Os revestimentos obtidos com o processo de anodização dura são consideravelmente mais espessos para um mesmo tempo de duração da anodização.

As condições experimentais do processo (concentração do ácido, adição ou não de aditivos, temperatura e densidade de corrente) devem ser criteriosamente mantidas, pois estão diretamente ligadas com a qualidade do revestimento, [KELLER, HUNTER, ROBINSON, 1953], [PAEZ et al., 1997], [SHARMA et al., 1998]. Temperaturas elevadas favorecem a formação de camadas anódicas externas moles e porosas. Quando estas mudanças ocorrem no processo, a resistência ao desgaste do revestimento sofre uma redução significativa, chegando a limitar o aumento da sua espessura. Também, quando as temperaturas de trabalho são excessivamente elevadas, ocorre a dissolução do revestimento e/ou queima, danificando seriamente o produto final e sem poder sofrer um reparo. A anodização é um processo exotérmico, onde é necessário a refrigeração da solução eletrolítica para manter a temperatura constante.

A tensão requerida para os três principais processos de anodização estão no intervalo de 24 até 100 V, com densidades de corrente entre 0,1 e 3,6 Adm⁻², [STEVENSON, 1994].

Para a anodização dura é necessária a utilização de uma potência mais elevada, decorrente das características do filme. Estes processos são viabilizados com corrente contínua, sendo que na anodização dura também deve ser empregada a superimposição de corrente alternada ou corrente pulsada.

2.2 Selagem de óxido de alumínio

Selagem é um processo que consiste no fechamento dos poros pela hidratação do óxido de alumínio, através da imersão do alumínio anodizado em água quente. Gonzalez anodizou suas amostras de alumínio puro 99,5%, e em seguida realizou a selagem das mesmas, [GONZALEZ et al., 1999].

A selagem de um revestimento anódico é um processo no qual pela absorção, reação química ou outro mecanismo aumenta a resistência a corrosão de um filme anódico, melhora a durabilidade das cores produzidas na anodização colorida, ou concede outras propriedades desejadas, [COTELL, SPRAGUE, SMIDT, 1994].

A resistência a corrosão do alumínio anodizado depende da eficiência da operação de selagem. A selagem será eficiente se o revestimento anódico for contínuo, plano, aderente, e de aparência uniforme, [STEVENSON, 1994].

Quando a selagem é feita em água fervente deionizada por 15 ou 30 minutos ocorre uma conversão parcial do alumínio anodizado para um mono hidróxido de alumínio, conhecido como Boemita, [STEVENSON, 1994].

A selagem dupla é freqüentemente utilizada. Este processo envolve um curto tempo de imersão em solução de acetato de níquel quente 0,5 g/L seguida pela imersão em solução de dicromato quente. As vantagens da selagem dupla são que menos manchas são formadas, e há uma melhora na resistência a corrosão nos testes acelerados (isto é, o teste CASS, e o ASTM B 368), [STEVENSON, 1994].

Uma solução específica de selagem pode conter 5 a 10 % em peso de dicromato de potássio e hidróxido de sódio suficiente para manter um pH de 5 a 6. Esta solução é preparada adicionando-se dicromato de potássio ao tanque agitando-o até dissolvê-lo completamente. Coloca-se água no tanque para aquecê-lo à temperatura de operação, e ajusta-se o pH acrescentando hidróxido de sódio (que fornece uma cor amarela ao banho). A selagem do dicromato concede ao revestimento uma coloração amarela. A selagem é realizada a 100°C de 10 a 15 minutos. Após a selagem, a amostra é seca a uma temperatura menor que 105°C, [STEVENSON, 1994].

Esta operação de selagem é mantida pelo controle de pH e temperatura. Descarta-se a solução quando forma-se sedimentos em excesso no tanque ou quando a superfície do material é contaminada com material estranho. A selagem pode ser aplicada quando tem-se interesse em aumentar a resistência elétrica do material. Contudo, a selagem pode reduzir a resistência a abrasão em 30%. Outros processos de selagem são mostrados na Tabela 2.1, a seguir, [STEVENSON, 1994].

Tabela 2.1 – Soluções utilizadas em Processo de Selagem de revestimentos anódicos

Processo	Banho	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	Aparência	Observação
Níquel-Cobalto	0,5 kg acetato de níquel 0,1 kg acetato de cobalto 0,8 kg ácido bórico 100L água	98-100	15-30	Incolor	Oferece boa resistência à corrosão
Dicromato	5 % em peso de dicromato de sódio, 80% em peso de água	98-100	30	Amarelo	Não pode ser usado para decoração

Lópes constatou que a capacidade de absorção dos materiais anodizados torna-os propensos à contaminação e à corrosão em meios agressivos. Desta maneira, para evitar estes inconvenientes tem-se utilizado a selagem dos poros. Industrialmente, a selagem dos materiais anodizados tem sido realizada pela imersão em água de-ionizada a 100°C conhecido como “selagem hidrotérmica” (HTS), [LÓPEZ et al., 1998].

2.3 Anodização Dura

O emprego das ligas de alumínio é restrito devido à sua baixa dureza e à sua insatisfatória resistência ao desgaste. Em relação ao substrato, os filmes anodizados duros são mais espessos, aderentes, mais resistentes à corrosão, e à abrasão e apresentam a dureza mais elevada. A anodização dura é geralmente utilizada no tratamento das ligas de alumínio que contêm menos que 5% de cobre e menos que 7% de silício, [STEVENSON, 1994].

As ligas de alumínio podem, através da anodização dura, atingir espessuras entre 50 e 700 µm a partir de uma ampla variedade de eletrólitos, desde que, os efeitos das variáveis do processo sejam cuidadosamente selecionados, [STEVENSON, 1994], [NARASIMHAN, VINCENT,

KANAGARAJ, 1989]. Estes valores são bem mais significativos em relação aos que são encontrados na anodização convencional, para um mesmo tempo de duração do processo.

Valores obtidos da massa do revestimento para algumas ligas, em função do tempo de duração do processo de anodização estão comparados na Figura 2.1 para os dois processos. As condições experimentais empregadas nos dois processos são:

- Anodização dura: 12% H₂SO₄ + 1% H₂C₂O₄, T=10°C, $i=3,6 \text{ Adm}^{-2}$
- Anodização convencional: 1% H₂SO₄ T=20°C, $i=1,2 \text{ Adm}^{-2}$, [STEVENSON, 1994].

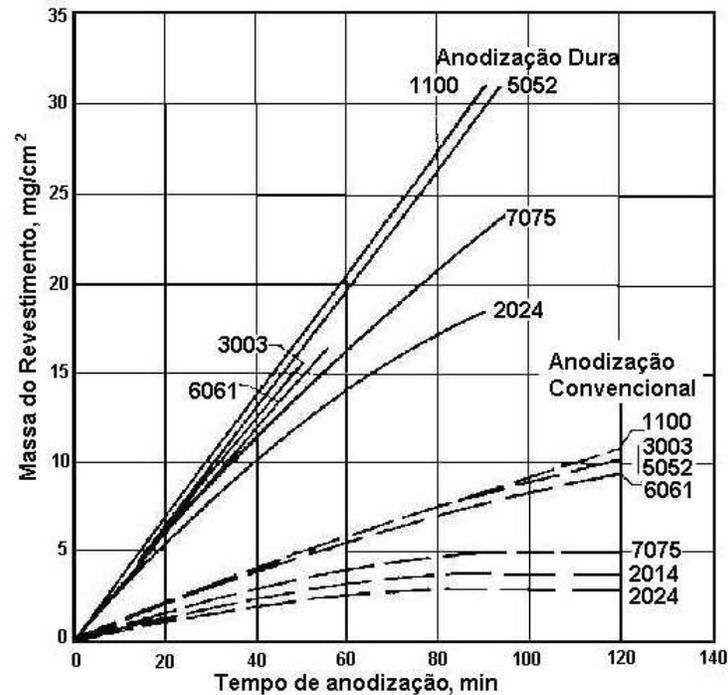


Figura 2.1: Influência do intervalo de duração da anodização convencional e dura sobre a massa dos revestimentos anódicos, [STEVENSON, 1994].

Na Tabela 2.2 estão listados alguns processos comerciais para a preparação da anodização dura, onde os parâmetros espessura e propriedades em função da duração dos processos são particularmente especiais, [STEVENSON, 1994].

Tabela 2.2 - Processos e variáveis para produzir anodização dura, [STEVENSON, 1994].

Processo	Temperatura	Duração	Tensão	Densidade de Corrente	Espessura	Aparência e Propriedades
	(°C)	(min)	(V)	(A/dm ²)	(µm)	
Martin Hard Coat	-4 a 0	45	20 - 75	2,7	50	cinza, muito duro e resistente ao desgaste
Aluminite 225 e 226	10	20, 40	10 - 75	2,8	25 - 50	cinza, muito duro e resistente ao desgaste
Alcanodox	2 - 20	(a)	(a)	(a)	20 - 35	dourado e bronze
Hardas	4	(a)	60 dc e ac	2,0		amarelo até marron
Sanford	0 - 15	(a)	15-150 dc	1,2 - 1,5		cinza claro/escuro e bronze
Kalcolor	18 - 24			1,5 - 4,0	15 - 35	amarelo/marron até preto
Lasser	1 - 7	20	50 - 500		700	sem cor,duro, rígido

(a)informação não disponível

2.4 Anodização por Corrente Pulsada

A técnica de corrente pulsada tem por base a relação tempo “on” (t_{on}) e tempo “off” (t_{off}). O tempo “on” ocorre quando a corrente está ligada gerando o pulso de corrente; no tempo “off” a corrente do retificador está desligada fazendo com que o pulso de corrente vá a zero, conforme apresentado na Figura 2.2 a seguir. Neste processo, define-se o ciclo de trabalho (CT) como a razão

$$CT = (t_{on} / t_{on} + t_{off}) \quad \text{equação (2.1)}$$

e a corrente média

$$i_m = i_{pico} * CT \quad \text{equação (2.2)}$$

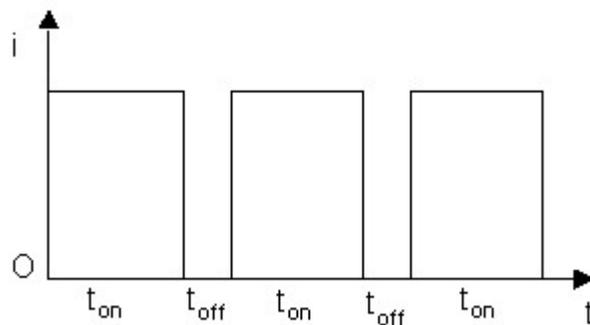


Figura 2.2: Variação da corrente com o tempo no processo por corrente pulsada

O emprego de retificadores que operam com pulso de corrente no processo de anodização permite que se eleve a taxa de formação do filme de óxido, pois é possível aplicar valores de densidade de corrente mais elevados sem que haja o perigo de queima ou outros efeitos negativos ao revestimento, [NARASIMHAN, VINCENT, KANAGARAJ, 1989].

Algumas das vantagens da anodização de ligas de alumínio realizada com retificadores de corrente pulsada, em relação aos retificadores que operam só com corrente contínua, são: economia de reagentes; baixo impacto ambiental; espessuras dentro do intervalo de 50 a 700 μm , [NARASIMHAN, VINCENT, KANAGARAJ, 1989], [STEVENSON, 1994]; filme anódico com

boa aderência ao substrato; maior resistência à corrosão e à abrasão, pois a camada é mais uniforme e menos porosa; economia do tempo de processo de 20 a 25%, [COLOMBINI, MADEYA, 1993], [COLOMBINI, 1989], [COLOMBINI, 1990]; possibilidade da anodização de ligas de alumínio com elevado teor de Si; obtenção de filmes de óxido coloridos uniformemente; facilidade de anodizar peças com geometria complexa; possibilidade de trabalhar com peças de grande porte.

A técnica da anodização por corrente pulsada em ligas de alumínio permite obter camadas de óxido de melhor qualidade, comparativamente às camadas produzidas no processo de anodização por corrente contínua, [SHIH, TZOU, 2000]. A razão entre o peso do filme de óxido e o alumínio dissolvido revela que a eficiência do processo de anodização por corrente pulsada é maior que o processo convencional por corrente contínua. Um alto valor de resistência elétrica do filme de óxido pode ser obtido pela técnica de corrente pulsada, [KANAGARAJ, VINCENT, NARASIMHAN, 1989].

A corrente pulsada sobreposta à corrente contínua fixa implica numa melhor qualidade do filme de óxido em termos de dureza, espessura e peso do revestimento quando comparado com a anodização convencional por corrente contínua em ácido sulfúrico, [NARASIMHAN, VINCENT, KANAGARAJ, 1989].

A relação $t_{on}=T/4$ (T =período) produziu como resultado um filme de óxido com alta dureza e espessura.

Onde

$$T = t_{on} + t_{off} \quad \text{equação (2.3)}$$

Este fato ocorre devido ao longo tempo do pulso em “off” e ao curto tempo do pulso em “on” facilitar a aplicação de alta corrente na anodização por uma curta duração, e permite que o calor gerado na interface óxido/solução dissipe na solução durante o longo tempo “off”. Por outro lado, a produção de calor conduz à formação de um filme poroso, que sob circunstâncias extremas leva à queima e dissolução do filme de óxido, [NARASIMHAN, VINCENT, KANAGARAJ, 1989].

A corrente pulsada sobreposta é utilizada para fazer com que a corrente pulsada não vá até zero. A corrente pulsada sobreposta à corrente base mostra um filme de óxido sem defeitos quando comparado ao filme produzido por corrente pulsada com corrente de pico variando de zero a 720 A/m^2 , [NARASIMHAN, VINCENT, KANAGARAJ, 1989].

Sabe-se que a corrente de trabalho total não pode ser inicialmente aplicada, portanto, é necessário um aumento gradual da mesma. Contudo, quando utiliza-se retificadores pulsados este aumento pode ser mais rápido, permitindo uma economia de tempo e um aumento de produtividade, [COLOMBINI, 1990].

Os filmes anódicos de óxido de alumínio para uso industrial necessitam de boa flexibilidade, dureza, resistência à corrosão e à abrasão. Algumas vezes os revestimentos também devem funcionar como bons isolantes a alta tensão. Para obter estes itens, um filme espesso e compacto deve ser formado. A uma baixa temperatura de anodização e alta densidade de corrente o processo pode fornecer um filme duro e compacto, mas, devido à queima do óxido a formação de um revestimento espesso fica difícil de ser conseguida. A queima pode ser evitada usando-se temperatura e densidade de corrente relativamente baixas, contudo, estas condições tendem a causar porosidade e impedir a formação de um filme compacto e espesso, [YOKOYAMA, 1982].

Yokoyama aplicou a técnica de anodização pulsada e verificou a formação de um filme de óxido espesso e compacto sob o alumínio aplicando-se uma alta densidade de corrente à temperatura ambiente, [YOKOYAMA, 1982].

Yokoyama relata que através do pulso de potencial durante a anodização os filmes de óxido podem ser melhorados. Pulsando-se de uma alta a baixa tensão (isto é, de 22 a 15 V) a resistência à corrosão e à abrasão do material aumenta consideravelmente, melhora a uniformidade da camada e reduz o tempo total necessário para produzir uma dada espessura, [KOMISAROV, THOLEN, 1992]. Utilizando-se a anodização por corrente pulsada os revestimentos podem ficar mais espessos com menor energia gasta para o resfriamento da solução, [YOKOYAMA, 1982].

Kanagaraj investigou o efeito da densidade de corrente e ciclo de trabalho na anodização por corrente pulsada em alumínio (1100) utilizando ácido oxálico. Kanagaraj constatou que a camada de óxido formou-se em função da densidade de corrente. Pelos resultados a taxa de formação do filme de óxido aumentou gradualmente com a elevação da densidade de corrente, fazendo com que a taxa de dissolução do filme fosse menor, [KANAGARAJ et al., 2001].

Avaliando também o efeito do ciclo de trabalho, Kanagaraj observou que as propriedades como dureza e espessura do filme aumentaram de acordo com a elevação do ciclo de trabalho. Quando eleva-se o valor do ciclo de trabalho, toda corrente que passa pela amostra durante o tempo “on” também aumenta. Assim, a densidade de corrente é influenciada pela longa duração do ciclo de trabalho. Kanagaraj encontrou os valores máximos de espessura e dureza com o ciclo de trabalho de 80%. Com ciclo de trabalho acima de 80% as propriedades do filme pioram. Este fato ocorre porque acima de 80% não há influência do efeito de pulso, e o processo ocorre como corrente direta. Devido ao curto intervalo do tempo “off”, o efeito de alívio de deposição e recobrimento quase não existe.

A anodização por corrente contínua produz um filme óxido irregular, que causa a concentração de corrente em certas regiões da amostra produzindo saliências no filme, conduzindo a um superaquecimento e à conseqüente queima da camada de óxido. Contudo, na anodização por corrente pulsada, as pequenas concentrações de corrente produzem uma superfície mais uniforme, evitando danos ao filme durante o estágio de recobrimento, [KANAGARAJ et al., 2001].

2.5 Anodização em ligas de alumínio

Em determinadas aplicações, o alumínio anodizado pode ser obtido mantendo-se a temperatura baixa e a densidade de corrente elevada. Entretanto, se a liga a ser anodizada contiver altos teores de Cu e Si, algumas características especiais do filme de óxido não podem ser obtidas quando são utilizadas fontes de energia comuns de corrente contínua, [KANAGARAJ, VINCENT, NARASIMHAN, 1989].

Habazaki analisou os efeitos dos elementos de liga na anodização do alumínio verificando a oxidação dos elementos de liga na interface filme/liga durante a formação da camada tipo barreira. O enriquecimento desta camada gera uma espessura em torno de 1 a 5 nm, e é relativamente comum em ligas de alumínio. O enriquecimento abaixo do filme é uma consequência direta da formação do filme anódico na liga. A influência da composição da liga no enriquecimento do elemento de liga é altamente correlacionado com a energia de Gibbs, [HABAZAKI et al., JAN 1997].

Thompson e outros pesquisadores analisaram a influência dos elementos de liga na anodização de ligas binárias. A oxidação dos agrupamentos de elementos de liga cria uma região pequena no filme imediatamente acima da interface filme/liga, sendo significativamente enriquecida com os elementos de liga. Entre estas regiões, o filme é provavelmente composto de alumina pura. A pouca variação na composição do filme associada com a heterogeneidade da camada da liga enriquecida é diminuída com o aumento da distância da interface filme/liga. Este fato ocorre pelo fato do transporte iônico no filme amorfo ser reduzido pela mistura iônica e pela diferença de composição da região, [THOMPSON et al., 1999].

É também possível que sob condições dinâmicas de crescimento do filme, o enriquecimento da camada de liga possa ocorrer em uma região de altas concentrações de lacunas. Os agrupamentos de elementos de liga provavelmente têm um papel chave na geração de oxigênio, onde podem se fixar ou seguir na oxidação dos agrupamentos e na formação de regiões de óxido semiconductor na interface filme/liga. Para alguns sistemas há evidência de que a geração de oxigênio está ligada com a oxidação dos agrupamentos de elementos de liga. Este fato ocorre pelo fato da desprezível geração de oxigênio ocorrer no período inicial de acumulação de elemento de liga durante a formação de um filme de alumina relativamente puro, [HABAZAKI, 1996b] in [THOMPSON et al., 1999].

Em outros casos, a geração de oxigênio ocorre depois da oxidação inicial do elemento de liga, [LIU et al., 2003]. Para a liga Al-Au, ocorre a produção de oxigênio nas partículas de Au na camada de liga adjacente ao filme anódico em formação, [HABAZAKI, 1997B] in [THOMPSON

et al., 1999]. Assim, as condições críticas de geração de oxigênio podem ser diferentes para diferentes ligas, [THOMPSON et al., 1999].

2.6 Influência dos elementos de Liga na Anodização

A seguir será descrita uma análise da formação do filme de óxido nas ligas de alumínio.

Paez analisou a influência do cobre na formação do filme anódico de uma liga Al-Cu 3,5%. O crescimento do filme ocorria com a saída de íons de Al^{+3} e Cu^{+2} da interface filme/eletrólito e a entrada de íons de O^{-2} na interface filme/liga, e seguida pela dissolução dos poros pelo ataque ácido. Junto à oxidação do cobre está associada a formação de oxigênio conduzindo à formação de bolhas. O processo de dissolução do filme está associado ao aumento de porosidade e redução da eficiência do filme, comparando com o processo de anodização de uma amostra de alumínio com alto teor de pureza, [PAEZ et al., 2000], [ZHURAVLYOVA et al., 2002], [GARCIA-VERCARA et al., 2003], [SHIMIZU et al., 1997], [ZHOU et al., 1997], [HABAZAKI et al., 1995], [HABAZAKI et al., 1996], [SHIMIZU et al., 1997(A)].

De Laet constatou que na liga de alumínio Al-(0,8 a 1,7%)Cr o procedimento de oxidação dos elementos de liga ocorrem em dois estágios. No estágio inicial, somente os átomos de alumínio são oxidados para formar um filme anódico de alumina sem o cromo, e no estágio seguinte o alumínio e o cromo são oxidados em conjunto, nas suas proporções dentro da liga formando um filme anódico com a presença de cromo. O cromo é enriquecido em uma fina camada abaixo do filme anódico apresentando uma espessura média de 1,5 nm e composição média de Al-20%Cr. Após a oxidação do cromo, o oxigênio é produzido eletroquimicamente dentro do filme ou próximo à interface filme/liga. Esta produção de oxigênio provavelmente está associada com o desenvolvimento de zonas ricas em cromo na camada, fazendo com que em seguida haja a formação de um óxido semiconductor rico em cromo. O filme formado na interface filme/liga pela migração de íons de O^{-2} contém muitas bolhas de oxigênio por estarem associadas às altas pressões. As espécies de cromo presentes no filme migram mais lentas que os íons Al^{+3} .

Assim, a camada anódica de alumina sem cromo aumenta com o crescimento do filme, que é mantido adjacente à interface filme/eletrólito, [DE LAET et al., 1999], [KIHN et al., 2000].

A formação de vazios na interface do filme anódico e o enriquecimento de elementos de liga em uma camada fina imediatamente abaixo do filme anódico, como consequência da anodização, tem sido examinado para a liga Al-0,28%In e para a liga Al-0,5%Cu e também para ligas contendo 0,11%Cd, 0,07%In ou com 0,27%Sn. De acordo com as condições de anodização, os vazios são formados para o índio e o estanho contidos na liga. A formação de vazios está relacionada com a oxidação do elemento de liga. Para as ligas contendo cádmio, os autores relatam que não se encontraram vazios e conseqüentemente ocorreu uma pequena ou nenhuma oxidação desse elemento. O enriquecimento da liga binária foi equivalente a 3,5%In, e o enriquecimento de liga ternária variou de 11 a 16% de cobre e de 2 a 7% de cádmio, índio ou estanho respectivamente, para uma espessura de 2 nm de camada enriquecida, [FELHOSI et al., 1998].

Thompson verificou a influência do magnésio na formação da camada tipo barreira do filme da liga Al-4,5% at. Mg-0,05% Cu. Os resultados revelaram que as espécies de magnésio são distribuídas uniformemente no filme de alumina, onde as espécies de magnésio migram aproximadamente duas vezes mais rápido que os íons de Al^{+3} . Ao alcançarem a superfície do filme, as espécies de magnésio são lançadas no eletrólito, considerando que os íons de Al^{+3} ficam retidos no filme, [THOMPSON et al, 1999(A)].

Skeldon estudou as interações dos elementos de liga durante a anodização da liga Al-Au-Cu e as conseqüências para o crescimento do filme. Inicialmente forma-se um filme amorfo de alumina sem espécies de cobre e ouro; ao mesmo tempo, uma camada fina abaixo do filme anódico é enriquecida com ouro e cobre. O crescimento do filme é determinado pela geração de oxigênio, de partículas ricas em ouro, e também pela formação de bolhas na interface filme/liga conduzindo a subsequente ruptura do filme e desprendimento de oxigênio, [SKELDON et al., 1999].

Habazaki verificou que na liga Al-1,9%W-0,8%Cu a oxidação anódica resulta da oxidação inicial dos átomos de alumínio e pela acumulação dos átomos de tungstênio e cobre na camada da liga, gerando uma espessura em torno de 2 nm logo abaixo do filme amorfo de alumina. Um enriquecimento similar foi encontrado também nas ligas binárias Al-Cu e Al-W. Os átomos de tungstênio e cobre são oxidados e incorporados ao filme com tensão variando de 12V a 150V, respectivamente. Após a incorporação inicial do tungstênio ao filme anódico, a concentração dos átomos de tungstênio na camada enriquecida diminui, associado com a progressiva acumulação dos átomos de cobre na camada até ser alcançada uma composição constante pela incorporação dos átomos de tungstênio e cobre. A composição e morfologia do filme anódico são dependentes da tensão de anodização, e do tempo de oxidação dos elementos de liga, e da mobilidade dos íons de cobre e tungstênio. O filme desenvolve-se simultaneamente na interface filme/eletrólito pela migração de íons Al^{+3} para o eletrólito, e na interface metal/filme pela migração de íons O^{-2}/OH^{-} para o filme sob um alto campo elétrico. Os íons de tungstênio incorporados ao filme anódico crescido na liga binária Al-W, e na presente liga ternária migram mais lentamente em relação aos íons Al^{+3} , levando à formação de um filme de duas camadas: uma externa de alumina relativamente pura, e uma interna contendo tungstênio. A taxa relativa de migração de íons de tungstênio em relação aos íons de Al^{+3} diminui com o aumento da concentração de tungstênio na camada interna. Dados de espectroscopia de massa de íon secundário sugerem a possibilidade de uma taxa de migração de tungstênio mais baixa nos filmes ligas com alto teor de tungstênio, [HABAZAKI et al., FEB 1997].

Sykes analisou o crescimento do óxido na liga de alumínio FVS0812 (8,5% Fe - 1,7 % Si - 1,3% V em peso). A oxidação anódica do siliceto procede mais lenta que a matriz de alumínio com a produção de um material de morfologia mais fina. A reduzida taxa de oxidação do siliceto é atribuída aos efeitos dos elementos de liga no filme anódico e à solução. A taxa de oxidação do siliceto é suficiente para a maior parte das partículas serem completamente oxidadas durante a anodização. Contudo, a diferente taxa de oxidação dos elementos de liga em conjunto com as diferentes propriedades do filme leva a produção de uma interface filme/liga relativamente irregular, [SYKES et al., 1998].

Mato verificou a oxidação do cobre na interface filme/liga e a geração de oxigênio no filme de óxido durante a anodização da liga Nb-3%Cu. Os resultados apresentaram um filme uniforme, mostrando que as espécies de cobre migraram mais rápido que os íons de nióbio. Mato sugeriu que a formação de oxigênio no filme está associada com a concentração do cobre nas ligas. O cobre tem uma tendência para se agregar em certas regiões, que aumentam de tamanho em um breve período. O oxigênio provavelmente forma-se pela oxidação destas zonas concentradas em cobre, [MATO et al., 2000].

Habazaki analisou a anodização de ligas Al-Fe depositadas por sputtering. Pelos resultados notou-se que a formação da camada de óxido envolve a oxidação inicial do alumínio e o enriquecimento de ferro em uma fina camada (aproximadamente 2nm de espessura) abaixo do filme. Os íons de ferro formaram na interface filme/eletrólito uma fina camada provavelmente amorfa composta de Fe_2O_3 , [HABAZAKI et al., 2001].

Iglesias-Rubianes estudou a influência da densidade de corrente na anodização de ligas Al-W 6,5%. As espécies de tungstênio migraram mais lentas que os íons de Al^{+3} , o processo de incorporação das espécies de tungstênio na interface filme/liga ocorreu de forma não uniforme, com enriquecimento em determinadas regiões, [IGLESIAS-RUBIANES et al., 2001].

Fratila-Apachitei, Duszczyk e Katgerman avaliaram a anodização processada a $0^\circ C$ durante 50 minutos nos substratos de Al, AlSi10, e AlSi10Cu3 com densidade de corrente variando de 3.0, 4.2, e 6.0 Adm^{-2} . As imagens da seção transversal do filme de óxido feitas por microscopia ótica e de varredura mostraram que a camada crescia de acordo com a densidade de corrente e tempo levando em consideração o substrato anodizado. A presença das partículas de Si na liga binária Al-Si10 e na liga ternária AlSi10Cu3 gerou a formação de uma camada não uniforme, sendo a presença de falhas associada com a oxidação parcial das fases secundárias, e uma saliência na interface substrato/óxido, [FRATILA-APACHITEI, DUSZCZYK E KATGERMAN et al., 2002].

Sepulveda, e outros estudiosos investigaram a influência do ácido bórico na anodização da liga 2024 (Al-Cu-Mg-Mn). A adição de ácido bórico ao eletrólito não alterou muito a espessura

final da camada de óxido após 30 minutos de anodização. Todavia, o ácido bórico fez com que reduzisse a ocorrência de reações eletroquímicas secundárias no início da anodização, contribuindo para a formação de um filme de melhor qualidade. Esta ação do ácido bórico no início da anodização está associada ao impedimento da formação de bolhas de oxigênio na fase θ (CuAl_2), [SEPULVEDA et al., 2001].

Liu, e outros pesquisadores estudaram o comportamento eletroquímico do magnésio na liga Al-Mg em dois tipos de eletrólito com variação do pH. Os resultados das mostras da liga Al-Mg anodizadas à 20°C no eletrólito de pentaborato de amônio (pH 8,3) mostram que as espécies de magnésio migraram três vezes mais rápido que os íons de Al^{+3} . Este fato fazia com que as espécies de magnésio se espalhassem no eletrólito, gerando a redução da eficiência de crescimento do filme. No eletrólito de hidróxido de sódio (pH 13) as amostras de Al-Mg foram anodizadas a 20°C. Nesta solução alcalina ocorreu o crescimento de um filme de óxido de alumínio de boa qualidade. Em condições alcalinas, a rapidez no transporte e a estabilidade das espécies de magnésio resultou em um enriquecimento de magnésio na região externa do filme, [LIU et al., 2002].

Caicedo-Martinez, e alguns pesquisadores analisaram a atuação dos elementos de liga na anodização após o polimento eletrolítico, e químico das ligas Al-Mn 0,2% (mais impurezas de Fe, Cu, e Si) e da liga Al 99,99%. Na liga Al-Mn houve um enriquecimento de cobre de pelo menos $2-4 \times 10^{14}$ átomos cm^{-2} após os dois polimentos. O cobre ficou localizado em uma camada de 1nm abaixo do filme de óxido, apresentando um enriquecimento em porcentagem atômica de 5%. Nestas ligas não ocorreu o enriquecimento do Fe e do Si, mesmo com a aplicação dos tratamentos de superfície. Na liga Al-Mn o manganês apresentou um enriquecimento de 7×10^{14} átomos cm^{-2} . Em termos atômicos houve um reduzido nível de enriquecimento de cobre, este fato ocorreu provavelmente porque o manganês interagiu com as impurezas de cobre. Os fatores que determinam o grau de enriquecimento são: a energia livre de Gibbs por equivalente de impureza e óxido, as interações dos elementos enriquecidos, e as proporções dos átomos em solução sólida, [CAICEDO-MARTINEZ et al., 2002].

Com o processo de enriquecimento, diversos metais ficam aderidos na base do filme de alumina. A velocidade de migração destes metais dependerá da energia de ligação desse metal com o oxigênio, [HABAZAKI, 1998] in [CAICEDO-MARTINEZ et al., 2002]. Dessa forma, os íons de Cu^{+2} , Mn^{+2} , e Fe^{+3} migram mais rapidamente no filme que as espécies de Al^{+3} , devido à baixa energia de ligação dos íons de (Cu, Mn, e Fe) com o oxigênio, [HABAZAKI, 1997]-[HABAZAKI, 1999] in [CAICEDO-MARTINEZ et al., 2002]. O íon de silício que tem alta energia de ligação com o oxigênio, apresenta baixa mobilidade, [SIMIZU, 1999] in [CAICEDO-MARTINEZ et al., 2002].

Pakes associado com outros pesquisadores analisaram o crescimento do filme de óxido na liga 2014-T4 (Al-Cu-Mn-Mg-Si) em solução de di-sódio tetraborato a 60 graus. Após algum tempo de anodização ocorre a diminuição da corrente, e pelo ataque (ácido) do eletrólito gera a formação de poro por dissolução. Em eletrólito alcalino, ocorre uma dissolução localizada provavelmente devido ao mecanismo de ruptura do filme. Em uma camada enriquecida de cobre a oxidação do mesmo desenvolve-se amplamente devido à decapagem inicial, que também influencia na formação morfológica do filme através da geração de oxigênio e formação de cavidades. Estas cavidades podem romper ou serem removidas da alumina através da dissolução dos poros. Neste processo, as cavidades propiciam que o eletrólito enriqueça a interface filme/liga, com a subsequente dissolução da camada enriquecida e o enriquecimento do filme neste local, [PAKES et al., 2003].

Após o início do crescimento do filme, a densidade de corrente abaixa pelo fato do filme tornar-se um isolante. Quando a intensidade de campo elétrico em torno do filme diminui, as espécies do eletrólito entram em contato com a face externa do filme. Este processo afina a camada anódica em regiões específicas, proporcionando o aumento do campo elétrico ao redor do filme. Nestas regiões de alto campo elétrico em conjunto com a geometria local acarreta na dissolução do filme de óxido, [PAKES et al., 2003].

2.7 Efeito da fase θ (CuAl₂) no processo de anodização de ligas Al-Cu

Na anodização da liga Al-Cu surge uma irregularidade na espessura da camada de óxido das amostras. Esta variação decorre da presença da fase θ (CuAl₂) dispersa na matriz de Al.

Para minimizar, mas não eliminar as contribuições da fase θ desenvolvidas durante a fundição da liga Al-Cu, as amostras são tratadas termicamente. As amostras são aquecidas à 530°C durante duas horas, e em seguida resfriadas à temperatura ambiente, [PAEZ et al., 2000].

O aquecimento da liga Al-Cu na faixa de 500 a 540°C por um período de duas horas permite que se dissolva a fase θ (CuAl₂). O resfriamento da liga em água à temperatura ambiente gera a formação da estrutura monofásica, inibindo a formação da estrutura intermediária CuAl₂. Este processo cria uma liga mais dúctil e levemente mais dura, que permite ser trabalhada em condições a frio, ser forjada ou laminada, [COUTINHO, 1980].

No processo de anodização o tratamento térmico possibilita a formação de filmes anódicos mais uniformes, [REGONE, FREIRE, BALLESTER, 2003].

2.8 Efeito das partículas de Si no processo de anodização de ligas Al-Si

No processo de crescimento de filme anódico em uma liga Al-Si-Cu Fratila-Apachitei e outros cientistas verificaram a entrada de partículas de Si na camada de óxido, concomitante à formação de uma camada de óxido não uniforme, [FRATILA-APACHITEI, DUSZCZYK, KATGERMAN, 2002].

Pela observação do filme em corte transversal no microscópio ótico constatou-se que as partículas de silício presentes na liga causavam descontinuidades na camada anódica. Para melhorar a morfologia do filme procurou-se na literatura um tratamento térmico da liga que produzisse uma dispersão das partículas de silício. O tratamento térmico da liga Al-Si consta do

aquecimento das amostras durante 12 horas a 540°C, seguido do resfriamento das mesmas em água à 100°C, [MEHL, 1972].

2.9 Modelamento do crescimento do filme de óxido no substrato de Al

Em um processo de anodização freqüentemente utiliza-se um eletrólito composto por ácido sulfúrico. Quando um ácido se dissocia originam-se diversos ânions, que sob a ação de um campo elétrico podem aderir-se ao filme em formação, [PEDROSO, 1987]. Na solução eletrolítica, os íons de O^{2-} e OH^- podem originar-se pela dissociação da molécula de água ou do ácido, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970]. No processo de anodização o filme de alumina se forma sob a ação de um alto campo elétrico com a saída de íons Al^{+3} e a entrada dos íons O^{2-} e OH^- , [THOMPSON et al., 1987], [THOMPSON, 1997].

A Figura 2.3 a seguir descreve a formação da camada de óxido para Al99,99%. A ligação existente entre o O-H na molécula de água favorece a remoção do átomo de oxigênio. Se apenas um hidrogênio da molécula de água se desprender e se unir ao ácido gera o ânion OH^- , contudo se dois átomos de hidrogênio da molécula de água se desprenderem forma-se o ânion O^{2-} .

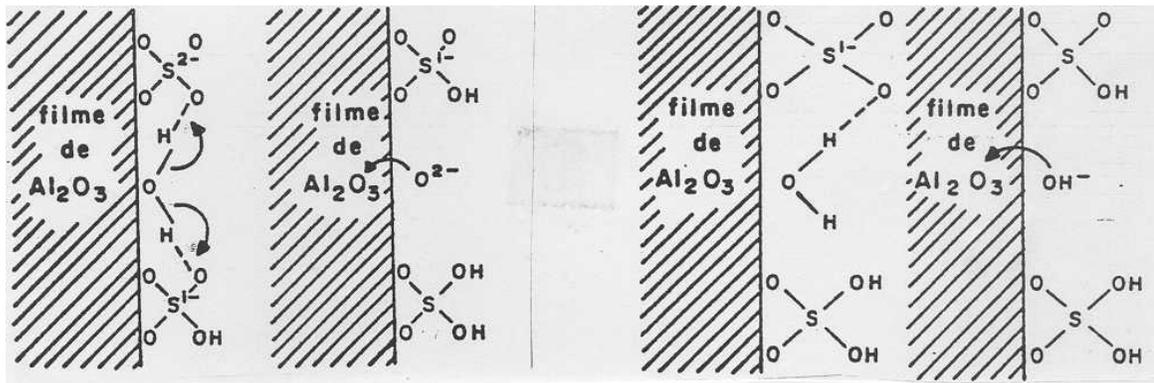


Figura 2.3: Esquema da formação de íons O^{2-} e OH^- na camada barreira, [PEDROSO, 1987].

Davies e outros cientistas definiram que os íons atravessam a camada de óxido, ocorrendo a migração de espécies Al^{+3} e de ânions O^{2-} e OH^- , [DAVIES, DOMEIJ, 1963] in [PEDROSO, 1987], entretanto Davies e outros pesquisadores descreveram somente o movimento dos ânions [DAVIES et al., 1963] in [PEDROSO, 1987]. A direção de migração das espécies está

esquematizada na Figura 2.4 a seguir, onde a taxa de migração dependerá da liga de Al, da densidade de corrente, e do eletrólito utilizado, [DAVIES et al., 1965].

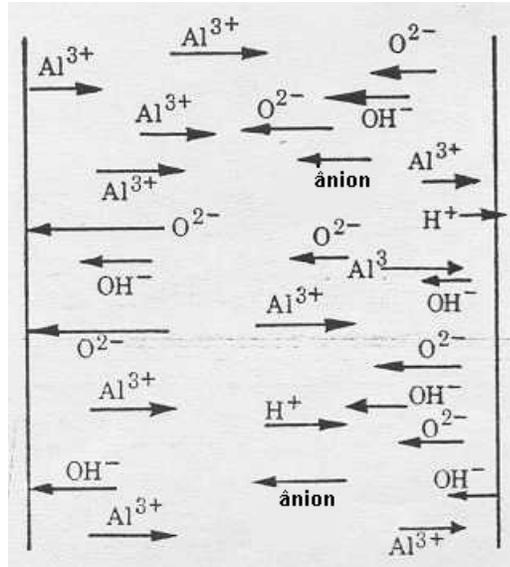


Figura 2.4: Representação do transporte dos íons através da camada barreira, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970].

Sempre que uma camada de óxido apresenta uma porosidade mais elevada é porque sofreu uma dissolução pelo eletrólito. Este processo surge pela dissolução química, que na base do poro é auxiliada pelo campo elétrico, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970] e [DELL'OCA, FLEMING, 1976] in [PEDROSO, 1987]. Para o caso de óxido de alumínio, um mecanismo proposto para explicar o crescimento da camada é pelo rompimento da ligação Al-O. O campo elétrico na interface óxido/eletrólito atua na dissolução do óxido de alumínio, conforme ilustra a Figura 2.5 a seguir. Na Figura (2.5a) não há campo elétrico no filme. Em (2.5b) ocorre a polarização nas ligações moleculares. Próximo à camada barreira ocorrerá o aumento da força de ligação entre o Al-O, pelo fato do campo elétrico tender a atrair íons O^{2-} e a liberar os íons Al^{3+} para a solução. Em 2.5c e 2.5d ocorrerá a solvatação dos íons Al^{3+} pelas moléculas de água, e os íons O^{2-} serão retirados pelos íons de H_3O^+ onde haverá a formação de água, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970] in [PEDROSO, 1987].

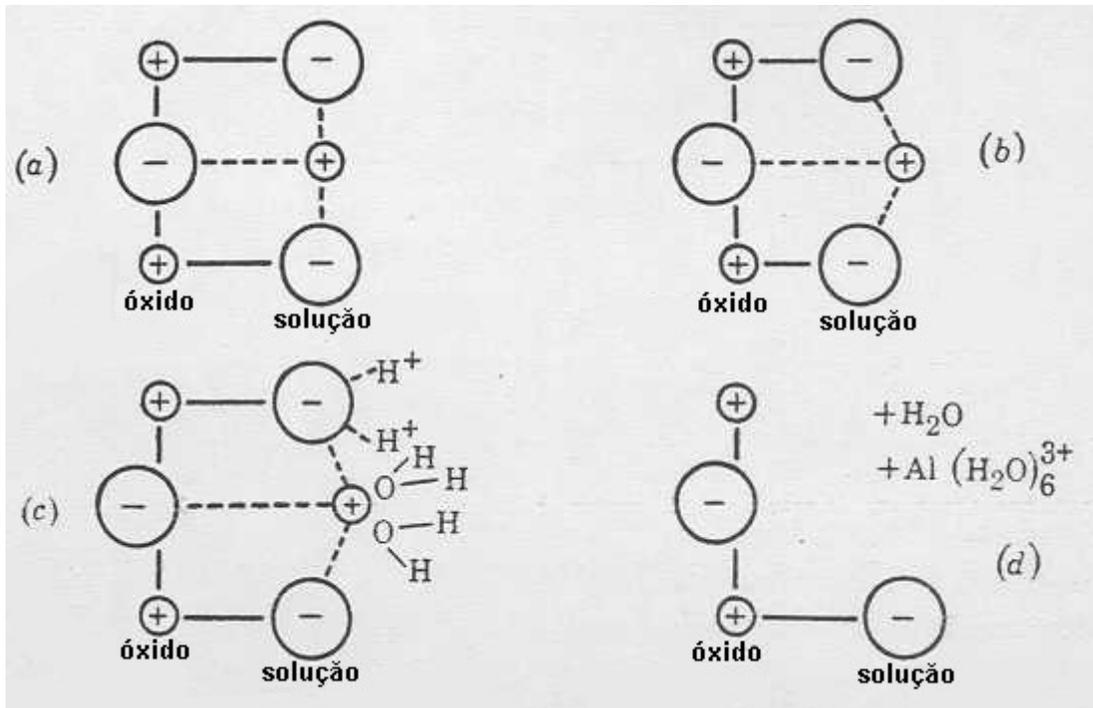


Figura 2.5: Representação da dissolução do óxido de alumínio.

(a) antes da polarização (b) após a polarização (c) remoção dos íons Al^{+3} e O^{-2} (d) óxido restante, [O'SULLIVAN, WOOD, 1970].

2.10 Caracterização do filme anódico

2.10.1 Análise do filme de óxido por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Na teoria da corrente contínua, a frequência é zero e pela lei de Ohm tem-se a relação:

$$E = R I \quad \text{equação (2.4)}$$

Quando é aplicado sobre o circuito um potencial (E, Volts) pode ser medida uma corrente resultante (I, Amperes) e computada uma resistência (R, ohms), [SILVA, 1991].

Para corrente alternada (CA) a frequência é diferente de zero, e a equação análoga é:

$$E=ZI \quad \text{equação (2.5)}$$

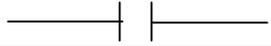
Na equação (2) E é amplitude de oscilação para o potencial, I é a corrente, e Z é definido como impedância, que é equivalente à resistência utilizando CA, [SILVA, 1991].

O método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes, [WOLYNEC, 2003]:

- Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades da superfície em estudo;
- Possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

A Tabela 2.3 mostra as expressões de impedância para alguns circuitos elétricos simples

Tabela 2.3 - Elementos de Circuitos eletrônicos básicos, [WOLYNEC, 2003].

Elementos de circuito	Equação de impedância
	$Z = R$
	$Z = -j/2\pi fC$

Nota-se que a impedância de um resistor não tem componente imaginário. Portanto, a mudança de fase é de zero grau, isto é, a corrente está em fase com o potencial. Por outro lado, a impedância de um capacitor não contém componente real e o componente imaginário é função da capacitância e da frequência. A mudança de fase é diferente de zero, isto é, a corrente está defasada em $\pi/2$ em relação ao potencial, [SILVA, 1991].

Um sistema eletroquímico simples pode ser representado pelo circuito mostrado na Figura 2.6, onde: R_{Ω} : é a resistência não compensada existente entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; R_p : é a resistência de polarização da interface eletrodo/solução; C_{dl} : representa a capacitância da dupla camada da interface eletrodo/solução.

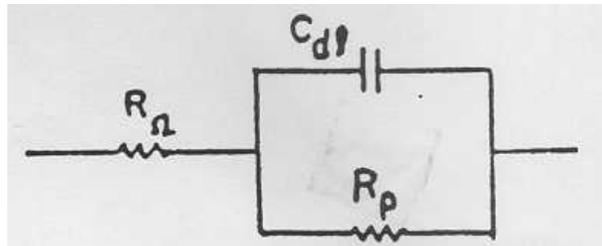


Figura 2.6: Circuito eletrônico equivalente para um sistema eletroquímico simples de uma interface metal/eletrólito, [SILVA, 1991].

O objetivo de um experimento em impedância pode ser determinar os valores dos vários elementos de um circuito equivalente ou simplesmente confirmar que a um dado sistema eletroquímico corresponde um circuito equivalente particular.

Isto é feito experimentalmente através do estudo da resposta do sistema eletroquímico à uma excitação CA cobrindo um largo intervalo de frequências, podendo a excitação ser aplicada como um potencial ou uma corrente. A resposta medida será respectivamente, uma corrente alternada ou um potencial. Então, a partir dessa resposta, o sistema de impedância pode ser calculado, [SILVA, 1991].

A Figura 2.7 ilustra um gráfico para a resposta esperada de um sistema eletroquímico simples, que é chamado de gráfico de Nyquist.

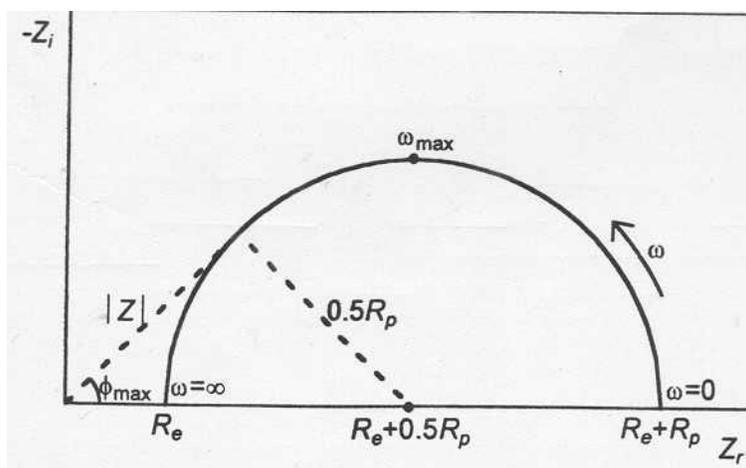


Figura 2.7: Representação de Nyquist para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].

Nesse gráfico são plotados os valores experimentais de (Z_i) versus (Z_r) da impedância para cada frequência de excitação, como indicado na Figura 2.7. Assim, para um processo corrosivo, que satisfaz o circuito equivalente da Figura 2.6, a representação de Nyquist terá o aspecto indicado na Figura 2.7. Esta representação trata-se de um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e+0,5R_p$. Os pontos correspondentes aos baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega=0$ está sobre o eixo Z_r e é igual a $R_e + R_p$. A medida que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado como $\omega_{\text{máx}}$, e para valores tendendo a infinito voltam a se aproximar do eixo Z_r , no ponto indicado por R_e . Assim, a partir desta representação é possível determinar os valores de R_e , R_p e C_{dc} , desde que sejam utilizadas frequências suficientes, [WOLYNEC, 2003].

Os gráficos de Bode consistem na representação logarítmica da impedância e frequência através de $\log |Z| \times \log \omega$ e de $-\phi \times \log \omega$, resultando nas Figuras 2.8 e 2.9. A Figura 2.8 é obtida pela relação, $|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_i^2}$, e ilustra um gráfico de Bode para um sistema eletroquímico simples mostrado na Figura 2.6, [WOLYNEC, 2003].

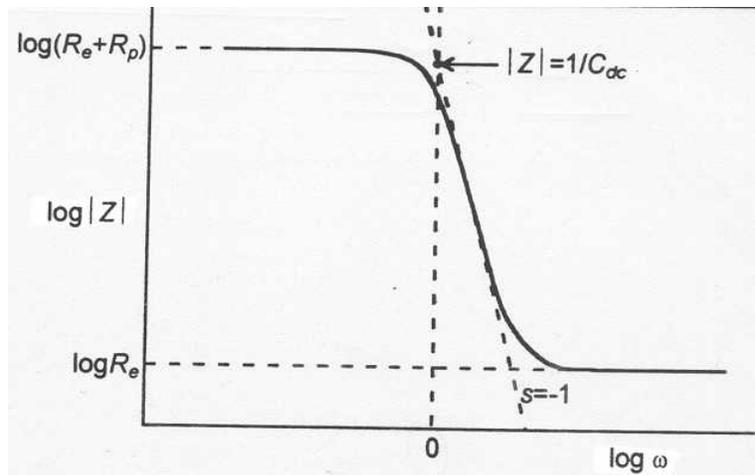


Figura 2.8: Representação de Bode $\log |Z| \times \log \omega$ para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].

Tanto para baixas como para altas frequências o valor de $|Z|$ independe de ω . Assim, os valores de R_e e R_p podem ser determinados a partir dos patamares horizontais da Figura 2.8. Para frequências intermediárias $|Z|$ é inversamente proporcional a ω e, assim, obtém-se na região de transição entre os patamares horizontais da Figura 2.8, uma reta com declive $S=-1$. A extrapolação dessa reta para $\omega=1$ (ou $\log \omega=0$) permite determinar C_{dc} , pois pode-se provar que neste caso $|Z|=1/C_{dc}$, [WOLYNEC, 2003].

Na Figura 2.9, $\phi_{m\acute{a}x}$ é o máximo ângulo de fase mencionado na representação de Nyquist e o valor de ω que o determina é designado como $\omega_{m\acute{a}x}^{\phi}$. Os valores de ω_1 e ω_2 são os valores correspondentes ao valor de $\phi=-45$, [WOLYNEC, 2003].

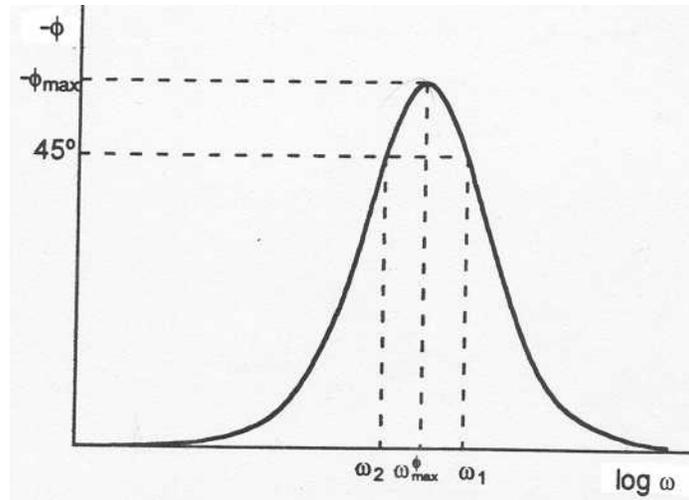


Figura 2.9: Gráfico de Bode $-\phi$ X $\log \omega$ para um sistema eletroquímico simples, [WOLYNEC, 2003].

A Figura 2.10 representa o esquema de um alumínio anodizado sem a selagem, com respectivo substrato mostrando a camada tipo barreira, e a camada porosa, [GONZALEZ et al., 1999].

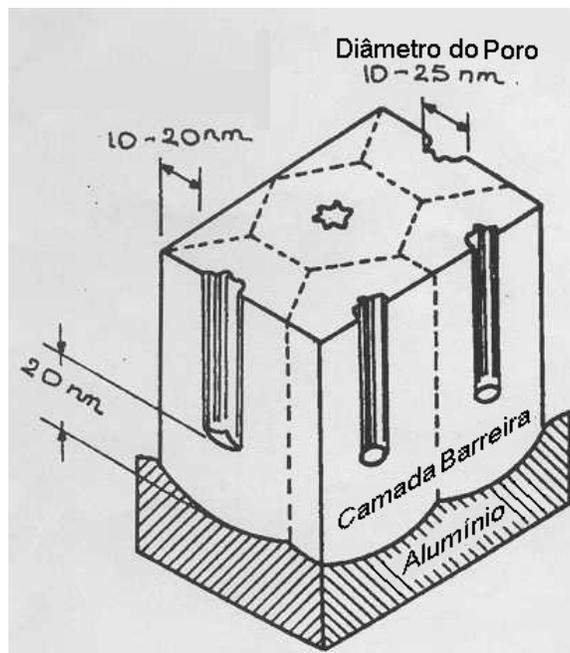


Figura 2.10: Esquema da estrutura da camada de óxido de alumínio não selada, [GONZALEZ et al., 1999].

Para uma avaliação da resistência à corrosão dos filmes anódicos pode-se utilizar a impedância eletroquímica, [BONNEL, PEN, PEBERE, 1999], [BRETT, 1992], [MANSFELD et al., 1987], [PATRITO et al., 1990], [MANSFELD, KENDIG, TSAI, 1982], [MANSFELD, 1993], [MOON, PYUN, 1999], [LI et al., 1997], [LORENZ, MANSFELD, 1981], [AL-KHARAFI, BADAWY, 1995], [DE LAET, TERRY, VEREECKEN, 1996], [LOPEZ et al., 2002].

Gonzalez propôs um circuito equivalente que reproduzia de maneira bem aproximada a impedância a.c. dos poros dos filmes de óxido. Os resultados revelaram que a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é uma poderosa ferramenta para obter informações detalhadas das propriedades eletroquímicas da camada tipo barreira e da camada porosa, que fazem com que o alumínio seja resistente a corrosão. A impedância a uma dada frequência pode ser usada para um cálculo preciso dos parâmetros eletroquímicos do filme de óxido representado por cada elemento do circuito equivalente. Deste modo, os efeitos de qualquer fator da selagem e da anodização do alumínio podem ser analisados. A técnica de (EIE) é uma alternativa vantajosa para o teste de controle de qualidade da selagem, [GONZÁLEZ et al., 1999].

Gonzalez descreveu um circuito equivalente simplificado associado ao filme selado, de acordo com a Figura 2.11a. A Figura 2.11b corresponde ao circuito equivalente simplificado, associado ao filme não selado, onde, [GONZALEZ et al., 1999]:

R_p =resistência da camada porosa selada; C_p =capacitância associada à camada porosa selada
 C_b =capacitância associada ao filme barreira; R_{sol} =resistência da solução K_2SO_4 (eletrólito)

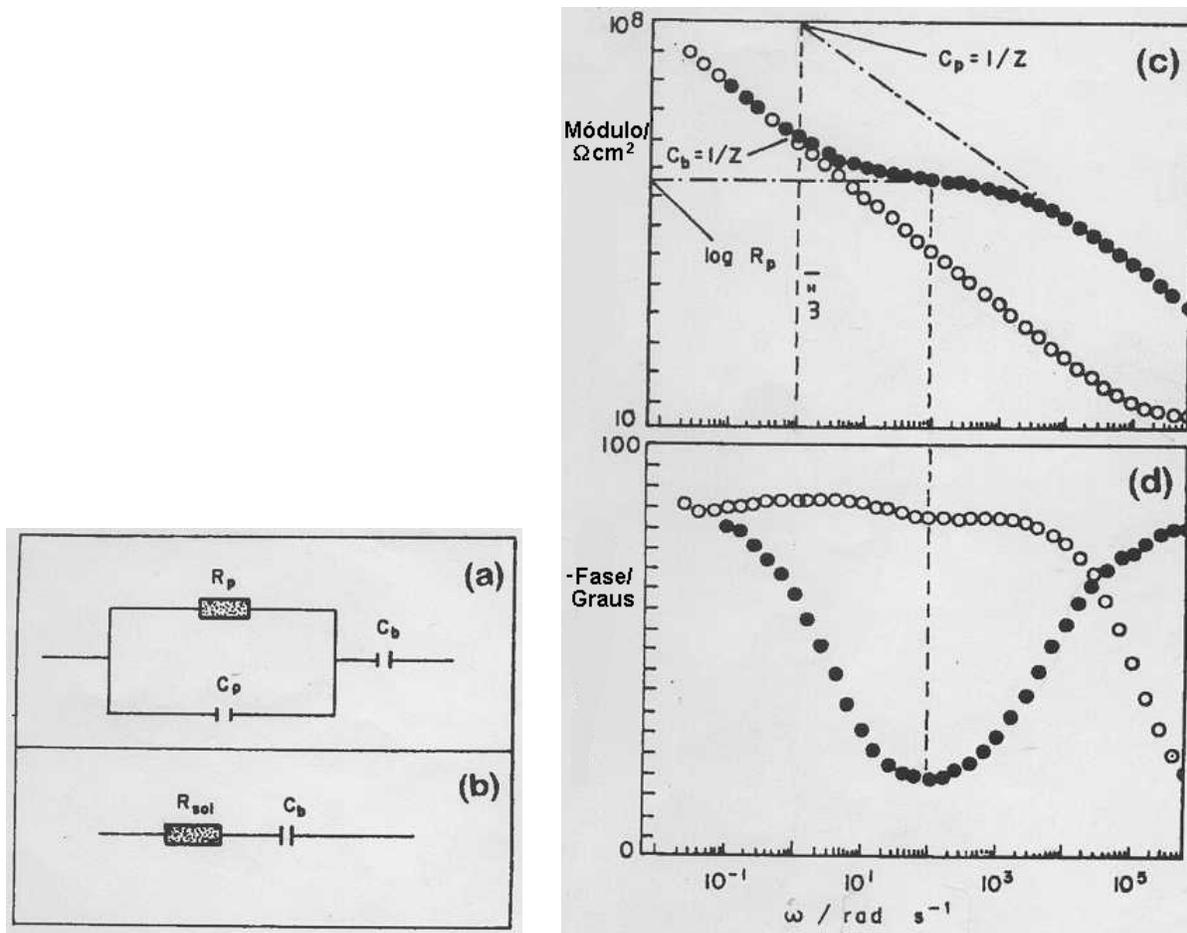


Figura 2.11: Circuitos equivalentes simplificados [(a) e (b)], e diagramas experimentais de impedância para filmes anodizados selados (●) e não selados(o) [(c) e (d)], [GONZALEZ et al., 1999].

Gonzalez empregou gráficos de Bode para representar melhor os filmes não condutores (Al_2O_3). Na Figura 2.11d, em $\phi \approx 0^\circ$ (pontos pretos-filme selado) há a presença de resistência associada (resistência camada porosa) representado por $\text{Log } R_p$ (em 2.11a e 2.11c). Em $\phi \approx 90^\circ$, há a presença do capacitor que pode ser calculado pela inclinação da reta tangente ao filme selado (pontos pretos) e ao filme não selado (pontos brancos) em 2.11c, [GONZALEZ et al., 1999].

A resistência de polarização não foi calculada por ser necessário a utilização de frequências muito baixas no ensaio.

O material não selado (pontos brancos) mostra apenas uma capacitância (que é da camada barreira) pelo fato do eletrólito entrar nos poros do filme não selado. E o material selado apresenta duas capacitâncias por representar a camada barreira, e a camada porosa selada.

Segundo Gonzalez, os resultados de EIE (espectroscopia de impedância eletroquímica) permitem verificar se o filme foi selado ou não. O filme selado apresenta resistência de camada porosa selada, e o filme não selado representa um capacitor associado a uma alta resistência de camada barreira. Utiliza-se também a impedância para avaliar os defeitos da camada barreira, pois os pontos correspondentes à camada barreira não estariam lineares em 2.11c (pontos brancos), [GONZALEZ et al., 1999].

O gráfico do ângulo de fase pode revelar o comportamento de um capacitor, se a curva estiver linear a 90° . A espessura da camada porosa ou da camada barreira poderia ser medida a partir dos valores das capacitâncias associadas, porque conforme varia a espessura varia a capacitância.

2.10.2 Caracterização morfológica do filme

Um bom controle do processo de formação de revestimentos é necessário para assegurar a produção de uma camada com uma microestrutura correta com propriedades necessárias para a sua aplicação. A microestrutura é muito importante para as características do revestimento, citando:

- Tamanho e forma do grão
- Tamanho e distribuição da porosidade
- Defeitos (lacunas, discordâncias)
- Presença de trincas.

Torna-se impossível determinar todas as características estruturais de um material utilizando um único tipo de análise. Muitas técnicas que fornecem informações a respeito das

características micro estruturais têm sido desenvolvidas. É importante conhecer quais são os fatores importantes antes de se fazer um programa de análise estrutural, [BULL, 1994].

Deve-se ter um cuidado especial na preparação de amostras representativas, em virtude do volume de material investigado ser relativamente pequeno. A Tabela 2.4 identifica as características estruturais mais importantes e define qual técnica pode ser usada para acessá-las, [Bull, 1994].

Tabela 2.4 - Técnicas utilizadas na Análise Micro Estrutural por meio de SEM e TEM

Propriedade do Revestimento	Técnica
Forma do Grão	SEM, TEM
Morfologia da Superfície	SEM
Porosidade	TEM, porosímetro de intrusão de mercúrio, seções metalográficas

A maior parte das técnicas de preparação metalográfica padrão pode ser aplicada para revestimentos. A observação das seções transversais é geralmente usada para determinar a espessura e uniformidade do revestimento. As amostras cortadas são colocadas em um molde, e em seguida despeja-se a resina no molde. Após esta etapa é realizado o lixamento e polimento da amostra embutida, [BULL, 1994].

Para a medida de espessura e uniformidade do revestimento, um simples polimento da seção transversal pode ser suficiente. Entretanto, deve-se ter um cuidado especial para assegurar que o revestimento não seja prejudicado durante o polimento, [BULL, 1994].

As técnicas mais proveitosas para a caracterização de filmes finos são a microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, pelo fato de se poder investigar a morfologia, estrutura cristalina, estrutura dos grãos, e porosidade. Ambas as técnicas dependem da boa preparação da amostra. As amostras são relativamente fáceis de serem produzidas para o SEM, mas freqüentemente tem-se dificuldade na preparação das amostras para observação em TEM, [BULL, 1994].

Numerosos sinais são disponíveis para as imagens de SEM. Quando une-se a espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) com o SEM pode-se obter uma grande informação sobre a topografia da superfície, composição, cristalografia, e propriedades eletrônicas de um material. O SEM pode ser empregado para acessar o tamanho de grão, a densidade de empacotamento, e a porosidade do revestimento se for feita uma fratura da seção transversal, [BULL, 1994].

Quando os revestimentos ou substratos isolantes são incididos pelo feixe de elétrons tornam-se carregados, o que reduz a qualidade da imagem e ocasionalmente danifica o material. Este carregamento pode ser evitado depositando-se um filme fino de carbono ou ouro na superfície da amostra, [BULL, 1994].

Sharid estudou uma liga de Al 8090 reforçada com partículas de SiC. A investigação do mecanismo de formação do filme óxido realizado pela microscopia eletrônica de varredura mostra a espessura e uniformidade do filme anódico. Esta análise possibilitou avaliar a morfologia da superfície do material anodizado. Para a análise das seções transversais dos filmes as amostras foram embutidas em araldite, lixadas e polidas, [SHARID, 1997].

Sharid analisou por microscopia eletrônica de varredura com o auxílio do EDS a seção transversal de um compósito anodizado. Sharid verificou a presença de enxofre e de silício ao longo do filme, contudo o oxigênio e o carbono não foram detectados, [SHARID, 1997].

Mukhopadhyay utilizou a liga de Alumínio 7075 anodizada, e preparou suas amostras pela técnica convencional de metalografia para a análise de microscopia eletrônica de varredura. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a distribuição das partículas nas seções transversais e longitudinais do filme. As micrografias da microscopia de varredura apresentavam nas seções transversais dos filmes anódicos a continuidade do filme crescido, ou se ocorria algum desarranjo no mesmo. A microscopia eletrônica de varredura em conjunto com os mapas de raio-X elementar revelaram resíduos de elementos de fase de Al-Fe-Mn-Si, que são partículas de $\text{Al}_{12}(\text{FeMn})_3\text{Si}$, as quais estão sempre presentes em regiões onde o crescimento do filme de óxido

é impedido. Pelas micrografias de varredura pode-se avaliar também a espessura dos revestimentos anódicos, [MUKHOPADHYAY, SHARMA, 1997].

Shih apresentou imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura em filmes anódicos de uma chapa de alumínio A1100. As imagens das chapas anodizadas em um eletrólito de ácido sulfúrico sem aditivo mostram poros maiores e não uniformes. Contudo, para chapas anodizadas em um eletrólito de ácido sulfúrico com aditivo de ácido bórico ou nítrico, as imagens dos poros apresentaram-se menores e de forma uniforme, [SHIH, TZOU 2000].

2.10.3 Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura convencional e o microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo seria o mesmo, mas o que os difere é o tipo de canhão e os detetores. A fonte de elétrons do MEV convencional é termiônica, onde ocorre o aquecimento para tirar elétrons. No MEV de emissão de campo a qualidade ótica é melhor. Os elétrons são extraídos por efeito de campo a uma temperatura mais baixa. O fato de não aquecer tanto o microscópio permite uma estabilidade melhor.

As principais vantagens do MEV de emissão de campo são o aumento no brilho na ordem de 1.000X, melhorando a resolução; e os elétrons são emitidos com energia definida. Como desvantagens tem-se que o catodo tem uma estrutura delicada, onde há a necessidade de ultra alto vácuo (melhor que 10^{-6} Pa) pelo fato do filamento ser destruído pelo bombardeamento de íons e gás, [REIMER, 1985].

A principal vantagem do MEV de emissão de campo é o seu alto brilho $\beta \approx 2 \times 10^8 \text{ Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ a $E=20 \text{ keV}$, tem como desvantagem as pequenas flutuações (ruídos) na ordem de 2 a 5%, e o desvio de corrente emitida. Quando o vácuo é suficiente, o tempo de vida do filamento de um microscópio de alta resolução é limitado somente por um dano causado por uma descarga elétrica ao mesmo, [REIMER, 1985].

2.10.4 Medidas de Dureza

O aumento da dureza do óxido em relação ao metal base protege-o contra o desgaste abrasivo. Para quantificar a dureza foi utilizada a medida de dureza Vickers para determinar a influência do tempo de selagem, da composição do banho e das propriedades dos filmes obtidos. Foi verificado que a dureza do filme anódico aumenta com o tempo de selagem, a partir de um tempo mínimo de um minuto, [LÓPEZ et al., 1998].

O cálculo da dureza Vickers tem por base a determinação da área de impressão por uma ponta de diamante. Aplicando-se uma carga fica impresso um quadrado na seção do filme. As duas diagonais desse quadrado são medidas e através da equação 2.6 calcula-se a dureza Vickers, [HERRON, 1985].

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad \text{equação (2.6)}$$

sendo P=carga do ensaio [kgf]

d=média das diagonais do quadrado impresso [mm]

$\theta=136^\circ$ (ângulo entre as faces opostas da ponta de diamante)

2.10.5 Medidas de NanoDureza

A nanodureza é definida pela carga aplicada dividida pela área de contato da impressão. A dureza representa a resistência à penetração da ponta do indentedor. A partir da curva de nanoindentação (carga-descarga), a dureza pode ser determinada pela carga máxima como:

$$H = P_{\text{máx}}/A \quad \text{equação (2.7)}$$

onde H=dureza, $P_{\text{máx}}$ =carga máxima, A=área de contato, [LI, BHUSHAN, 2002].

Esta área (A) é determinada a partir da fórmula

$$A=Ch \quad \text{equação (2.8)}$$

onde C é uma constante da ponta do indentador, e h a profundidade que a ponta de diamante penetrou no material. Esta profundidade (h) é calculada por um dispositivo transdutor de três placas. A ponta de diamante fica conectada na placa do meio, que em condições estáticas está com potencial nulo em relação às outras duas placas. Para o indentador fazer uma impressão aplica-se uma diferença de potencial à placa de baixo. Este potencial atrai a placa do meio que realiza a indentação com carga conhecida. A profundidade que a ponta de diamante entrou no material é determinada pelo deslocamento da placa do meio com relação à placa de baixo. Este mecanismo gera uma modificação na capacitância do sistema, que é registrada como deslocamento. Desta forma, monitora-se a carga e o deslocamento utilizados para medir a nanodureza. Para retirar a ponta de diamante aplica-se uma diferença de potencial na placa de cima, que atrai a placa do meio.

O modelo da curva de nanoindentação está descrito na Figura 2.12. A medida em que a carga aplicada vai aumentando o indentador entra no material devido às deformações plásticas e elásticas. Para o caso da carga ser mantida constante, o indentador continua a atuar sobre o material devido à dependência da deformação com o tempo. Quando o indentador é retirado do material, o mesmo volta ao seu estado inicial por um processo elástico, [BAKER, 1997].

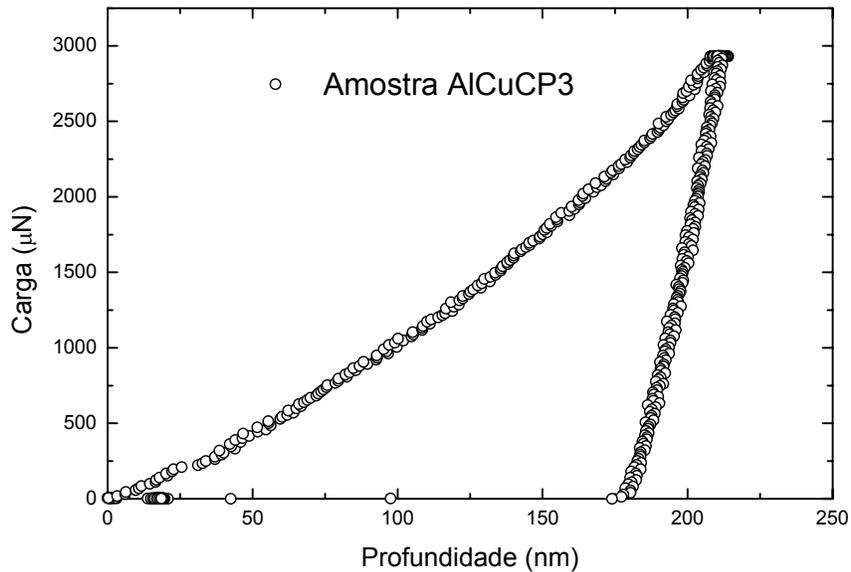


Figura 2.12: Modelo da curva de nanoindentação

2.10.6 Ensaio de tração

O teste de tração tem por base a submissão de uma amostra de tamanho e forma específica a um aumento gradual de uma carga uniaxial (tensão) até ocorrer a fratura da amostra em estudo. Este teste é muito usado para fornecer informações a respeito da resistência dos materiais, [DIETER,1985]. O ensaio de tração foi feito segundo a norma E8M - 97 da ASTM, [ASTM, 1997].

Pela aplicação da carga na amostra, obtém-se um gráfico da tensão em função da deformação. Através da curva deste gráfico obtém-se várias propriedades mecânicas do material como o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o limite de resistência à tração, a tensão de ruptura, o alongamento na ruptura.

O módulo de elasticidade é dado pela inclinação da reta tangente à curva tensão em função da deformação (região elástica); o limite de escoamento é o ponto de transição entre a região

elástica e a região plástica; e tensão de resistência a tração ocorre quando a carga máxima é aplicada; e a tensão de ruptura ocorre quando a amostra se rompe, (Figura 2.13).

A forma e magnitude da curva tensão em função da deformação do metal em estudo depende da sua composição química, tratamento térmico, deformação plástica, taxa de deformação, temperatura, e o estado de tensão imposta durante o teste, [DIETER,1985].

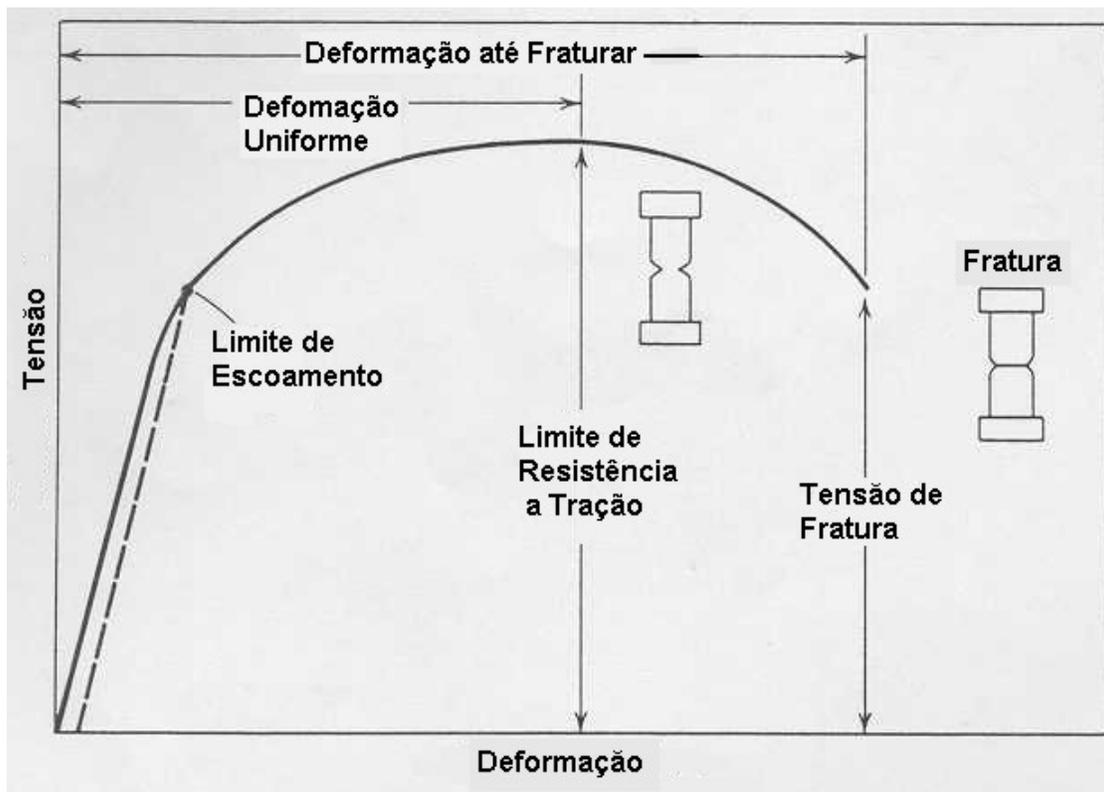


Figura 2.13: Curva tensão de engenharia em função da deformação de engenharia, [DIETER,1985].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

1) Substratos

Neste trabalho foram utilizados três substratos: Al, liga Al-Cu e Al-Si.

a) Al

Composição química

A composição química em porcentagem em massa do Al determinada por fluorescência de raio-x está descrita na Tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1 - Composição química do Al medida por fluorescência de raio-x

Al	Si	Cu	Ni	Ti	Fe
99,24%	0,30%	0,13%	0,01%	0,01%	0,31%

Preparação para anodização:

As amostras de Al utilizadas na anodização foram obtidas a partir de chapas comerciais. Estas chapas foram cortadas no tamanho de $10 \times 5 \text{ mm}^2$ para serem anodizadas e em seguida ser feita análise de espessura do filme de óxido de alumínio crescido eletroliticamente sobre a superfície da amostra, conforme mostra a Figura 3.1 a seguir. A haste de Al de 40 mm foi usada para prender a amostra e fazer o contato elétrico.

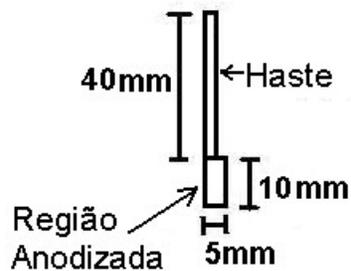


Figura 3.1: Dimensão da amostra de Al para anodizar e medir a espessura do óxido de Al

Para análise de espectroscopia de impedância eletroquímica a chapa a ser a anodizada foi cortada no tamanho de $30 \times 30 \text{ mm}^2$, conforme mostra a Figura 3.2. A haste de Al de 50 mm foi feita para segurar a amostra e fazer o contato elétrico .

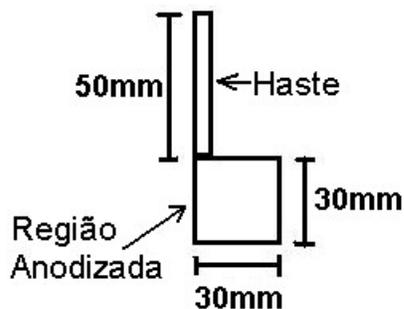


Figura 3.2: Formato da amostra de Al para anodização e análise de EIE

b) liga Al-Cu

Composição química:

A liga Al-Cu foi fundida no Departamento de Engenharia de Materiais na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP. A fundição da liga Al-Cu ocorreu em um molde de aço no formato de um cone, conforme mostra a Figura 3.3 a seguir.

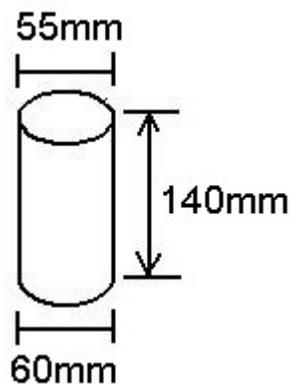


Figura 3.3: Formato da liga Al-Cu fundida

O controle da composição química da liga Al-Cu foi feita através do uso de um termopar durante a fundição. Quando a liga está toda líquida, o termopar é colocado na lingoteira onde está o metal fundido. Ao começar a resfriar a liga, a leitura do resfriamento é acompanhada pelo termopar. A temperatura do banho vai abaixando até um nível, e depois volta a aumentar um pouco, quando em seguida volta a diminuir. Este patamar da temperatura (próximo a 647°C) entre a primeira queda e seu aumento reflete o superesfriamento térmico mostrado no diagrama de fase Al-Cu. Quando este patamar mostrado pelo termopar está em torno da temperatura de 647°C significa que a composição da liga Al-Cu tem 4,5% de cobre.

A composição química em porcentagem de massa da liga de Al-Cu foi também analisada por fluorescência de raio-x, e está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Composição química da liga Al-Cu obtida por fluorescência de raio-x

Al	Cu	Fe	Si	Cr	Ni
97,90%	1,57%	0,38%	0,11%	0,02%	0,02%

Preparação para anodização:

Para obter as amostras da liga Al-Cu para anodização foram feitas as seguintes etapas: primeiro, o lingote fundido foi fresado em discos, conforme mostra a Figura 3.4 (com espessura de aproximadamente 5mm); em seguida, estes discos foram cortados em uma serra de fita para obter as amostras.

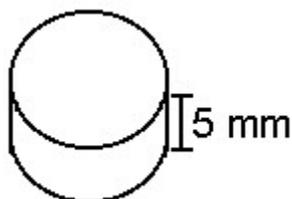


Figura 3.4: Disco cilíndrico após o corte do tarugo de Al-Cu

A geometria das amostras da liga Al-Cu, que após a anodização foram usadas para análise de espessura e impedância, está ilustrada na Figura 3.5 a seguir.

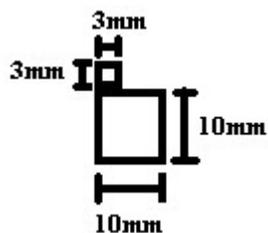


Figura 3.5: Dimensão da amostra da liga Al-Cu para anodização, análise de espessura e impedância

c) liga Al-Si

Composição química:

A liga de Al-Si A356 (segundo a norma ASTM, [KEARNEY, 1993]) foi obtida da empresa Metalúrgica Santa Cecília localizada em Ponta Grossa-Paraná. Esta liga foi fundida na forma de tarugos cilíndricos.

Na liga de Al-Si foi realizada uma análise por fluorescência de raio-x. A composição química desta liga em porcentagem em massa determinada por fluorescência de raio-x está descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Composição química da liga Al-Si determinada por fluorescência de raio-x

Al	Si	Fe	Mg	Ti	Cu	Mn	Ni
92,97%	6,75%	0,16%	0,05%	0,04%	0,01%	0,01%	0,01%

Preparação para anodização:

Os tarugos foram cortados em discos cilíndricos de 5mm de espessura. A partir destes discos foram obtidas as amostras finais de tamanho 10X10mm² e espessura 5mm. A forma das amostras de Al-Si está ilustrada a seguir.

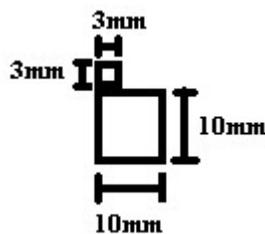


Figura 3.6: Formato da amostra da liga Al-Si

2) Preparação das amostras para o ensaio de tração

O formato das amostras de Al, Al-Cu, e Al-Si submetidas ao ensaio de tração (norma ASTM E8M-97, [ASTM, 1997]) está ilustrado a seguir.

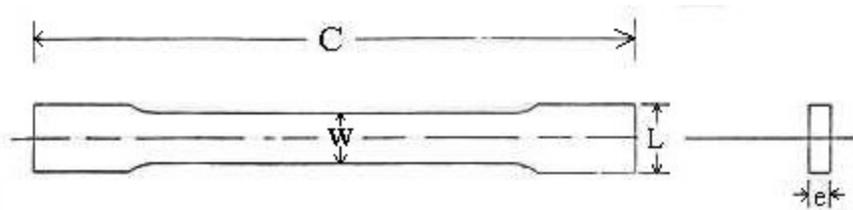


Figura 3.7: Esquema dos corpos-de-prova das amostras de Al, Al-Cu, e Al-Si submetidas ao ensaio de tração

onde,

C= comprimento da amostra

L=largura da amostra

W=largura interna da amostra

e=espessura da amostra

Al: C=120mm W=6mm L=10mm e=1mm

Al-Cu: C=120mm W=6mm L=10mm e=5mm

Al-Si: C=150mm W=6mm L=10mm e=5mm

3) Processo de anodização

Foi realizado o crescimento de uma camada de óxido sobre os materiais descritos anteriormente através do processo de anodização. Neste processo a amostra constitui o anodo de uma célula eletrolítica, e o crescimento do filme é feito aplicando-se uma tensão controlada entre a amostra e o contra eletrodo. Os detalhes são apresentados a seguir

a) Montagem do sistema

Como fonte geradora de corrente elétrica empregou-se um retificador de corrente contínua/pulsada. Este retificador controla o tempo de anodização, o ciclo de trabalho, o tipo de corrente (contínua/pulsada), a frequência, e a tensão. O retificador foi fabricado pela Termocontroles com corrente máxima de 10A e tensão máxima de 25V, especialmente desenvolvido para a anodização por corrente pulsada.

A reação de formação do óxido de alumínio é uma reação exotérmica. Para manter a temperatura do banho constante, este foi resfriado através da sua circulação em sistema contínuo utilizando-se mangueiras e uma bomba pneumática. Esta bomba retirava o ácido do tanque de anodização por uma mangueira de silicone e a mesma passava em um banho termostaticado. A circulação da solução eletrolítica através da bomba pneumática gera a homogeneização do eletrólito durante o processo de anodização.

O sistema de montagem com o tanque, a fonte de corrente, a bomba pneumática, e o banho termostaticado, estão ilustrados na Figura 3.8.

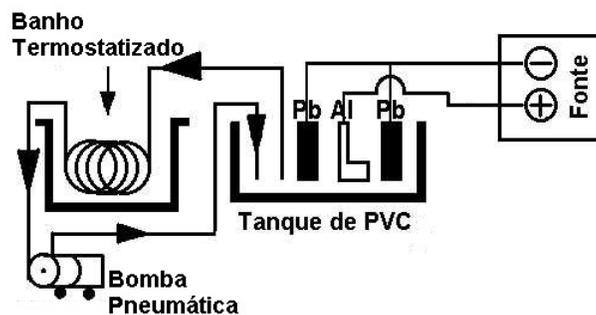


Figura 3.8: Equipamentos utilizados no processo de anodização

b) Etapas de Pré-tratamento

Al

As amostras de Al foram decapadas em NaOH 10% em peso para desengraxe e retirada da camada de óxido. Em seguida as amostras foram lavadas em água, neutralizadas em H₂SO₄ 1% em volume, anodizadas e seladas em água fervente.

Liga Al-Cu

As amostras da liga Al-Cu foram lixadas mecanicamente (nas lixas 220, 320, 400, 600, 800 e 1200 mesh) para que a superfície do substrato a ser anodizada ficasse bem plana.

Tratamento Térmico

As amostras da liga Al-Cu foram estudadas em duas condições distintas: sem tratamento térmico e após tratamento térmico anteriormente ao processo de anodização. O tratamento térmico na liga Al-Cu foi feito após ser verificado a melhora na uniformidade do filme de óxido crescido anodicamente, para a liga nessas condições. O tratamento térmico consistiu do aquecimento das amostras a 540°C durante duas horas em uma mufla, com posterior resfriamento em água à temperatura ambiente.

O processo de aquecimento da liga Al-Cu por um certo período à aproximadamente 540°C gera a dissolução da fase θ (CuAl₂), transformando por algum tempo a liga Al-Cu somente na fase α . Em seguida, fazendo-se o resfriamento brusco em água à temperatura ambiente ocorre a diminuição da concentração da fase θ na matriz de Al-Cu.

A seqüência do processo de anodização constitui-se de decapagem em NaOH 5%, enxágue em água, neutralização em H₂SO₄ 1% em volume, anodização, e selagem em água fervente.

Liga Al-Si

As amostras de Al-Si passaram pelas lixas (220, 320, 400, 600, 800 e 1200 mesh) de carbeto de silício para deixar a superfície (a ser anodizada) bem plana.

Tratamento Térmico

A anodização preliminar das amostras de Al-Si revelou que no filme formado as partículas de silício presentes na liga causavam descontinuidades na camada anódica. Para melhorar a morfologia do filme procurou-se na literatura um tratamento térmico da liga que produzisse uma dispersão das partículas de silício, [MEHL, 1972]. Desta maneira, decidiu-se realizar o tratamento térmico das amostras em um forno sem atmosfera controlada. As amostras de Al-Si ficaram aquecidas durante 12 horas a 540°C, e depois foram colocadas em água a 100°C.

Após este tratamento térmico verificou-se a formação de óxido na superfície da amostra de Al-Si. A camada de óxido foi retirada ao lixar as amostras.

Após esta etapa as amostras foram imersas em NaOH 5% em peso, enxaguadas em água, neutralizadas em solução de H₂SO₄ 1% em volume, anodizadas e seladas em água fervente.

c) Anodização

Para cada substrato foi empregado um tipo de eletrólito diferente. No substrato de Al somente foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico. Para as ligas de Al-Cu e Al-Si foram utilizadas nas suas soluções uma mistura de ácido sulfúrico com ácido oxálico. A solução eletrolítica empregada em cada substrato foi baseada na literatura. Foram utilizados quatro contra-eletrodos de chumbo, onde cada contra-eletrodo tem área de 30 cm².

c.1) Al

Foi feito um teste preliminar de anodização nas amostras de Al. O eletrólito utilizado na anodização das amostras de Al foi composto de ácido sulfúrico 8,5% em volume de solução. Na anodização preliminar do Al utilizou-se o ácido sulfúrico nesta faixa de concentração para que houvesse menor dissolução dos poros. Em seguida, aumentou-se a concentração da solução de anodização para 15% em volume de ácido sulfúrico.

A concentração de ácido sulfúrico foi aumentada procurando-se crescer mais a camada de óxido. Entretanto, constatou-se que em eletrólito mais concentrado não há um crescimento maior na espessura do filme, de modo que, em eletrólito 8,5% em volume de ácido sulfúrico houve o fornecimento dos melhores resultados.

c.2) Al para o ensaio de tração

As amostras de Al feitas para o ensaio de tração foram anodizadas em solução 8,5% em volume de ácido sulfúrico por litro de solução.

As amostras para o ensaio de tração foram anodizadas em eletrólito menos concentrado por apresentar uma área superficial maior. E também, pelo fato do retificador de corrente ter um limite de tensão máxima, a concentração foi diminuída para que houvesse menor fluxo de íons na solução eletrolítica.

As condições de processo para a anodização do substrato de Al são apresentadas na Tabela 3.4 a seguir. No processo de crescimento do filme de óxido foram variados os tipos de corrente (corrente contínua e pulsada), a temperatura do eletrólito, o ciclo de trabalho, o tempo de anodização, e o tipo de eletrólito.

Tabela 3.4 - Parâmetros de Anodização do Al em eletrólito 15% em volume de H₂SO₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AICC20	20	-	100	12	60
AICC13	13	-	100	15	30
AICP201	20	200	30	15	9
AICP202	20	200	90	15	13
AICP131	13	200	90	14	27
AICP203	20	200	90	12	27

Tabela 3.5 - Condições de Anodização do Al em solução 8,5% em volume de H₂SO₄ para o ensaio de tração

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AICP204	20	600	80	21	24
AICC201	20	-	100	21	30

O tempo real de anodização é o tempo total em que a corrente está ligada no processo. Por exemplo, para uma amostra anodizada durante 20 minutos com ciclo de trabalho de 80% a corrente está ligada durante 16 minutos (ton), e desligada durante 4 minutos. No processo por corrente contínua a corrente fica ligada pelo tempo que dura a anodização.

c.3) Liga Al-Cu

No processo de anodização das amostras de Al-Cu utilizou-se 2 tipos de solução: 1^a) ácido sulfúrico 10% em volume com 3% em massa de ácido oxálico 2^a) ácido sulfúrico 5% em volume com 3% em massa de ácido oxálico.

No processo de anodização da liga Al-Cu foi usada a mistura de ácido sulfúrico com ácido oxálico por ser citado pela literatura o uso destes ácidos como eletrólitos.

Constatou-se que em solução mais concentrada obtém-se um filme de óxido mais espesso. Contudo, com o objetivo de formar um filme com menor dissolução diminuiu-se a concentração de ácido sulfúrico.

As variáveis utilizadas no processo de anodização da liga Al-Cu são descritas nas Tabelas a seguir.

Tabela 3.6 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (sem tratamento térmico) em eletrólito 10% em volume de H_2SO_4 mais 3% em massa de ácido oxálico

Amostra	T(°C)	Tensão (V)	Ciclo de Trabalho (%)	Frequência (Hz)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC1	20	22	100	-	30
AlCuCC2	20	22	100	-	30
AlCuCC3	20	22	100	-	8
AlCuCP1	20	22	80	200	24
AlCuCP2	20	22	80	200	24
AlCuCP3	20	22	80	200	8

Tabela 3.7 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (sem tratamento térmico) em banho 5% em volume de H_2SO_4 mais 3% em massa de $H_2C_2O_4$

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC4	20	-	100	23	30
AlCuCC5	20	-	100	23	30
AlCuCP4	20	200	80	22	24
AlCuCP5	20	200	80	22	24

Tabela 3.8 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (tratada termicamente) em solução 5% em volume de H₂SO₄ mais 3% em massa de H₂C₂O₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC6	20	-	100	22	30
AlCuCC7	20	-	100	22	30
AlCuCP6	20	200	80	21	24
AlCuCP7	20	200	80	23	24

Tabela 3.9 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu (tratada termicamente) em eletrólito 10% em volume de H₂SO₄ mais 3% em massa de H₂C₂O₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC8	20	-	100	21	30
AlCuCC9	20	-	100	21	30
AlCuCP8	20	200	80	22	24
AlCuCP9	20	200	80	22	24

Tabela 3.10 - Condições de Anodização da liga Al-Cu em eletrólito 10% em volume de H₂SO₄ mais 3% em massa de H₂C₂O₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC10	20	-	100	21	30
AlCuCP10	20	600	80	21	30
AlCuCP11	20	600	80	21	30

Tabela 3.11 - Condições de Anodização das amostras de Al-Cu (utilizadas no ensaio tração) em eletrólito 10% em volume de H₂SO₄ mais 3% em massa de H₂C₂O₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCP12	20	600	80	21	30
AlCuCC11	20	-	100	21	30
AlCuCP13	20	600	80	21	20
AlCuCC12	20	-	100	21	30
AlCuCP14	20	600	80	21	30
AlCuCC13	20	-	100	22	30
AlCuCP15	20	600	80	21	26
AlCuCC14	20	-	100	21	30

c.4) Liga Al-Si

As condições de processamento das amostras da liga Al-Si são apresentadas nas tabelas que se seguem.

Tabela 3.12 - Condições de anodização da liga Al-Si sem tratamento térmico

Amostra	C T (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Freq (Hz)	Tempo real Anod (min)	Solução
AlSiCP1	80	22	20	200	24	4% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄
AlSiCC1	100	23	20	-	30	4% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄
AlSiCP2	80	22	20	200	24	8% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄
AlSiCC2	100	22	20	-	30	8% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄

Tabela 3.13 - Condições de anodização da liga Al-Si tratada termicamente

Amostra	C T (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Freq (Hz)	Tempo real Anod (min)	Solução
AlSiCP3	80	22	20	600	24	6% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄
AlSiCC3	100	23	20	-	30	6% vol H ₂ SO ₄ e 5% peso H ₂ C ₂ O ₄

Tabela 3.14 - Condições de anodização das amostras da liga Al-Si anodizadas (em eletrólito 8% em volume de H₂SO₄ e 5% em massa de H₂C₂O₄) e submetidas à EIE

Amostra	T(°C)	C T(%)	Tensão(V)	Freq (Hz)	Tempo real anodização (minutos)
AlSiCP4	20	80	22	200	24
AlSiCP5	20	80	22	200	24
AlSiCC4	20	100	22	-	30

Tabela 3.15 - Condições de Anodização dos corpos-de-prova de tração (da liga Al-Si) em eletrólito 8% em volume de H₂SO₄ e 5% em massa de H₂C₂O₄

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)
AlSiCC5	20	-	100	21	30
AlSiCC6	20	-	100	21	26
AlSiCP6	20	200	80	21	30
AlSiCP7	20	200	80	21	30
AlSiCP8	20	200	80	21	30
AlSiCC7	20	-	100	21	30
AlSiCP9	20	200	80	21	30
AlSiCC8	20	-	100	21	30

4) Caracterização das amostras

As etapas de caracterizações das amostras anodizadas são descritas a seguir.

Al, Liga Al-Cu , Liga Al-Si {
→ Espessura
→ Microscopia
→ Fluorescência de Raio - X
→ EIE
→ Dureza
→ Tração

Inicialmente verificou-se o efeito da concentração do eletrólito na espessura e morfologia do filme anódico. A concentração do eletrólito foi alterada visando obter a máxima espessura de filme.

Após a anodização da liga as amostras foram embutidas e observadas em microscópio ótico para obter as medidas da espessura do filme anódico.

As imagens dos poros foram feitas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo, com as quais pode-se avaliar a largura dos poros e o efeito das condições de anodização.

A caracterização eletroquímica das camadas feita por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) visa obter informações sobre a estrutura de camadas do filme e sobre sua resistência à corrosão.

A medida de dureza foi realizada para verificar a melhora nas propriedades da camada de óxido provocada por cada processo de anodização.

O ensaio de tração foi feito com o objetivo de determinar as propriedades mecânicas das amostras anodizadas. Avaliando a deformação, resistência mecânica, módulo de Young e o limite de escoamento das ligas sem e com anodização.

a) Microscopia ótica

As imagens de microscopia ótica foram feitas através de um microscópio ótico (Banco Metalográfico) Modelo Neophot 32 marca ZEISS na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP. As amostras anodizadas analisadas pela microscopia ótica foram: Al, Al-Cu, e Al-Si. O objetivo da microscopia ótica foi determinar a espessura do filme de óxido formado sobre o substrato de Al, Al-Cu e Al-Si. Foram realizadas dez medidas de espessura na seção transversal da camada anódica e extraído o valor médio.

Para a caracterização de espessura e microdureza, as amostras foram embutidas a frio em resina poliéster. Após o embutimento, as amostras passaram pelo lixamento. No processo de lixamento as amostras embutidas passaram pelas lixas (180, 220, 320, 400, 600, 800 e 1200) de carbeto de silício. Em seguida as amostras (embutidas) foram polidas em um pano especial com uma pasta de diamante de 6 μ m, e 1 μ m.

Nas medidas de microdureza foram feitas cinco impressões na seção transversal do filme de óxido, e determinada a microdureza média da camada de óxido. A microdureza da camada anódica foi determinada utilizando-se dois procedimentos distintos: dureza Vickers (HV) e dureza Knoop (HK). As medidas foram realizadas na seção transversal do filme, utilizando-se cargas de 20 gramas no filme do substrato de Al-Cu e de 25 gramas no filme do substrato de Al-Si. A medida da dureza Vickers foi realizada na Faculdade de Engenharia Mecânica na UNICAMP, e a dureza Knoop foi feita no CPqD (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações), localizado em Campinas. Foi realizado um estudo comparativo da nanodureza do filme de óxido por meio do Nanoindentador Hysitron Triboindenter no Laboratório de Plasma na Faculdade de Engenharia Mecânica UNESP/Guaratinguetá.

b) Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Foram feitas análises de EIE em amostras de Al, Al-Cu e Al-Si anodizado. A área analisada do Al anodizado foi de 100 mm^2 ; a área das amostras das liga Al-Cu e Al-Si anodizadas foi de 140 mm^2 . Todas as amostras analisadas pela EIE foram seladas em água fervente, e para retirar o efeito de borda durante a análise, as arestas destas amostras foram isoladas com resina.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em solução de NaCl 3% em massa. A montagem da célula eletrolítica consta de um eletrodo de referência (calomelano saturado), um contra eletrodo de platina, e a amostra em análise como eletrodo de trabalho. A amplitude de tensão aplicada foi de 10mV. Para aplicar esta tensão utilizou-se um potenciostato modelo PAR-273A e um analisador de frequência modelo SOLARTRON. As amostras de Al anodizado ao serem imersas em solução de NaCl foram analisadas imediatamente por EIE.

Para avaliação do potencial em circuito aberto em função do tempo foi feito um monitoramento do potencial no início e no final da análise de impedância. A amostra foi imersa por 3 horas, e em seguida, antes de ser iniciada a medida esperou-se a estabilização do potencial por alguns minutos e anotou-se o valor do potencial para começar a análise, e ao final do experimento foi anotado o valor do potencial final.

A interpretação dos resultados foi feita com base no circuito equivalente de Kim, descrito na Figura 3.9 a seguir, [KIM et al., 1999]. A partir da curva de impedância foram calculadas as resistências da camada porosa e barreira e as capacitâncias da camada barreira e porosa através do programa Boukamp .

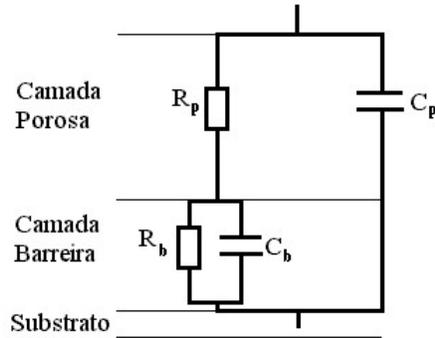


Figura 3.9: Modelo do Circuito Equivalente do filme de óxido crescido sobre os substratos de Al, e das ligas Al-Cu e Al-Si, [KIM et al., 1999].

Onde

C_p =capacitância da camada porosa

C_b =capacitância da camada barreira

R_p =resistência da camada porosa

R_b =resistência da camada barreira

O programa Boukamp foi utilizado para determinar o ajuste dos dados experimentais do filme anódico das ligas Al-Cu e Al-Si. A resistência da solução não foi calculada pelo fato da análise de impedância não ter sido feita a altas frequências.

O cálculo das propriedades do filme feito sobre o Al foi baseado no modelo de Gonzalez.

A capacitância da camada porosa (C_p) foi calculada a partir do gráfico de módulo da impedância em função do logaritmo da frequência. A impedância é dada por $Z=1/(\omega C)$, onde $\omega=2\pi f$ sendo f a frequência. O valor de frequência utilizado foi a partir do ângulo máximo do gráfico de Bode Fase (na região de altas frequências), e o módulo da impedância usado corresponde à frequência de ângulo de fase máximo. A capacitância da camada porosa selada será dada pelo inverso da impedância vezes ω .

A capacitância da camada barreira (C_b) foi determinada pelo mesmo procedimento usado no cálculo da capacitância da camada porosa. Contudo, o valor de frequência utilizado foi a partir do ângulo máximo do gráfico de Bode Fase (na região de baixas frequências).

No cálculo de R_p realiza-se o seguinte processo: a partir do gráfico (fase X log frequência), na frequência onde o ângulo de fase é mínimo prolonga-se uma linha reta até a curva do gráfico módulo de impedância x log frequência. A partir desta curva a resistência da camada porosa (R_p) é dada pelo valor do módulo da impedância, conforme é apresentado nas Figuras 3.10 e 3.11.

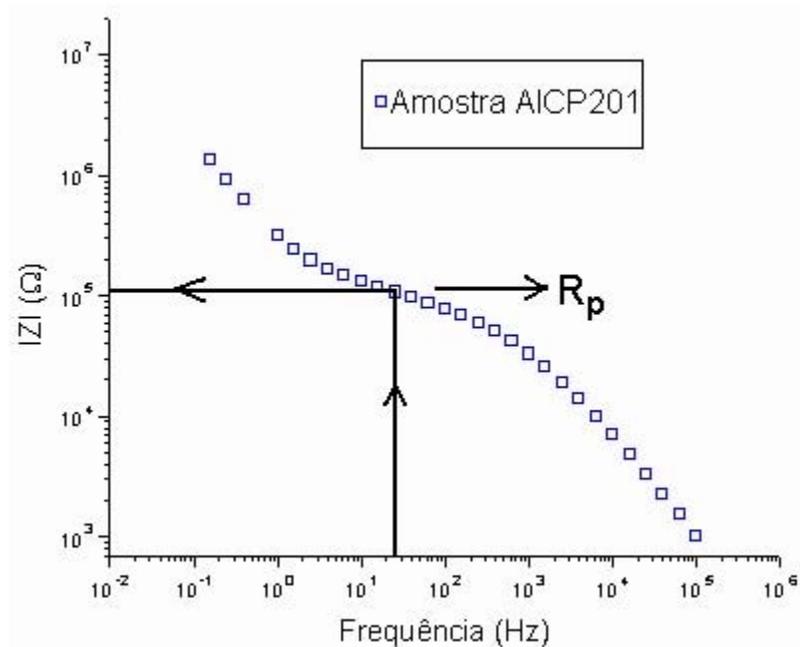


Figura 3.10: Diagrama de Bode apresentando a maneira de calcular R_p

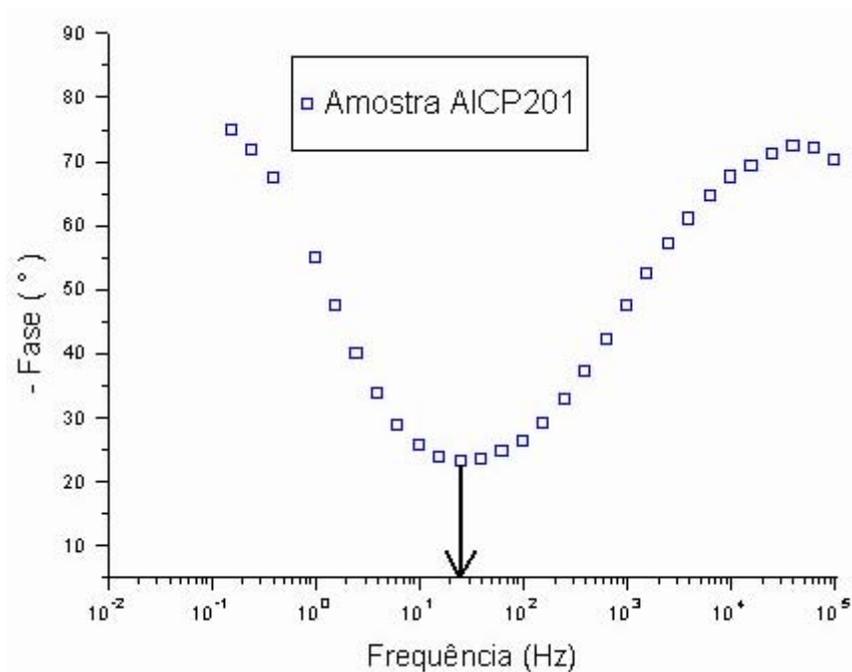


Figura 3.11: Diagrama de Bode apresentando a maneira de calcular Rp

c) Microscópio Eletrônico de Varredura

As amostras analisadas por microscopia eletrônica de varredura foram embutidas em resina e colocadas no microscópio. No MEV foram obtidas imagens das amostras da liga Al-Cu, e Al-Si. O MEV modelo Jeol JXA 840A foi utilizado na Faculdade de Engenharia Mecânica na UNICAMP.

Para análise de topografia da liga Al-Cu e Al-Si foi depositada uma camada (de 18 a 20nm) de ouro por “sputtering” na superfície das amostras. A análise de EDS feita no filme de óxido foi obtida a partir da evaporação de carbono na amostra anodizada.

A microscopia eletrônica de varredura teve como função obter imagens superficiais e de composição química do filme de óxido por EDS.

As imagens superficiais foram obtidas através dos elétrons retroespalhados. O detector dos elétrons retroespalhados mostra uma imagem por diferença de número atômico. Se em uma imagem existem dois compostos de fases diferentes, os mesmos poderão ser determinados pela diferença de contraste. Esta análise foi realizada no sentido de avaliar a dispersão da fase θ (CuAl_2) na matriz metálica.

d) Fluorescência de raio-x

O equipamento utilizado na análise de fluorescência de raio-x foi o Espectrômetro de fluorescência de raio-x, marca Rigaku modelo RIX – 3100. Para análise da composição química por fluorescência de raio-x as amostras de Al, da liga Al-Cu e Al-Si foram cortadas em tamanho de $20 \times 20 \text{ mm}^2$, em seguida lixadas (até a lixa 400mesh).

e) MEV de emissão de campo

Os filmes das amostras anodizadas foram observados na sua seção transversal no MEV de emissão de campo. Para tanto, as amostras foram submetidas às seguintes etapas: inicialmente fez-se um chanfro no meio da amostra, e em seguida a amostra foi imersa em nitrogênio líquido e fraturada. O MEV de emissão de campo modelo JSM-6330F foi operado no LME no Laboratório Nacional da Luz Síncrotron, Campinas-SP-Brasil.

A microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo foi utilizada para verificar o efeito dos diferentes processos de anodização no diâmetro e morfologia dos poros de óxido de alumínio.

f) Ensaio de Tração

Para o ensaio de tração as amostras de Al, Al-Cu, e Al-Si foram presas pelas suas extremidades laterais no equipamento Servo Hidráulico Modelo 810 TestStar II. A velocidade do ensaio de tração nestas amostras foi de 0,01 mm/segundos.

Os corpos de prova de Al submetidos ao ensaio de tração e determinação das propriedades mecânicas foram três. Um corpo-de-prova sem revestimento, um revestido por corrente contínua e outro por corrente pulsada.

Os corpos de prova da liga Al-Cu analisados para determinação das propriedades mecânicas foram dez. Quatro corpos de prova sem tratamento térmico, dois corpos de prova com tratamento térmico, dois anodizados por corrente contínua e dois anodizados por corrente pulsada.

Os corpos de prova da liga Al-Si submetidos ao ensaio de tração e determinação das propriedades mecânicas foram seis. Um sem tratamento térmico, um tratado termicamente, dois revestidos por corrente pulsada e dois revestidos por corrente contínua.

Capítulo 4

Resultados e Discussão dos Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização do filme crescido anodicamente sobre Al, em seguida os dados relativos ao filme anódico produzido sobre a liga Al-Cu e por último os dados do filme crescido anodicamente sobre a liga Al-Si. A caracterização das amostras consiste na análise da espessura da camada por microscopia ótica, da sua morfologia através da microscopia eletrônica de varredura, e também da avaliação do rendimento do processo. A relação entre porosidade e características eletroquímicas serão determinadas através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. As propriedades mecânicas do filme serão obtidas através dos ensaios de dureza e tração.

I - CARACTERIZAÇÃO DO FILME ANÓDICO CRESCIDO SOBRE ALUMÍNIO

1. Medidas de espessura dos filmes de óxido

Na caracterização preliminar do filme anódico crescido sobre o Al procurou-se determinar quais condições de anodização permitem obter filmes mais espessos na tensão máxima disponível no laboratório. Inicialmente as amostras de Al foram produzidas em eletrólito 8,5% em volume de H₂SO₄. Posteriormente utilizou-se um eletrólito com 15% em volume de ácido sulfúrico. A concentração de ácido foi aumentada no intuito de obter um filme mais espesso.

As espessuras das amostras processadas na concentração de 15% em volume de H₂SO₄ estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições de Anodização do Al em solução 15% em volume de H₂SO₄ e espessura da camada do óxido produzido

Amostra	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)	Rendimento (µm/min)
AICC20	20	100	12	60	24	0,4
AICC13	13	100	15	30	17	0,56
AICP201	20	30	15	9	16	1,78
AICP202	20	90	15	14	13	0,93
AICP131	13	90	14	27	13	0,48
AICP203	20	90	12	27	11	0,41

Nas anodizações realizadas em temperatura de 20°C, o ciclo de trabalho (CT) de 30% é mais interessante para produzir uma camada mais espessa, desde que processado em tensão de 15V e em um curto período de tempo.

A temperatura de 13°C é mais interessante para anodizações processadas por corrente contínua.

A anodização feita pela corrente pulsada mostrou um bom resultado com relação ao rendimento da amostra AlCP202, que foi processada com ciclo de trabalho de 90% e em um curto período.

A amostra AlCP202 anodizada por corrente pulsada a 20°C com tensão de 15V em 14 minutos mostrou um rendimento maior comparativamente à amostra AlCC20 anodizada por corrente contínua a 20°C com tensão de 12V em 60 minutos. Este fato mostra que a anodização feita por corrente pulsada em temperatura e tensão alta é mais vantajosa para produzir uma camada de óxido mais espessa.

O rendimento mais alto é observado em anodização com ciclo de trabalho de 30% e temperatura de 20°C. A anodização processada com ciclo de trabalho de 90% a 20°C proporcionou um alto rendimento. O processo de anodização por corrente pulsada em temperatura de 20°C (próxima à temperatura ambiente) é mais produtivo e leva a um menor gasto de energia para manter a temperatura do banho.

2. MEV por emissão de campo

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam imagens de amostras de alumínio anodizado nas condições de corrente contínua e corrente pulsada.

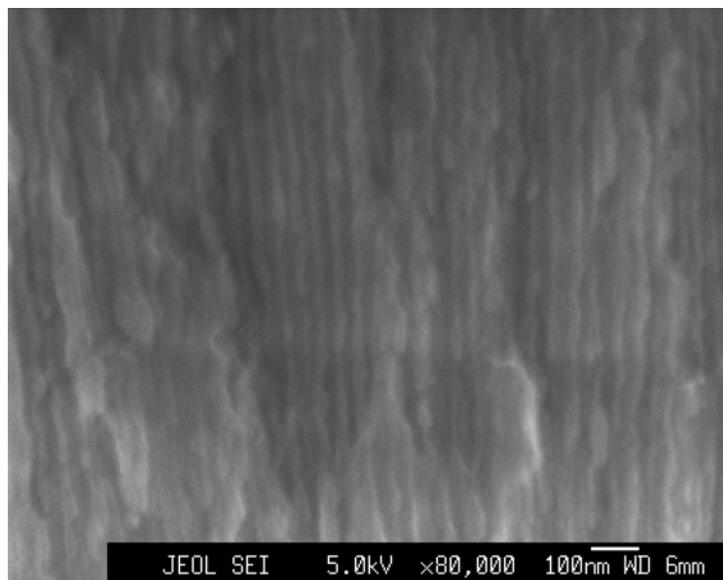


Figura 4.1: Imagem obtida em MEV com emissão de campo da camada porosa do filme feito por corrente contínua

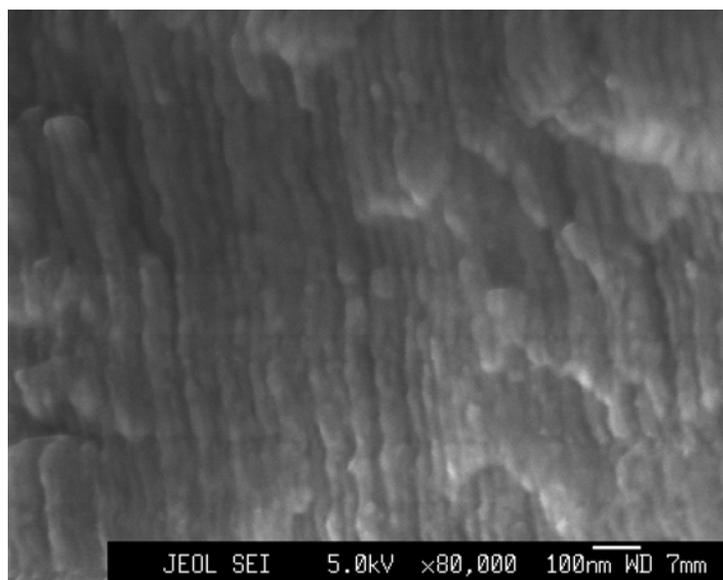


Figura 4.2: Imagem obtida em MEV com emissão de campo da camada porosa do filme feito por corrente pulsada

O crescimento das paredes do filme ocorreu perpendicularmente ao substrato base. Pelo fato da fratura ser realizada no meio da amostra permitiu somente avaliar a região dos poros do filme (camada porosa).

A imagem do Al anodizado por corrente contínua mostra a parede dos poros mais regular, enquanto o processo por corrente pulsada no Al puro apresenta uma estrutura não retilínea das paredes porosas. O crescimento da estrutura dos poros do filme feito em corrente pulsada no Al tem um aspecto corrugado.

O cálculo do tamanho médio dos poros foi realizado usando-se o programa “Scion Image” de tratamento de imagem. A região de poros escolhida para análise mostra a região escura (região dos poros) e a região clara (região da parede dos poros).

Os valores do diâmetro de poro estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores de tamanho de poro da região da camada porosa do filme de óxido

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Tamanho do poro (nm) \bar{X} ; s
AICP202	90	14 ; 4
AICC13	100	22 ; 3

Sendo \bar{X} =média de tamanho de poro, e s=desvio padrão

O filme anódico crescido em alumínio apresenta uma média de tamanho de poro de 22 nm no filme produzido por CC e de 14 nm no filme feito em corrente pulsada.

A tabela dos valores de tamanho de poro mostra que o filme processado por corrente pulsada tende a uma média de tamanho de poro menor, e o filme feito por corrente contínua apresenta média maior no tamanho de poro.

Estes valores obtidos estão de acordo com a literatura, que relata a anodização de uma amostra de Al onde foi aplicada uma tensão de 12 a 24 V. Nesta anodização os poros apresentaram um tamanho médio de 19 nm no diâmetro dos poros, [O’SULLIVAN, WOOD, 1970].

3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Foi realizado um estudo através da análise das medidas de impedância eletroquímica da camada de óxido de alumínio crescido sobre o Al (Al 1100). O circuito elétrico equivalente associado ao filme crescido sobre Al foi baseado no modelo proposto por Gonzalez. O valor de Rb não pode ser determinado pela limitação do gráfico de impedância e por apresentar um valor muito grande, [GONZÁLEZ et al., 1999].

As curvas de EIE das amostras anodizadas e seladas são apresentadas na forma de gráficos de Bode Fase x log frequência e $|Z|$ x log frequência nas Figuras 4.3 e 4.4.

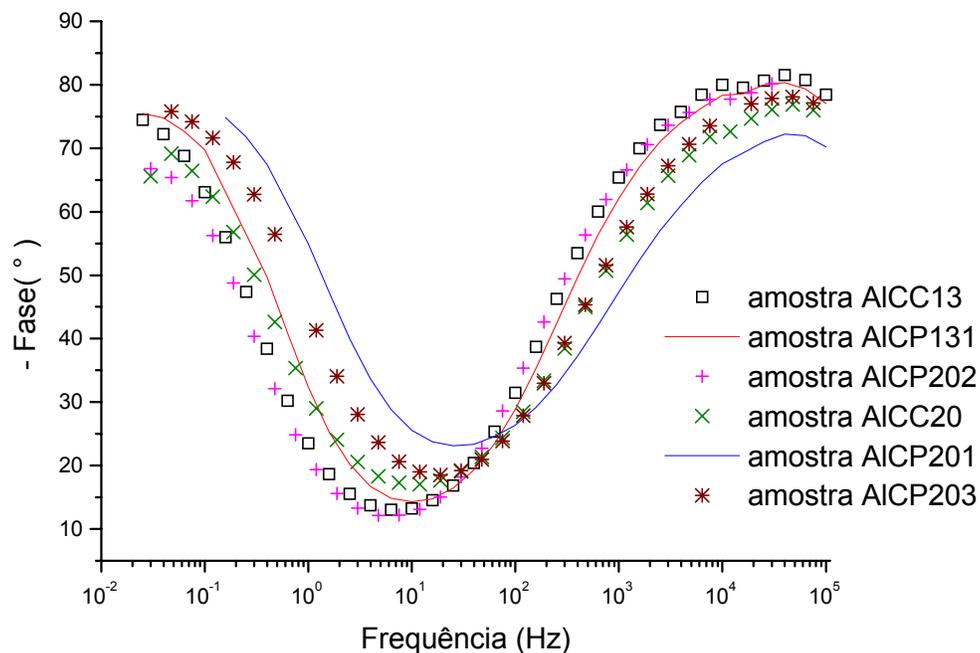


Figura 4.3: Curvas de Bode - fase da Impedância Eletroquímica em solução de NaCl 3% das amostras de Al anodizadas

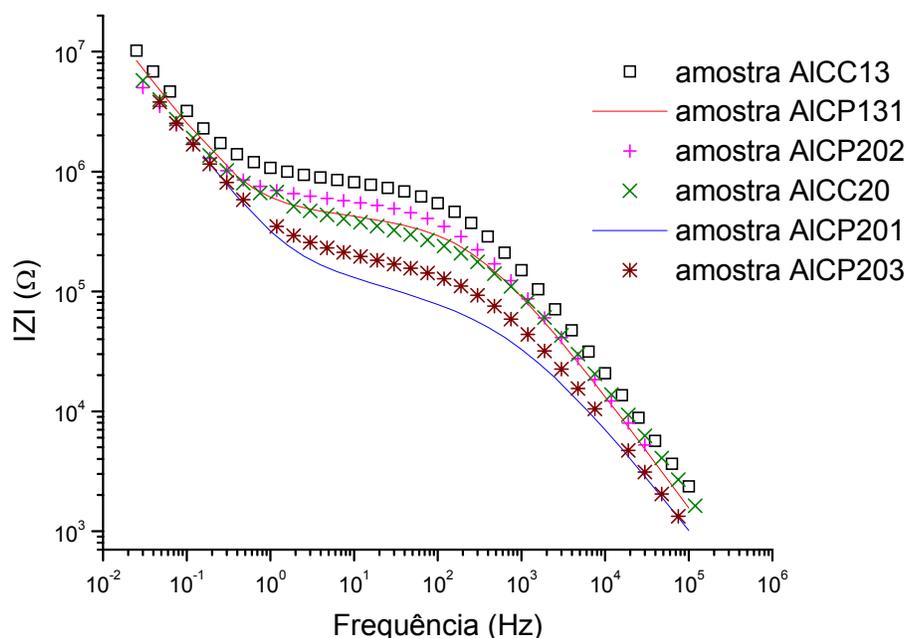


Figura 4.4: Curvas de Bode -módulo da Impedância Eletroquímica em solução de NaCl 3% das amostras de Al anodizadas

Nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 são apresentadas em ordem decrescente as capacitâncias da camada porosa e barreira, e as resistências da camada porosa e barreira das amostras anodizadas por corrente contínua e pulsada processadas sob diferentes condições, e seladas.

Tabela 4.3 - Valores das Capacitâncias da camada porosa do filme de óxido e condições de processamento do filme

Amostra	Cp (F)	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Espessura (µm)	Tensão (V)	Tempo real Anod (minutos)
AICP201	$1,8 \times 10^{-9}$	20	30	16	15	9
AICP203	$1,6 \times 10^{-9}$	20	90	11	12	27
AICP131	$1,1 \times 10^{-9}$	13	90	13	14	27
AICP202	$1,0 \times 10^{-9}$	20	90	13	15	14
AICC20	$8,2 \times 10^{-10}$	20	100	24	12	60
AICC13	$7,1 \times 10^{-10}$	13	100	17	15	30

Tabela 4.4 - Valores das Resistências da camada porosa do filme de óxido e condições de processamento do filme

Amostra	R _p (Ω)	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real Anodização (minutos)
AlCC13	8,5 x 10 ⁵	13	100	15	30
AlCP202	6,0 x 10 ⁵	20	90	15	14
AlCP131	4,2 x 10 ⁵	13	90	14	27
AlCC20	3,8 x 10 ⁵	20	100	12	60
AlCP203	1,8 x 10 ⁵	20	90	12	27
AlCP201	1,1 x 10 ⁵	20	30	15	9

Tabela 4.5 - Valores das Capacitâncias da camada barreira do filme de óxido e condições de processamento do filme

Amostra	C _b (F)	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real Anodização (minutos)	Espessura (μm)
AlCP202	1,1 x 10 ⁻⁶	20	90	15	14	13
AlCP203	8,8 x 10 ⁻⁷	20	90	12	27	11
AlCC20	8,3 x 10 ⁻⁷	20	100	12	60	24
AlCP131	7,6 x 10 ⁻⁷	13	90	14	27	13
AlCP201	7,4 x 10 ⁻⁷	20	30	15	9	16
AlCC13	6,2 x 10 ⁻⁷	13	100	15	30	17

Pelos valores apresentados, é possível analisar as propriedades (C_p, C_b, e R_p) das amostras relacionando-as com suas condições de processamento. Os altos valores de capacitância (para as amostras de mesma espessura) indicaram a presença de um filme de óxido mais poroso, e de menor resistência.

Quando a anodização é processada em temperatura de 13°C nota-se maior valor de R_p para a amostra anodizada por corrente contínua e de espessura mais alta. Este fator é verificado relacionando as amostras AlCC13 e AlCP131. A amostra AlCC13 foi anodizada a 13°C por corrente contínua e tem espessura de 17 μ m, a amostra AlCP131 foi processada a 13°C por corrente pulsada e apresenta uma espessura de 13 μ m.

Uma camada de óxido anodizada à 20°C por corrente contínua (que é espessa) proporciona à mesma maior resistência da camada porosa. Este fato é verificado quando compara-se as amostras AlCC20 (de espessura 24 μ m feita por corrente contínua à 20°C) e AlCP203 (de espessura 11 μ m anodizada por corrente pulsada à 20°C).

A amostra AlCP201 mostrou ser uma das amostras mais porosas por apresentar a menor resistência da camada porosa; e pelos valores mais altos de capacitância da camada porosa e barreira quando comparado aos valores mais baixos de capacitância das outras amostras.

Ser mais porosa significa que o valor da capacitância é relativamente alto quando compara-se um mesmo conjunto de amostras. A capacitância é dada por $C = \epsilon \epsilon_0 A_o / d$, considerando um capacitor ideal de placas paralelas, ϵ_0 constante, e admitindo-se ter os mesmos valores para A e d. Quando a solução salina entra em contato com o filme e existem grandes quantidades de poros, significa que muita solução de NaCl entrou nos poros, e o valor de ϵ será alto, e por conseguinte, o da capacitância também. Adotou-se o valor da ϵ da solução de NaCl ser próximo à ϵ da água dada por 78, [AIPH, 1972] e a $\epsilon_{Al_2O_3}$ sendo dada por 10, [AIPH, 1972].

Assim, como o valor da capacitância da amostra AlCP201 é mais alto em relação às outras amostras, significa que seu ϵ é maior, e desta forma o filme de óxido terá grande porosidade. Desta maneira, a porosidade do filme é proporcional à capacitância.

A amostra AlCP202 (Corrente Pulsada) mostrou o maior valor de resistência da camada porosa entre todas as amostras preparadas a 20°C, embora em menor tempo de anodização. Os valores obtidos das capacitâncias da camada barreira e da camada porosa da amostra AlCP202

comparados com os valores da amostra AICC13 (Corrente Contínua) preparada à mesma tensão são uma indicação de que a camada de óxido da amostra AICP202 tem uma alta constante dielétrica, significando que a camada é mais porosa. O alto valor de resistência da camada porosa da amostra AICC13 pode ser devido à sua maior espessura.

Comparando as amostras AICP202 e AICP131 (ambas de mesma espessura) nota-se que as mesmas têm propriedades similares, mostrando a vantagem de preparação das amostras a uma temperatura de anodização mais elevada para o caso da corrente pulsada.

Dentre as amostras analisadas por EIE, o procedimento de anodização por corrente pulsada à temperatura de 20°C apresentou uma camada de óxido com maior R_p e C_b . Ter maior C_b é um bom resultado, uma vez que a camada barreira é que protege o substrato contra o ataque da corrosão.

As amostras com características similares (mesmos valores de R_p , C_p , e C_b) foram obtidas usando corrente pulsada a uma temperatura de solução de 20°C e em um menor tempo de anodização comparativamente às amostras preparadas com corrente contínua.

A amostra produzida com ciclo de trabalho de 30% apresentou a camada mais porosa, e o menor valor de resistência da camada porosa.

A curva do ângulo de fase das amostras anodizadas apresenta um ponto de mínimo. Este ponto varia de acordo com as propriedades do filme anódico. O menor valor do ponto de mínimo está associado ao filme menos poroso. Na medida em que o valor do ponto de mínimo aumenta, o filme fica mais poroso e suas propriedades pioram, como é verificado pelos valores da amostra AICP201.

No gráfico de módulo de impedância os patamares entre as inclinações da curva são também representativos das propriedades do filme de óxido. Quanto mais baixo este patamar mais poroso o filme se mostra e com menor resistência da camada porosa. A partir do momento

que este patamar aumenta em valor de módulo, a qualidade do filme melhora, sua resistência aumenta, a capacitância diminui e o filme se torna menos poroso.

Através deste patamar pode-se calcular o valor da resistência do filme a partir do ponto mínimo do ângulo de fase deste mesmo filme.

É vantajoso do ponto de vista econômico anodizar amostras de alumínio a temperatura de solução próxima à temperatura ambiente usando corrente pulsada com alto ciclo de trabalho. Quando utiliza-se um alto valor de ciclo de trabalho a potência do retificador necessária para anodizar é similar a usada em corrente contínua. E por trabalhar com temperatura da solução próxima à ambiente a energia para manter a temperatura constante é menor, [REGONE, FREIRE, BALLESTER, 2001], [REGONE, FREIRE, BALLESTER, 2001 (A)].

4. Dureza do filme crescido anodicamente sobre Al

Na Tabela 4.6 estão os resultados das medidas de dureza Vickers feitas num corte transversal dos filmes de óxido crescidos anodicamente sobre amostras de Al.

Tabela 4.6 - Valores de Dureza Vickers do filme de óxido crescido anódicamente sobre Al e condições de anodização

Amostra	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo anodização (minutos)	Espessura (µm)	Dureza (HV)
AICC20	20	100	12	60	24	416
AICC13	13	100	15	30	17	603
AICP201	20	30	15	30	16	468
AICP202	20	90	15	15	13	516
AICP131	13	90	14	30	13	556
AICP203	20	90	12	30	11	-

Ao ser realizada a medida de dureza do filme de óxido notou-se a variação de seu valor ao longo do filme. Na região próxima ao substrato o filme apresenta dureza superior, contudo se a medida for feita no centro do filme a mesma terá um valor mais baixo.

No processo feito pela corrente contínua nota-se que a anodização feita em temperatura de 13°C produz um filme de óxido mais duro (amostra AICC13) em relação a um filme feito com temperatura de 20°C (amostra AICC20).

A produção de amostras por corrente pulsada apresentou o maior valor de dureza para ciclo de trabalho de 90% e temperatura de 13°C (amostra AICP131). O processamento de amostras a 20°C e com ciclo de trabalho de 30% proporcionou um valor de dureza mais baixo (amostra AICP201).

O processo em que utiliza a corrente pulsada à temperatura ambiente forma um filme com dureza superior ao obtido por corrente contínua à mesma temperatura.

5. Ensaio de tração do Al anodizado

A seguir, descreve-se os resultados dos ensaios de tração realizados em corpos-de-prova (de chapas comerciais - Al 1100) de Al na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP no Laboratório de Propriedades Mecânicas.

As condições de anodização do Al estão especificadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Condições de Anodização dos corpos-de-prova de Al

Amostra	T(°C)	Ciclo de Trabalho (%)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AICP204	20	80	24	28
AICC201	20	100	30	25

Os resultados do ensaio de tração do Al e do Al anodizado são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores das propriedades mecânicas dos corpos-de-prova de Al submetidos ao ensaio de tração

Amostra	Def. (%)	Lim. Res. Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Lim. Esc. 0,2% (MPa)
Al	2 ± 1,4	124 ± 2	60 ± 2	114 ± 1
AICC201	3 ± 1,4	120 ± 2	57 ± 2	114 ± 1
AICP204	4,7 ± 1,4	123 ± 2	61 ± 2	116 ± 1

Onde: def=deformação

Lim. Res. Tração= limite de resistência à tração

Lim. Esc. 0,2%= limite de escoamento à 0,2%

Al= amostra Al sem revestimento

CC=corrente contínua

CP=corrente pulsada

Os valores de limite resistência à tração, módulo de Young, e limite de escoamento à 0,2% estão bem próximos. Desta forma, a formação do filme de óxido sobre o substrato de alumínio não alterou estas propriedades.

As curvas de tensão em função da deformação das 3 amostras de Al estão apresentadas na Figura 4.5 a seguir.

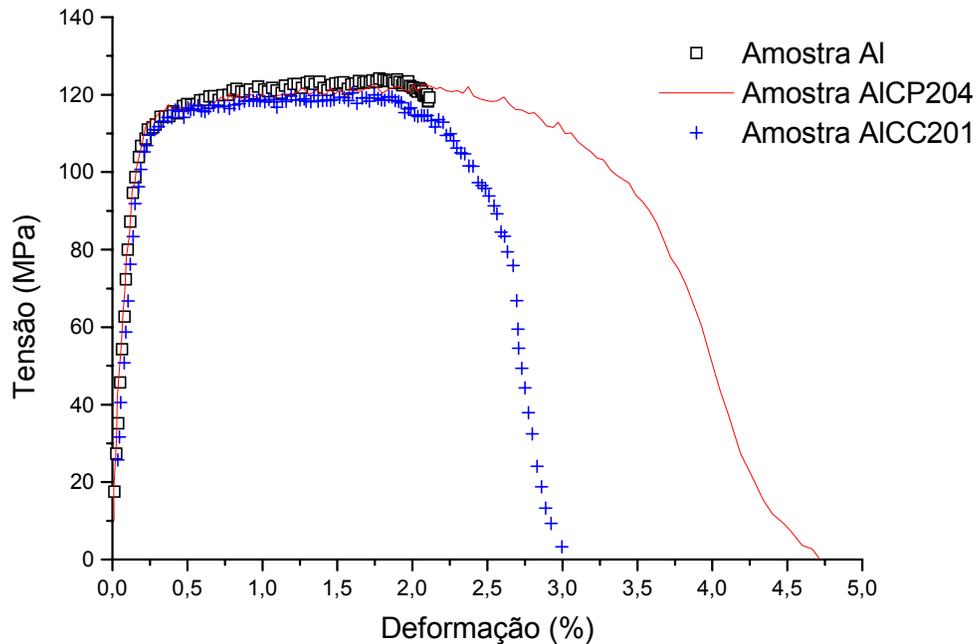


Figura 4.5: Curvas tensão x deformação nos corpos-de-prova de Al ensaiados a 0,01 mm/segundo.

Análise dos corpos-de-prova do ensaio de tração por meio do MEV

Em seguida são mostradas imagens de microscopia de varredura das amostras submetidas ao ensaio de tração. As imagens da amostra após sua ruptura mostram como o filme se apresenta após o ensaio. A direção do ensaio de tração em relação ao corpo de prova é indicada pelas setas a seguir.

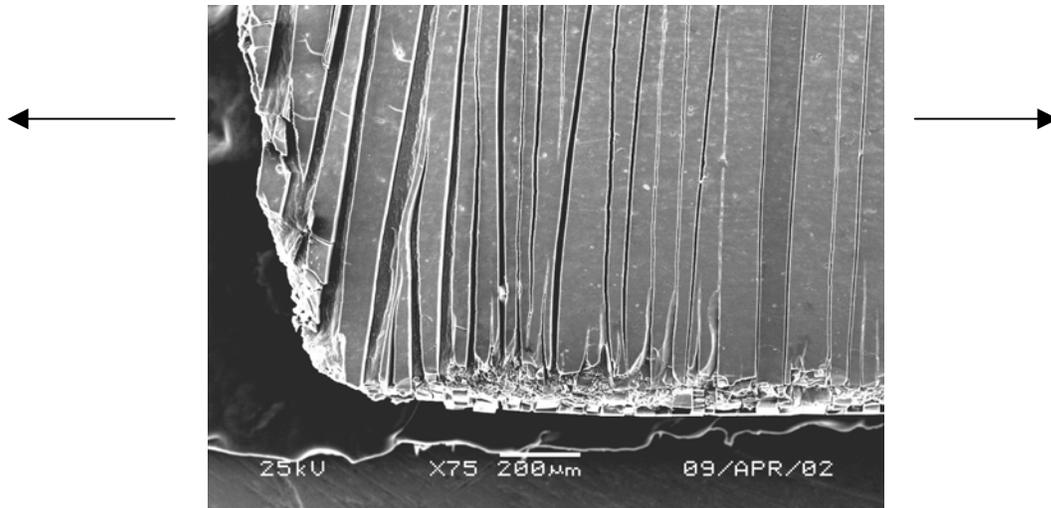


Figura 4.6: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente contínua) após ser submetido ao ensaio de tração.

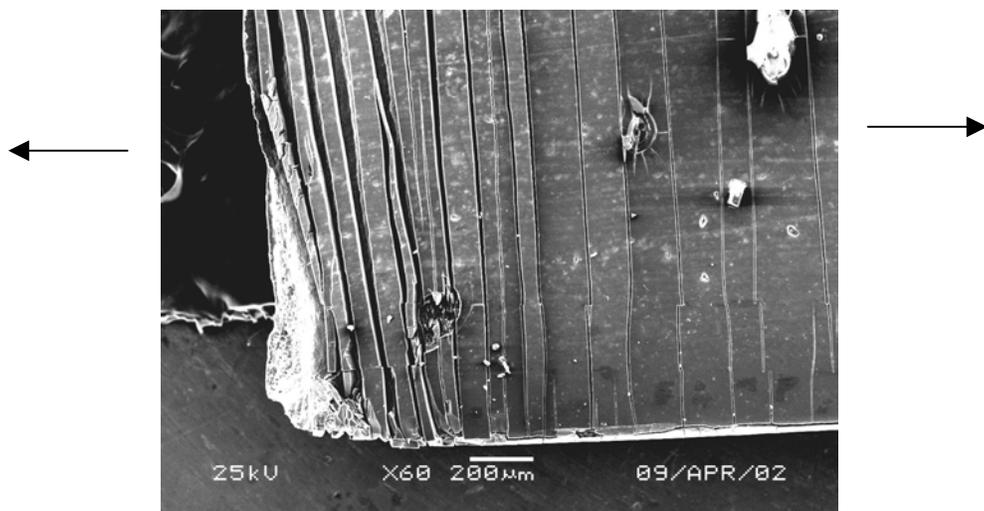


Figura 4.7: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente pulsada) após ser submetido ao ensaio de tração.

A imagem da amostra do Al anodizado após o ensaio de tração mostra (na região próxima à fratura) que o filme se partiu em estrias bem definidas, e na direção perpendicular à tração.

As imagens realizadas em maior aumento mostram que o filme de óxido cliva-se de forma retilínea, (Figuras 4.8 e 4.9).

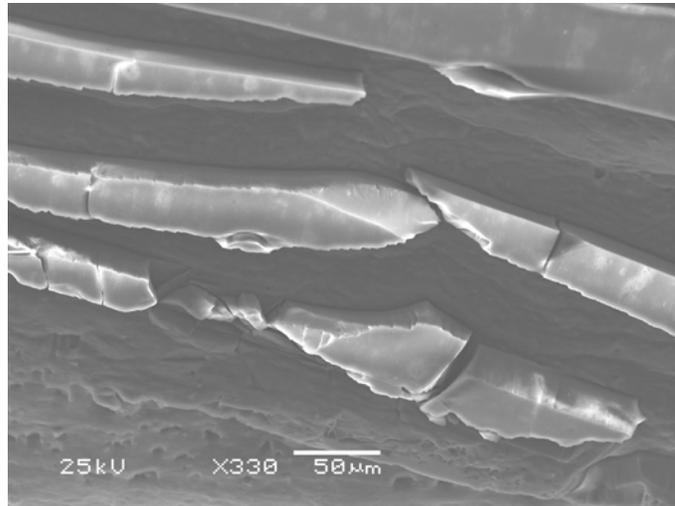


Figura 4.8: Micrografia ótica do corpo-de-prova (anodizado por corrente contínua) após ser rompido no ensaio de tração

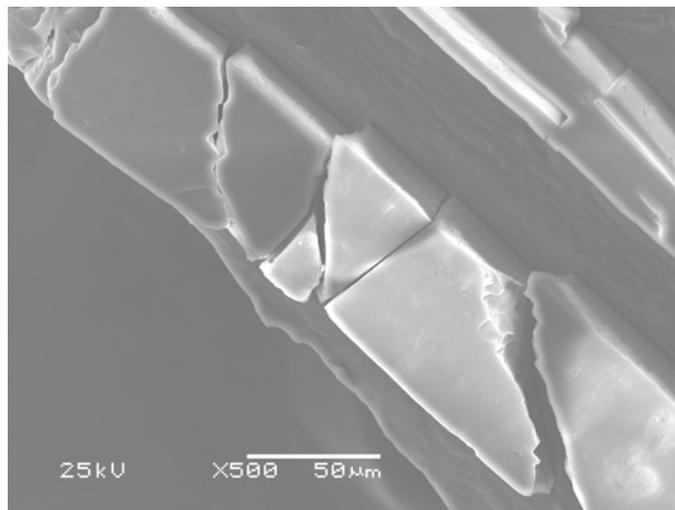


Figura 4.9: Micrografia ótica do corpo-de-prova do corpo-de-prova (anodizado por corrente pulsada) após ser rompido no ensaio de tração

Tratamento térmico na liga Al-Cu

Nas primeiras anodizações foi constatada a formação de um filme não uniforme ao longo do substrato. Por esta razão optou-se por fazer um tratamento térmico nas amostras antes do processo de anodização e notou-se uma melhora no filme formado sobre as amostras nestas condições, [REGONE, FREIRE, BALLESTER, 2003]. Em seguida são apresentadas as imagens obtidas por MEV das ligas sem e com tratamento térmico.

O processo de tratamento térmico das amostras de Al-Cu passou pelas seguintes fases: as amostras foram aquecidas a aproximadamente 540°C durante duas horas, e em seguida resfriadas bruscamente em água à temperatura ambiente. Este tratamento térmico foi feito na intenção de diminuir o efeito da fase θ (CuAl_2) no crescimento do filme de óxido.

Análise da liga Al-Cu (sem TT) por meio de MEV

Foi utilizada a análise de MEV (imagem de elétrons retroespalhados) nas amostras sem tratamento térmico para verificar como estava distribuída a fase θ na matriz metálica. Em seguida a Figura 4.10 mostra a foto obtida.



Figura 4.10: Micrografia (MEV) da liga Al-Cu sem tratamento térmico

A foto feita na amostra sem tratamento térmico mostra a dispersão da fase $\theta(\text{CuAl}_2)$ na matriz metálica. Nas amostras sem tratamento térmico a fase CuAl_2 (região de elementos de maior número atômico) está mais aglomerada e em maior quantidade em relação à matriz metálica. A Figura 4.11 apresenta a imagem obtida para as amostras tratadas termicamente, mostrando que a fase CuAl_2 apresenta-se bem distribuída e mais dispersa na matriz metálica.



Figura 4.11: Micrografia (MEV) da liga Al-Cu tratada termicamente

II - CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO CRESCIDO ANODICAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DA LIGA Al-Cu

1. Anodização das amostras e medidas de espessura do filme de óxido

Foram anodizadas as ligas Al-Cu sem e com tratamento térmico, verificando-se a influência da variação da concentração do eletrólito. As variações de eletrólito e das condições de anodização (ciclo de trabalho, tempo real de anodização) foram feitas com o objetivo de obter as maiores espessuras de filme de óxido. Na análise da medida de espessura serão relatados, inicialmente, os resultados das amostras não tratadas termicamente e em seguida, das amostras com tratamento térmico.

1.a) Amostras sem tratamento térmico

Avaliação da influência da composição do eletrólito na espessura e uniformidade do filme anódico.

Os resultados das medidas de espessura dos filmes de óxido das ligas Al-Cu preparadas a 20°C com tensão final de 22V são descritos na tabela 4.9 a seguir.

Tabela 4.9 - Espessura e Condições de Anodização da Liga Al-Cu sem tratamento térmico

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Frequência (Hz)	Tempo real anodização (minutos)	Solução Eletrolítica	Espessura (μm)
AlCuCC1	100	22	-	30	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10 a 33
AlCuCC2	100	22	-	30	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	7 a 20
AlCuCP1	80	22	200	24	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10 a 15
AlCuCP2	80	22	200	24	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8 a 30
AlCuCC4	100	23	-	30	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	7 a 13
AlCuC C5	100	23	-	30	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5 a 13
AlCuCP4	80	22	200	24	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6 a 10
AlCuCP5	80	22	200	24	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	4 a 10

A anodização em eletrólito mais concentrado (10% em volume de H_2SO_4 com 3% em massa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) das amostras não tratadas termicamente mostrou que o filme de óxido formado tem uma variação da espessura de 7 a $33\mu\text{m}$ em processo feito pela corrente contínua e de 8 a $30\mu\text{m}$ em corrente pulsada.

O eletrólito menos concentrado (5% em volume de H_2SO_4 com 3% em massa de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) foi utilizado para que ocorresse menor dissolução do filme. Contudo, constata-se que a utilização de um eletrólito menos concentrado fornece um filme menos espesso, entretanto nota-se uma maior reprodutibilidade de processo.

Avaliação por Microscopia Ótica das amostras de Al-Cu (sem TT) anodizadas

Foram feitas imagens de microscopia ótica no analisador de imagem Neophot na Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP/Laboratório de Metalografia. Estas fotos mostram a variação da espessura da camada de óxido das ligas Al-Cu sem tratamento térmico (amostra AlCuCP1 e AlCuCC2), Figuras 4.12 e 4.13.

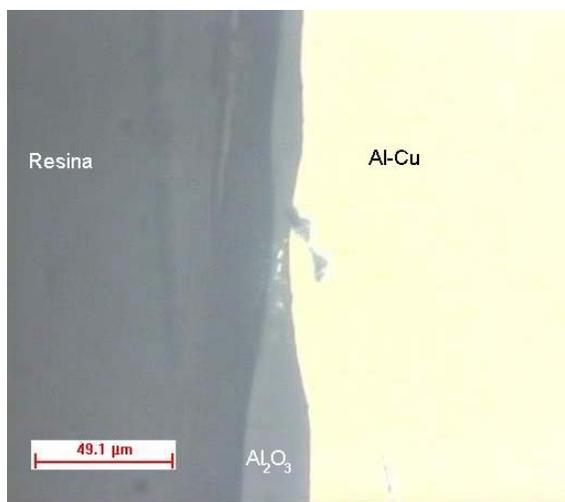


Figura 4.12: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu (sem tratamento térmico) anodizada em corrente contínua (amostra AlCuCC2)

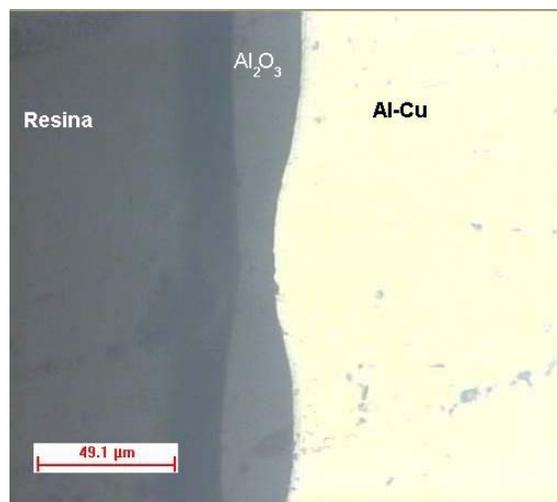


Figura 4.13: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu (sem tratamento térmico) anodizada em corrente pulsada (amostra AlCuCP1)

1.b) Amostras com tratamento térmico

Avaliação da composição do eletrólito e condições de anodização

Em seguida será vista a influência da concentração do eletrólito e das condições de anodização (ciclo de trabalho, tempo real de anodização) nas amostras com tratamento térmico.

A Tabela 4.10 apresenta os valores de espessura para as amostras anodizadas sob condições diferentes, mas mantendo-se a temperatura constante em 20°C.

Tabela 4.10 – Condições de anodização e Espessura da Liga Al-Cu com tratamento térmico

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão Final (V)	Tempo real anodização (minutos)	Solução Eletrolítica	Espessura (μm)
AlCuCC8	100	21	30	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	12 a 19
AlCuCC9	100	21	30	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11 a 19
AlCuCP8	80	22	24	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10
AlCuCP9	80	22	24	10% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	11
AlCuCC6	100	22	30	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	8
AlCuCC7	100	22	30	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5
AlCuCP6	80	21	24	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6
AlCuCP7	80	23	24	5% H_2SO_4 + 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5

O tratamento térmico apresentou uma melhora significativa nos resultados de espessura do filme de óxido mostrando maior uniformidade da camada. O processo feito pela corrente contínua foi reprodutivo, mas teve variação na sua espessura. Esta variação pode ser inerente ao próprio processo de anodização pela corrente contínua.

Pelos resultados constata-se que a diminuição da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito não mostrou uma grande diferença entre as amostras processadas pelas diferentes correntes, mas a espessura das amostras é menor que para maior concentração de H_2SO_4 .

Avaliação do filme por microscopia ótica nas amostras (tratadas termicamente) anodizadas

O tratamento térmico na liga de Al-Cu possibilitou a formação de um filme de óxido bem uniforme na amostra processada com corrente pulsada (amostra AlCuCP9), contudo na anodização feita com corrente contínua a camada obtida não é uniforme (amostra AlCuCC8), Figuras 4.14 e 4.15. Nesta anodização, a variação da espessura do óxido de alumínio é menor quando comparada às amostras sem tratamento térmico.

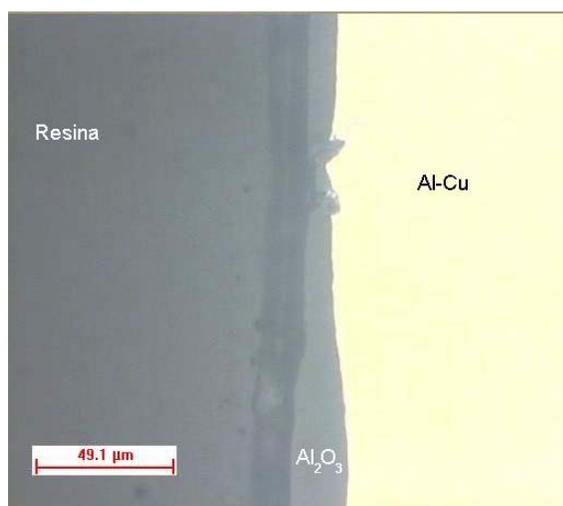


Figura 4.14: Micrografia ótica da seção transversal do filme anódico produzido por corrente contínua sobre a liga Al-Cu tratada termicamente (amostra AlCuCC8)

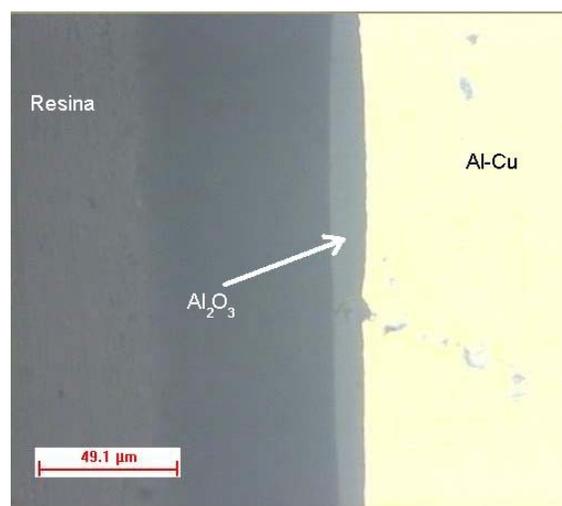


Figura 4.15: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Cu tratada termicamente e anodizada por corrente pulsada (amostra AlCuCP9)

A anodização feita com corrente pulsada apresentou boa reprodutibilidade, e espessura uniforme. Pelos resultados o processo por corrente pulsada melhora a uniformidade da camada de óxido.

Modelamento de crescimento do Al_2O_3 na liga Al-Cu (TT) anodizada

As amostras escolhidas para estudo do modelo de crescimento do filme foram analisadas por EIE e em seguida embutidas para análise no MEV. As condições de anodização estão apresentadas na Tabela 4.11 a seguir.

Tabela 4.11 - Espessura e condições de anodização das amostras analisadas por EDS

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Espessura (μm)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCP11	80	24 a 31	30
AlCuCC10	100	21 a 31	30

Através da técnica de EDS foram realizadas medidas (no óxido de Al) próximas ao substrato e à resina, conforme ilustra a Figura 4.16 a seguir.

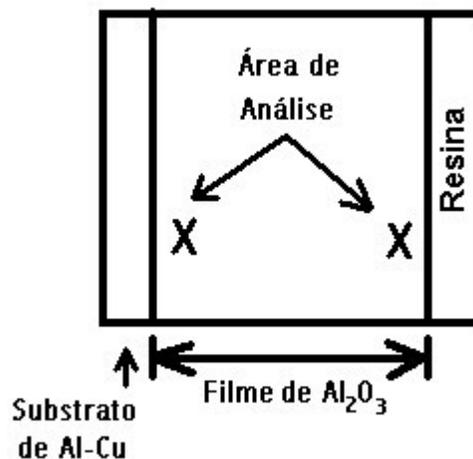


Figura 4.16: Esquema apresentando a região analisada no filme de óxido por EDS

Os resultados de EDS obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.12, 4.13.

Tabela 4.12 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente pulsada) analisado por EDS

Amostra AlCuCP11			
Área	Al-%peso	Cu-%peso	S e outros -%peso
SUB	76,8	2,1	21,1
SUB	76,6	1,8	21,6
SUB	75,8	2,8	21,4
RES	76,1	3,0	20,9
RES	75,8	3,2	21,0
RES	76,3	2,8	20,9

Tabela 4.13 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente contínua) analisado por EDS

Amostra AlCuCC10			
Área	Al-%peso	Cu-%peso	S e outros -%peso
SUB	76,5	1,3	22,2
SUB	76,0	2,7	21,3
SUB	76,1	2,4	21,5
RES	75,5	2,4	22,1
RES	75,7	3,1	21,2
RES	76,3	2,0	21,7

Onde, SUB=região do Al_2O_3 próxima ao substrato

RES=região do Al_2O_3 próxima à resina

Não foi possível avaliar a variação da concentração de cobre ao longo do filme devido à imprecisão do método utilizado para medir sua concentração. A quantidade de enxofre encontrada está de acordo com a literatura, [SIEJKA, ORTEGA, 1977], [CHERKI, SIEJKA, 1973].

A Figura 4.17 ilustra a migração dos íons através do filme de óxido.

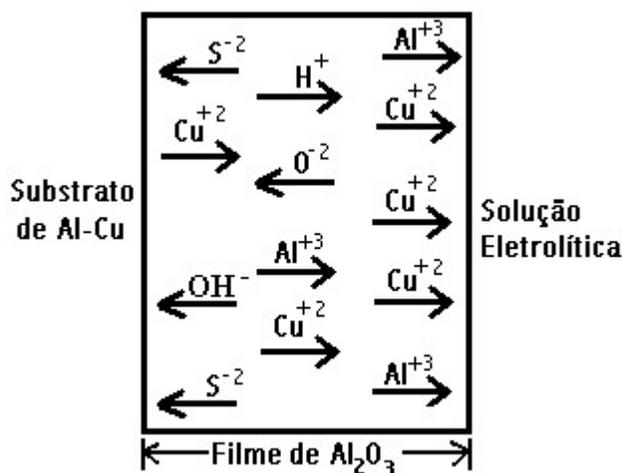


Figura 4.17: Esquema do deslocamento dos íons no crescimento do óxido de alumínio durante a anodização

No processo de anodização ocorre a migração dos íons Cu^{+2} para a solução eletrolítica, e a saída de íons Al^{+3} (do substrato) que se unem aos íons de O^{-2} para formar o óxido de alumínio.

2. Análise por meio de MEV por de emissão de campo

A imagem dos poros do filme foi observada em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo para verificar o efeito dos diferentes processos de anodização na morfologia do filme anódico.

A Tabela 4.14 apresenta os dados do tamanho dos poros dos filmes feitos por CC e CP na liga Al-Cu. As amostras AlCuCP1, e AlCuCC2 não passaram por tratamento térmico e as amostras AlCuCC10, e AlCuCP11 foram tratadas termicamente.

Tabela 4.14 - Valores da largura do poro do filme crescido sobre a liga Al-Cu
(sem e com tratamento térmico)

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Tempo real anodização (minutos)	Tamanho de poro (nm) \bar{X}, s
AlCuCP1	80	24	13,0 ; 2,5
AlCuCC2	100	30	21,5; 4,0
AlCuCP11	80	30	17,5 ; 3.0
AlCuCC10	100	30	17,0 ; 4,0

Sendo \bar{X} =média de tamanho de poro, e s=desvio padrão

Os resultados da Tabela 4.14 mostram que o processo de corrente pulsada tende a diminuir o tamanho de poro na liga Al-Cu sem tratamento térmico, [REGONE, FREIRE, BALLESTER, 2003(A)]. Entretanto, o processo de tratamento térmico do substrato fez com que a média de tamanho de poro para o filme processado em corrente contínua e pulsada fosse praticamente a mesma.

Na imagem feita através de MEV de emissão de campo, a região escura refere-se aos poros e a parte clara trata-se da parede dos poros.

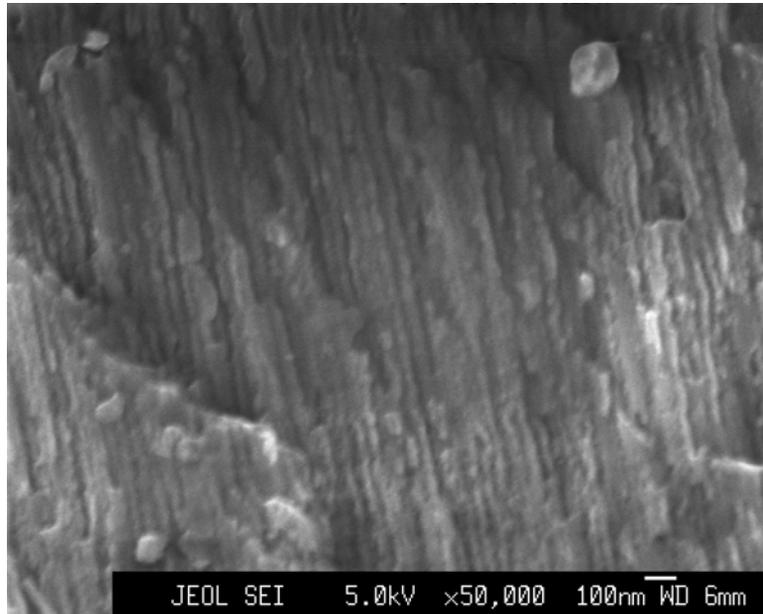


Figura 4.18: Micrografia da região porosa do filme da amostra AlCuCC2 anodizada por corrente contínua

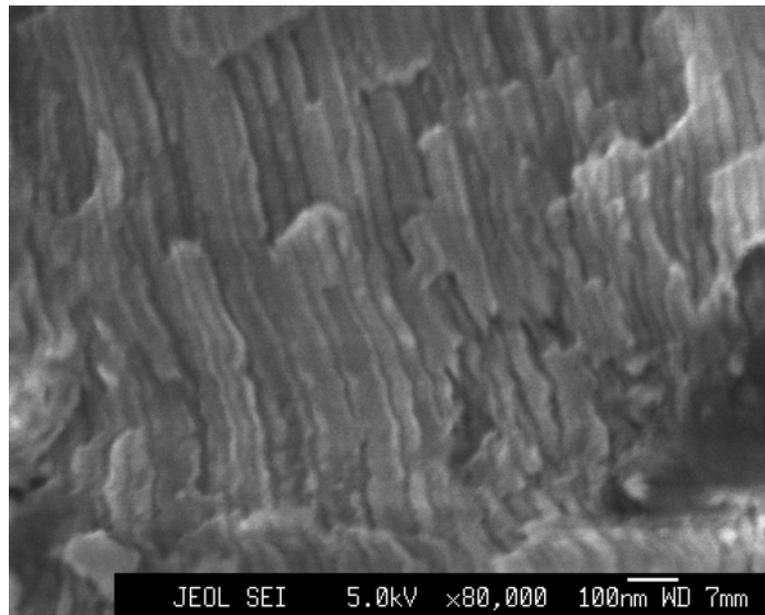


Figura 4.19: Micrografia da região porosa do filme da amostra AlCuCP1 anodizada por corrente pulsada

O filme de óxido obtido na liga de Al-Cu (sem TT) através de corrente contínua mostra as paredes porosas de forma contínua. As paredes porosas do filme anódico feito sob corrente pulsada apresenta uma estrutura heterogênea e irregular.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam a morfologia do filme de óxido das amostras (tratadas termicamente) anodizadas. Em termos de morfologia, a amostra AlCuCC10 anodizada em corrente contínua apresenta uma estrutura mais retilínea e amostra AlCuCP10 anodizada em corrente pulsada tem as paredes porosas mais rugosas.

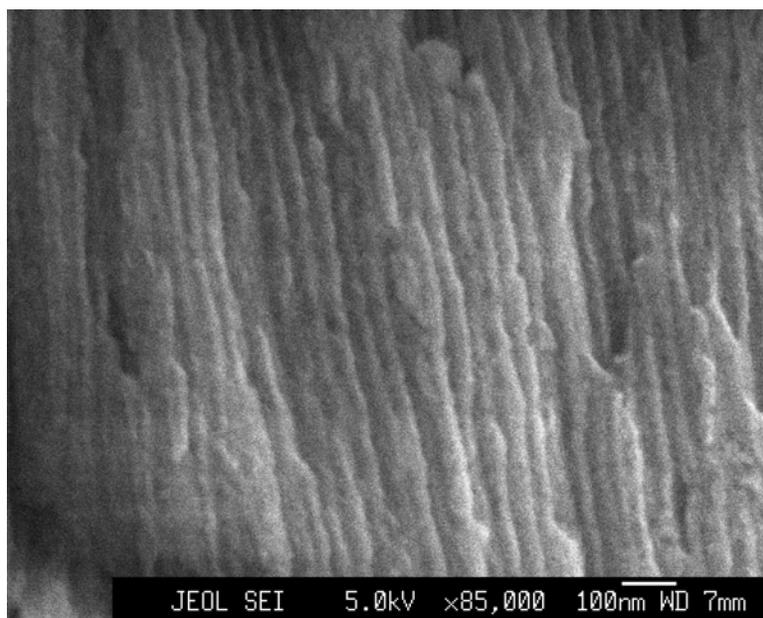


Figura 4.20: Imagem da região porosa do filme da amostra AlCuCC10 anodizada em corrente contínua

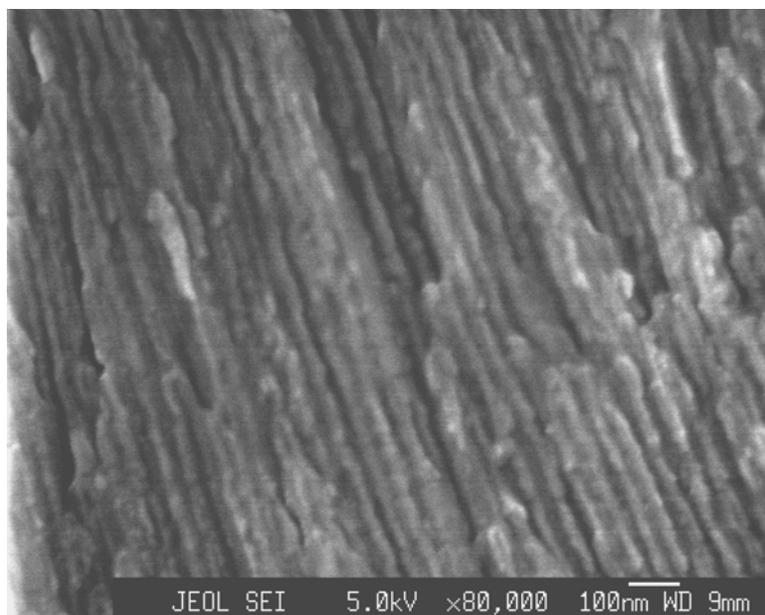


Figura 4.21: Imagem da região porosa do filme da amostra AlCuCP10 anodizada em corrente pulsada

3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Em seguida serão descritos os resultados obtidos via EIE.

As condições de anodização das amostras analisadas pela espectroscopia de impedância eletroquímica estão na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Condições de anodização e espessura das amostras de Al-Cu anodizadas (por corrente contínua e pulsada) analisadas por EIE

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Espessura (μm)	Tempo real anodização (minutos)
AlCuCC10	100	21 a 31	30
AlCuCP11	80	24 a 31	30

As curvas referentes ao ensaio de EIE e os ajustes feitos pelo programa Boukamp para as amostras da Tabela 4.15 são descritos a seguir.

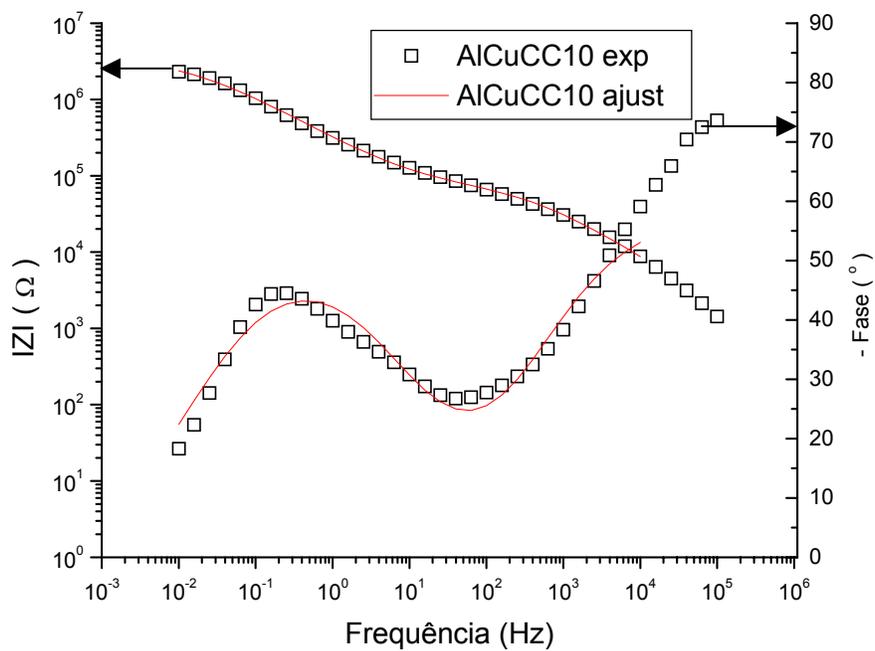


Figura 4.22: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AICuCC10 anodizada por corrente contínua

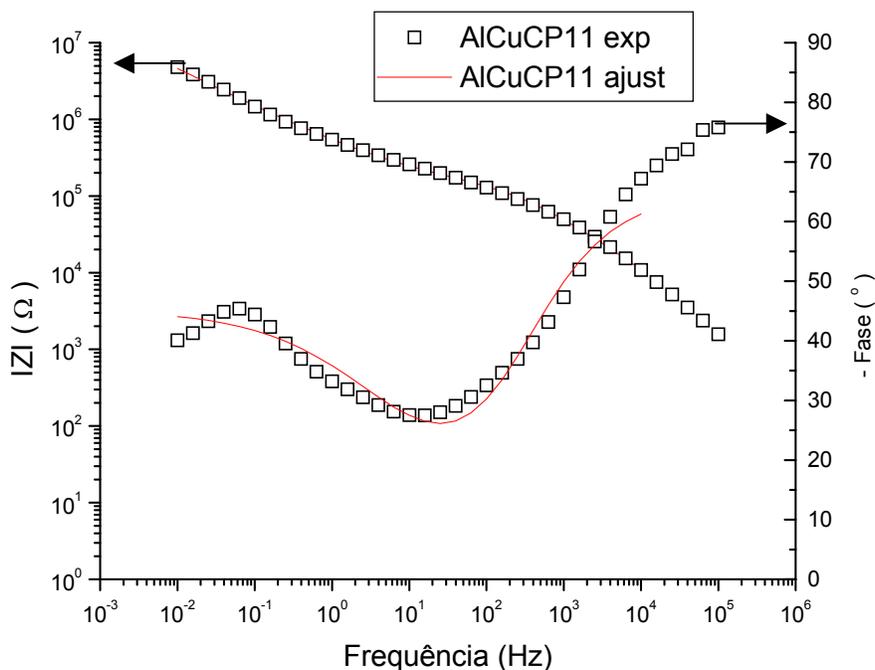


Figura 4.23: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlCuCP11 anodizada por corrente pulsada

Segundo a literatura, a presença do ângulo máximo de fase na faixa de 0,01 a 10Hz está associada ao processo de corrosão que ocorre no substrato metálico, no caso em questão, na base da camada barreira. A faixa de 10^2 a 10^4 está relacionada à presença de poros ou defeitos do revestimento, neste caso seria na camada porosa, [CONDE, DE DAMBORENEA, 2002].

O gráfico de Bode das amostras AlCuCC10 e AlCuCP11 mostra que o ângulo de fase tende a zero para baixas frequências. Em altas frequências as curvas tendem a 90° , indicando um comportamento capacitivo da camada porosa (pois está na região de alta frequência).

Pelo gráfico de Bode a curva do ângulo de fase se divide em duas regiões distintas, em altas frequências refere-se à camada porosa onde θ atinge seu ângulo máximo ($\approx 80^\circ$). Este é um comportamento típico de materiais isolantes elétricos porosos, onde há penetrabilidade alta de sinal, e portanto ângulos próximos a 80° .

Em baixas frequências é realizada a leitura da camada barreira, o ângulo θ máximo chega a um valor mais baixo em relação à leitura em alta frequência. O filme de óxido feito por CC e CP apresentou θ máximo na mesma ordem (45°).

Verifica-se que pode existir um comportamento difusivo no filme de óxido crescido sobre o substrato de Al-Cu. De acordo com o gráfico de Nyquist da amostra AlCuCP11 forma-se praticamente uma reta com inclinação de aproximadamente 45° . Este gráfico apresenta um comportamento de difusão nos poros do óxido de Al, onde seria incluso um elemento de fase constante de Warburg. Quando o processo de difusão está ocorrendo indica que a difusão dos íons é mais lenta que a velocidade da reação de transferência de carga do metal, [WALTER, 1986].

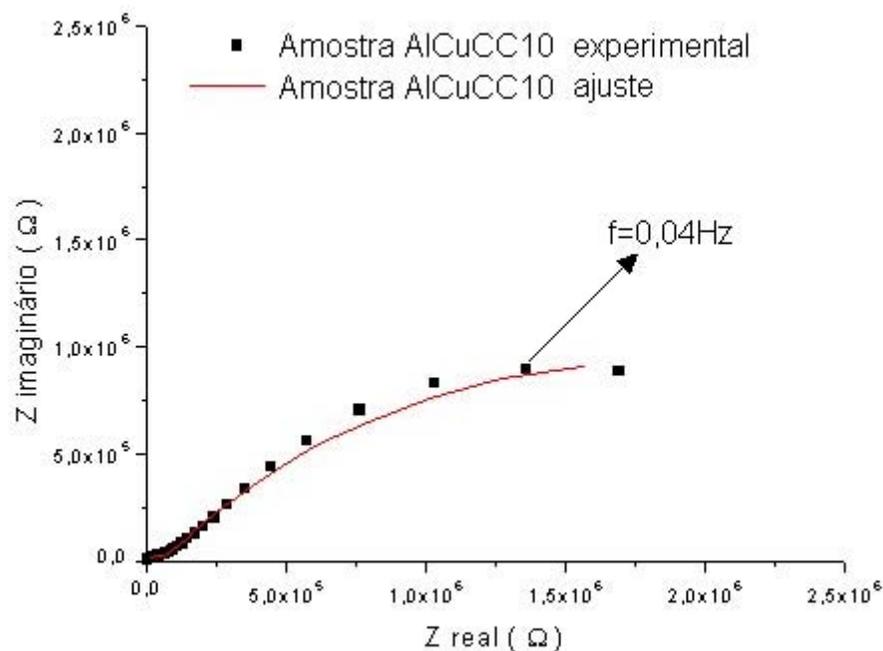


Figura 4.24: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra anodizada por corrente contínua

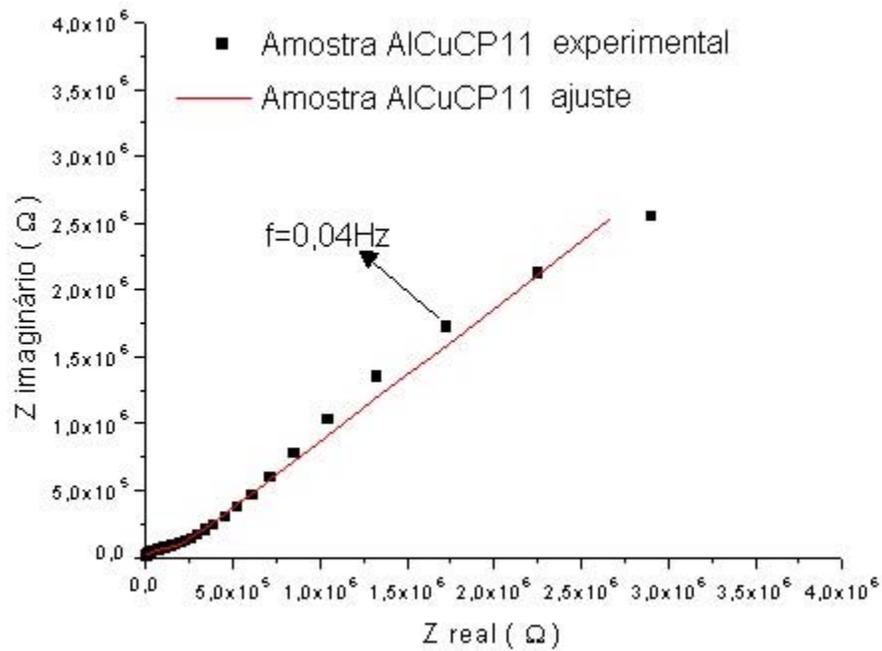


Figura 4.25: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl)
 da amostra anodizada por corrente pulsada

Desta maneira, no circuito equivalente do filme feito por CP sobre a liga Al-Cu surgirá o elemento de fase constante de Warburg, conforme mostra o circuito a seguir.

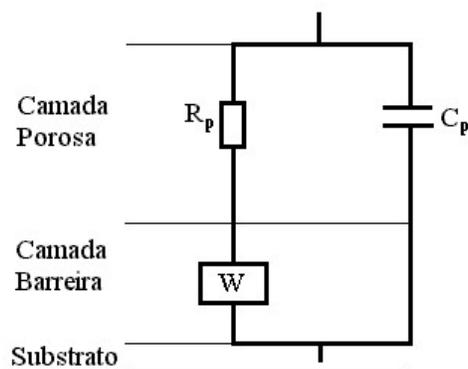


Figura 4.26: Circuito Equivalente do filme de óxido crescido na Liga de Al-Cu

Os valores dos elementos do circuito equivalente (calculados através do Programa Boukamp) das amostras de Al-Cu anodizadas são apresentados nas Tabelas 4.16 e 4.17. Nestas tabelas estão os respectivos valores de Rp(resistência da camada porosa), Rb(resistência da camada barreira), Qp(capacitância da camada porosa), Qb(capacitância da camada barreira), W(Waburg). O valor de χ^2 representa a medida de ajuste do programa à curva experimental. Quanto menor for o valor de χ^2 , o ajuste do Programa Boukamp fica mais próximo da curva experimental.

Tabela 4.16 - Valores dos elementos de fase constante associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Cu) determinados pelo programa Boukamp

Amostra	CT (%)	Qp (F)	n	Rp (Ω)	Rb (Ω)	Qb (F)	n	Chi ²
AlCuCC10	100	$8,4 \times 10^{-8}$	0,7	$8,0 \times 10^4$	$3,6 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-6}$	0,6	$3,8 \times 10^{-3}$

Tabela 4.17 - Valores dos elementos de fase constante associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Cu) determinados pelo programa Boukamp

Amostra	CT (%)	Qp (F)	n	Rp (Ω)	W (F)	n	Chi ²
AlCuCP11	80	$3,1 \times 10^{-8}$	0,7	$1,6 \times 10^5$	$8,7 \times 10^{-7}$	-	$3,9 \times 10^{-3}$

No circuito equivalente adotado, R(resistência) é a resistência à passagem dos íons apresentada por uma parte do filme, Q(CPE-Elemento de Fase Constante) e o n são parâmetros que estão associados à capacidade de armazenamento de carga numa interface. O CPE equivale a um capacitor não ideal, significando que sua capacitância depende da frequência e n indica como é esta dependência.

A impedância para o CPE (Q) é dado pela expressão abaixo, onde Y_0 é uma constante, [BOUKAMP, 1986]:

$$Z = \omega^{-n} [\cos \frac{1}{2} n\pi - j \operatorname{sen} \frac{1}{2} n\pi] / Y_0 \quad \text{equação (4.1)}$$

O valor de Y_0 da camada porosa da amostra feita por corrente pulsada é menor do que o referente à amostra anodizada pela corrente contínua. Isto significa que a amostra AlCuCC10 é mais porosa por ter capacitância mais alta. Quando muita solução salina entra em contato com o substrato através dos poros, este filme apresentará uma alta constante dielétrica, e conseqüentemente, uma alta capacitância; conforme explicação apresentada na discussão dos resultados do Al.

A amostra processada pela corrente pulsada mostrou-se com alta resistência na camada porosa e da camada barreira. Isto significa que a amostra AlCuCP11 tem maior resistência à passagem de íons na camada porosa e barreira.

4. Dureza do filme anódico na liga Al-Cu

Medida de Dureza Vickers

Foram realizadas as medidas de dureza Vickers na seção transversal dos filmes das amostras de Al-Cu. Nesta análise foram feitas cinco indentações no filme com carga aplicada de 20 gramas.

A Tabela 4.18 apresenta as condições de anodização das amostras de Al-Cu tratadas termicamente e o resultado de dureza Vickers do filme de óxido, e do substrato de Al-Cu.

Tabela 4.18 - Condições de Anodização da Liga Al-Cu e valores de dureza Vickers do óxido de alumínio do substrato de Al -Cu

Amostra	T(°C)	Ciclo de trabalho (%)	Dureza Vickers (HV)
AlCuCP11 (Anod CP)	20	80	631
AlCuCC10 (Anod CC)	20	100	571
Al-Cu (substrato)			48
AlCC13 (Al anod CC)	13	100	600
Al-Cu Anod CC, [TU, HUANG, 1987]	0	100	450

Onde Al-Cu= substrato de Al-Cu

O filme de óxido crescido sob o processo de corrente pulsada apresentou um valor de dureza superior em relação ao filme feito em corrente contínua.

Foi calculado o valor da dureza do substrato de Al-Cu obtendo o valor de 48HV. Por este valor, nota-se que a dureza do filme de óxido é bem maior em relação à dureza do substrato.

A dureza de um filme feito sobre Al a 13°C por corrente contínua (amostra AlCC13) foi comparada com a dureza de um filme crescido sob corrente pulsada a 20°C em um substrato de Al-Cu (amostra AlCuCP11). Verifica-se que a dureza do filme da amostra AlCC13 (600HV) está na mesma ordem da dureza do filme da amostra AlCuCP11 (631HV).

O filme de uma amostra de Al-Cu anodizada em corrente contínua a 0°C (apresentado por TU e HUANG) mostrou um valor de dureza mais baixo (450HV) em relação à dureza do filme (crescido sob corrente pulsada a 20°C) da amostra AlCuCP11, [TU, HUANG, 1987].

Segundo a literatura uma liga de Al-Mg anodizada por corrente pulsada a 20°C em solução de ácido sulfúrico e oxálico mostrou dureza de 690 Vickers. Este valor mostra que os resultados obtidos neste trabalho estão compatíveis com a literatura, [YOKOYAMA et al., 1982]

Medida de NanoDureza

As espessuras das amostras escolhidas para estudo da nanodureza são apresentadas na Tabela 4.19 a seguir.

Tabela 4.19 - Condições de anodização e espessura das amostras cuja nanodureza foi determinada

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Espessura (μm)	Tempo real anodização (min)
AlCuCP1	80	10 a 15	24
AlCuCC1	100	10 a 33	30
AlCuCC3	100	5 a 9	10
AlCuCP3	80	4 a 9	8

A seguir são mostrados na Tabela 4.20 as medidas de nanodureza das amostras.

Tabela 4.20 - Valores de Nanodureza , em 3 regiões, do óxido de alumínio
crescido em corrente contínua e pulsada

Amostra	Média	Desvio		Amostra	Média	Desvio	
AlCuCP1				AlCuCC1			
Profundidade (nm)	230	13		Profundidade (nm)	180	7	
Carga (μN)	3910	5	Barreira	Carga (μN)	1937	4	Resina
Dureza(GPa)	2,4	0,2		Dureza(GPa)	1,6	0,1	
Profundidade(nm)	262	13		Profundidade (nm)	174	5	
Carga (μN)	3904	3	Centro	Carga (μN)	1936	1	Centro
Dureza(GPa)	2	0,2		dureza(GPa)	1,7	0,1	
Profundidade (nm)	250	10		Profundidade (nm)	158	30	
Carga (μN)	3904	3	Resina	Carga (μN)	1938	6	Barreira
Dureza(GPa)	2,2	0,1		dureza(GPa)	2	1	

Amostra	Média	Desvio		Amostra	Média	Desvio	
AlCuCC3				AlCuCP3			
Profundidade (nm)	174	13		Profundidade (nm)	205	11	
Carga (μN)	1935	2	Barreira	Carga (μN)	2928	2	Barreira
dureza(GPa)	1,7	0,2		Dureza(GPa)	2,30	0,2	
Profundidade (nm)	222	4		Profundidade (nm)	202	9	
Carga (μN)	2910	2	Centro	Carga (μN)	2928	2	Centro
dureza(GPa)	1,7	0,1		Dureza(GPa)	2,3	0,1	
Profundidade (nm)	223	10		Profundidade (nm)	210	5	
Carga (μN)	2910	1	Resina	Carga (μN)	2926	2	Resina
Dureza(GPa)	1,7	0,1		Dureza(GPa)	2,2	0,1	

Onde:

Barreira é a região do filme próxima ao substrato metálico.

Centro é a região central do filme.

Resina é a região do filme próxima à resina.

As amostras produzidas por corrente pulsada apresentaram valores de dureza mais altos, em relação às amostras processadas por corrente contínua.

5. Ensaio de tração da liga Al-Cu anodizada

Ensaio de Tração das amostras da liga Al-Cu (com TT) anodizada

Em seguida serão analisados os resultados dos ensaios de tração realizados nas amostras de Al-Cu com e sem tratamento térmico, e nas amostras de Al-Cu tratadas termicamente que foram posteriormente anodizadas.

Tabela 4.21 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova de tração (da liga Al-Cu tratada termicamente) anodizados por corrente contínua e pulsada

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão Final (V)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlCuCC11	20	-	100	21	30	11 a 15
AlCuCC12	20	-	100	21	30	8 a 11
AlCuCP12	20	200	80	21	30	13
AlCuCP13	20	200	80	21	20	8

Tabela 4.22 - Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova da liga Al-Cu obtidas no ensaio de tração

Amostra	Def. (%)	Lim. Res. Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Lim. Esc. 0,2% (MPa)
Al-Cu	1,4 ± 3,2	90 ± 41	57 ± 41	68 ± 11
Al-Cu 1	4,3 ± 3,2	130 ± 41	61 ± 41	71 ± 11
Al-Cu 2	3,6 ± 3,2	162 ± 41	67 ± 41	95 ± 11
Al-Cu 3	1,8 ± 3,2	104 ± 41	49 ± 41	78 ± 11
Al-Cu TT	6 ± 3,2	170 ± 41	56 ± 41	93 ± 11
Al-Cu TT 1	7,5 ± 3,2	203 ± 41	70 ± 41	94 ± 11
AlCuCP12 anod CP	10,7 ± 3,2	200 ± 41	52 ± 41	72 ± 11
AlCuCP13 anod CP	8,6 ± 3,2	199 ± 41	58 ± 41	76 ± 11
AlCuCC11 anod CC	7,8 ± 3,2	172 ± 41	44 ± 41	69 ± 11
AlCuCC12 anod CC	-	191 ± 41	63 ± 41	73 ± 11

Onde:

Def.=deformação

Lim. Res. Tração=Limite de resistência à tração

Lim. Esc. 0,2%=Limite de escoamento à 0,2%

Al-Cu= Al-Cu 1 = Al-Cu 2= Al-Cu 3= amostra Al-Cu sem tratamento térmico

Al-Cu TT= Al-Cu TT 1=amostra Al-Cu com tratamento térmico

O processo de tratamento térmico implicou em um aumento significativo no limite de resistência à tração quando compara-se a amostra sem e com tratamento térmico (Al-Cu). O módulo de Young e o limite de escoamento têm uma variação de valores que podem ser explicados pelo material ensaiado. As amostras de tração foram fundidas e não houve um controle rigoroso na homogeneização da liga. As micro porosidades podem ter gerado uma flutuação nos valores de módulo de Young e limite de escoamento.

As Figuras 4.27, e 4.28 mostram as curvas tensão x deformação para as amostras de Al-Cu sem e com revestimento.

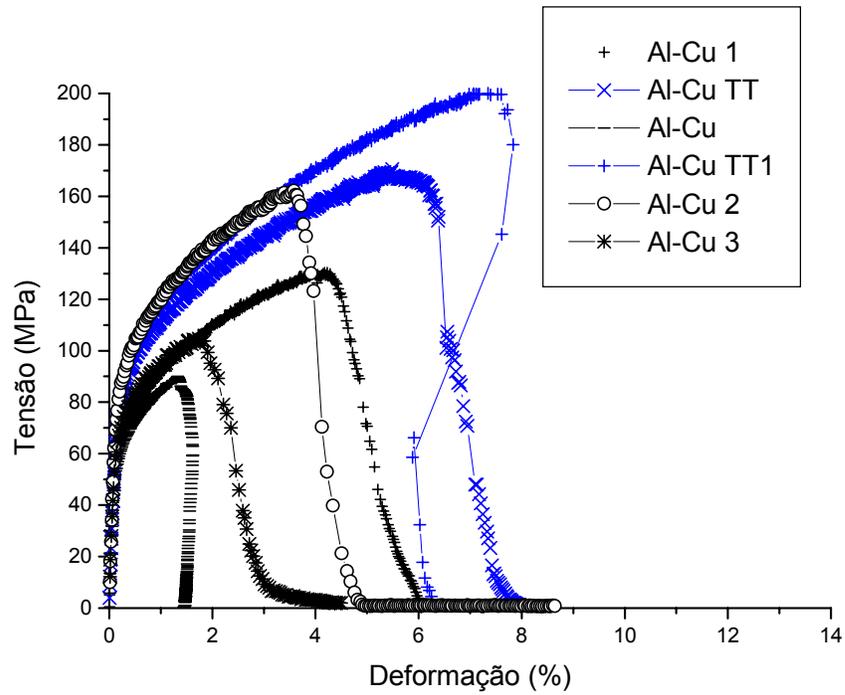


Figura 4.27: Curvas Tensão x Deformação (da liga Al-Cu sem e com tratamento térmico) obtidas no ensaio de tração

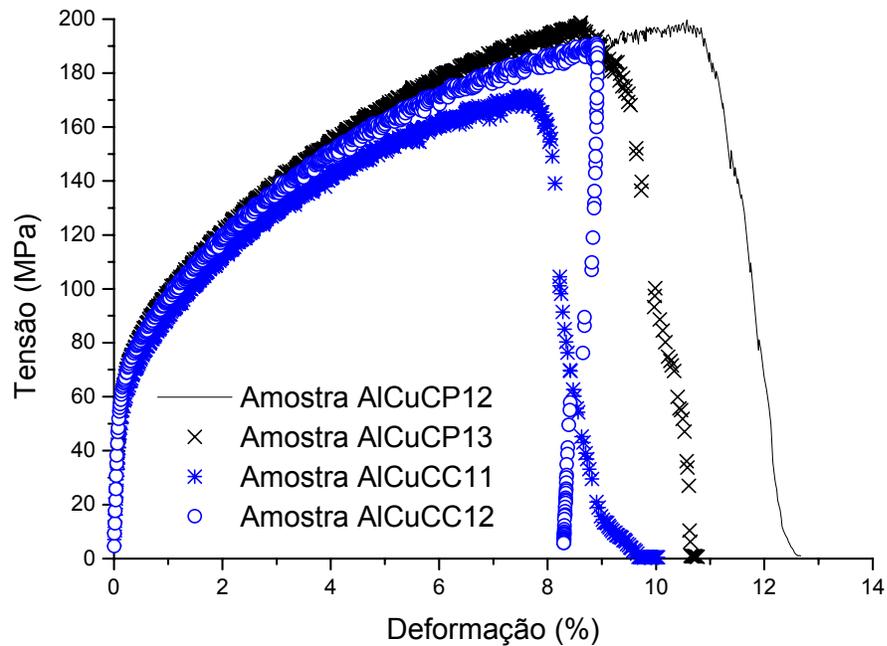


Figura 4.28: Curvas Tensão x Deformação (da liga Al-Cu tratada termicamente e anodizada) obtidas no ensaio de tração

Pelo fato da camada anódica ter uma espessura menor em relação ao substrato base, o filme de óxido não influencia nos resultados das propriedades mecânicas das amostras.

No ensaio de tração da amostra AlCuCC12 a fratura ocorreu fora da região do pescoço do corpo de prova, o que compromete o resultado de deformação.

Análise dos corpos-de-prova (do ensaio de tração) por meio de MEV

A Figura 4.29 apresenta uma imagem de topo da superfície fraturada do Al-Cu feita por microscopia eletrônica de varredura.

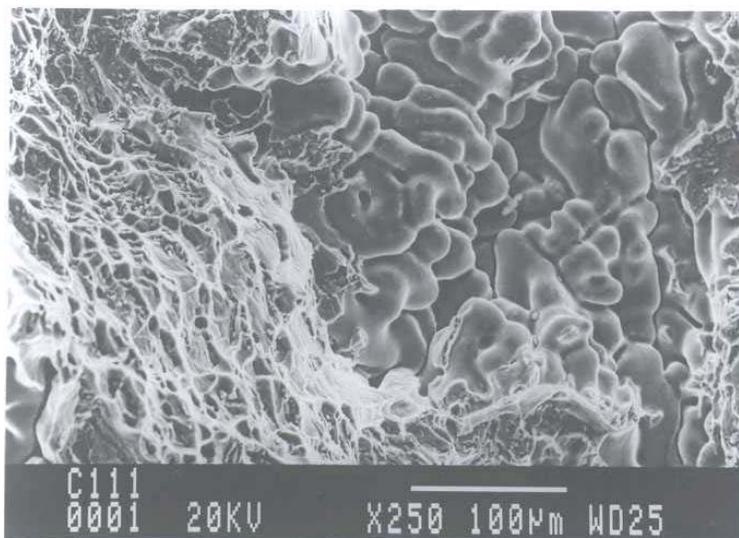


Figura 4.29: Imagem da topografia da superfície de fratura do corpo-de-prova da liga Al-Cu após ensaio de tração

Na imagem da superfície fraturada há a presença de dendritas e de “dimples” (regiões alveolares).

Em seguida são mostradas imagens (por microscopia eletrônica de varredura) da região do filme das amostras submetidas ao ensaio de tração. As imagens das amostras (AlCuCP12 e AlCuCC11) após sua ruptura mostram como o filme se rompeu.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam o local do início de fratura no filme de óxido. As fotos das amostras da liga Al-Cu anodizada submetidas ao ensaio de tração são apresentadas a seguir. As trincas ocorreram perpendicularmente à direção de tração, e a direção de tração em relação ao corpo-de-prova está indicada pelas setas seguir.

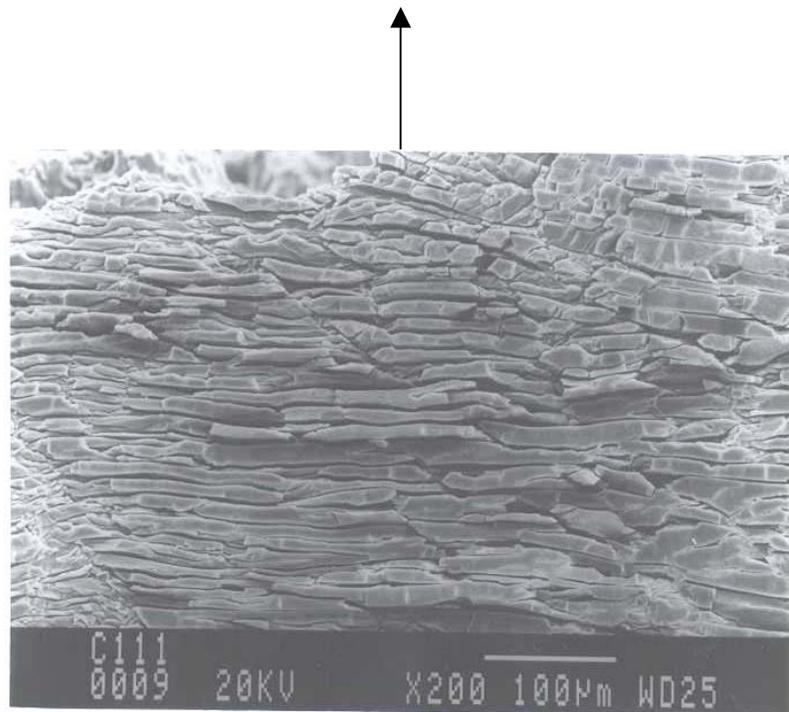


Figura 4.30: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlCuCP12)

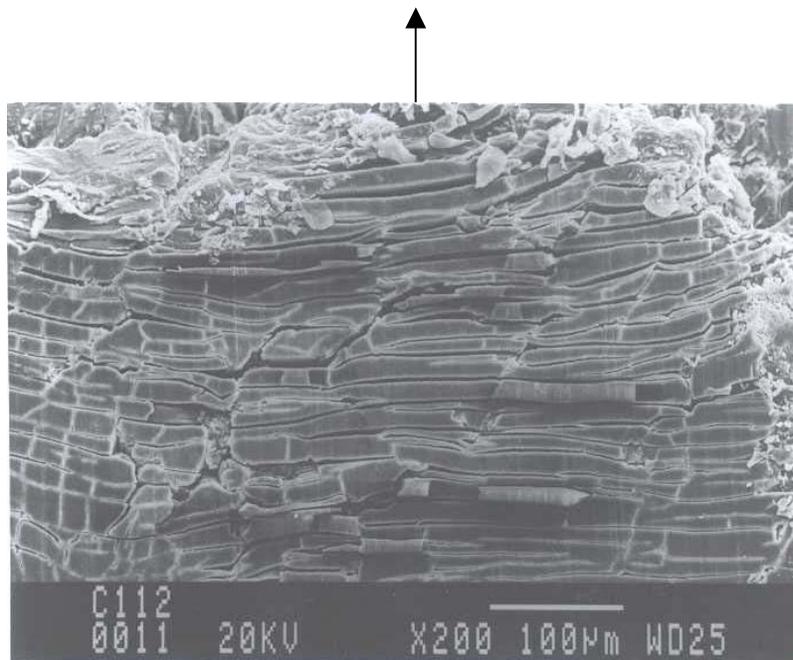


Figura 4.31: Imagem da Região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração(amostra AlCuCC11)

O tamanho médio das regiões fraturadas do filme de óxido crescido sobre o substrato de Al-Cu foi medido e está apresentado na Tabela 4.23.

Tabela 4.23 - Valores do tamanho médio das regiões do filme de óxido que foram trincadas no ensaio de tração

Amostra	Média (μm)	Desvio Padrão
AlCuCP12	10	2
AlCuCC11	14	3

Nota-se que as larguras das lamelas do filme (fraturado) anodizado por corrente pulsada sobre a liga de Al-Cu apresenta menor média em relação ao filme feito em corrente contínua.

A seqüência de rompimento da amostra anodizada é apresentada na Figura 4.32.

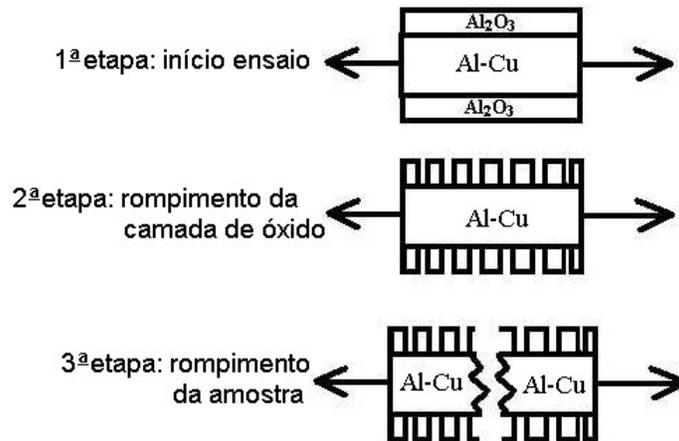


Figura 4.32: Sequência de rompimento do filme de óxido da amostra anodizada

Ao ser iniciado o ensaio, o filme de óxido rompe-se na região elástica, uma vez que tem dureza alta e é frágil. Em seguida, o substrato de Al sofre deformação plástica para em seguida romper-se.

Foi realizada uma análise (através do ensaio de tração) para descobrir a deformação crítica antes da fratura (ϵ^*) do filme. Nesta análise o corpo-de-prova de tração foi submetido à uma porcentagem de deformação, e em seguida foi observado no microscópio óptico para verificação do início da trinca.

As amostras submetidas a esta análise e suas espessuras são descritas na tabela a seguir.

Tabela 4.24 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova de tração (anodizados por corrente contínua e pulsada) analisados para a determinação da deformação crítica

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlCuCP14	20	600	80	21	30	16
AlCuCC13	20	-	100	22	30	12 a 15
AlCuCP15	20	600	80	21	26	14
AlCuCC14	20	-	100	21	30	12 a 16

Os gráficos e as imagens do filme obtidos nestes ensaios são apresentados nas Figuras 4.33 e 4.34.

De acordo com os resultados obtidos nota-se que o filme feito em CP fratura-se em 0,4% de deformação, enquanto que o filme feito em CC rompe-se em 0,3% de deformação. Esta análise mostra que o filme feito em CP tem maior resistência à deformação.

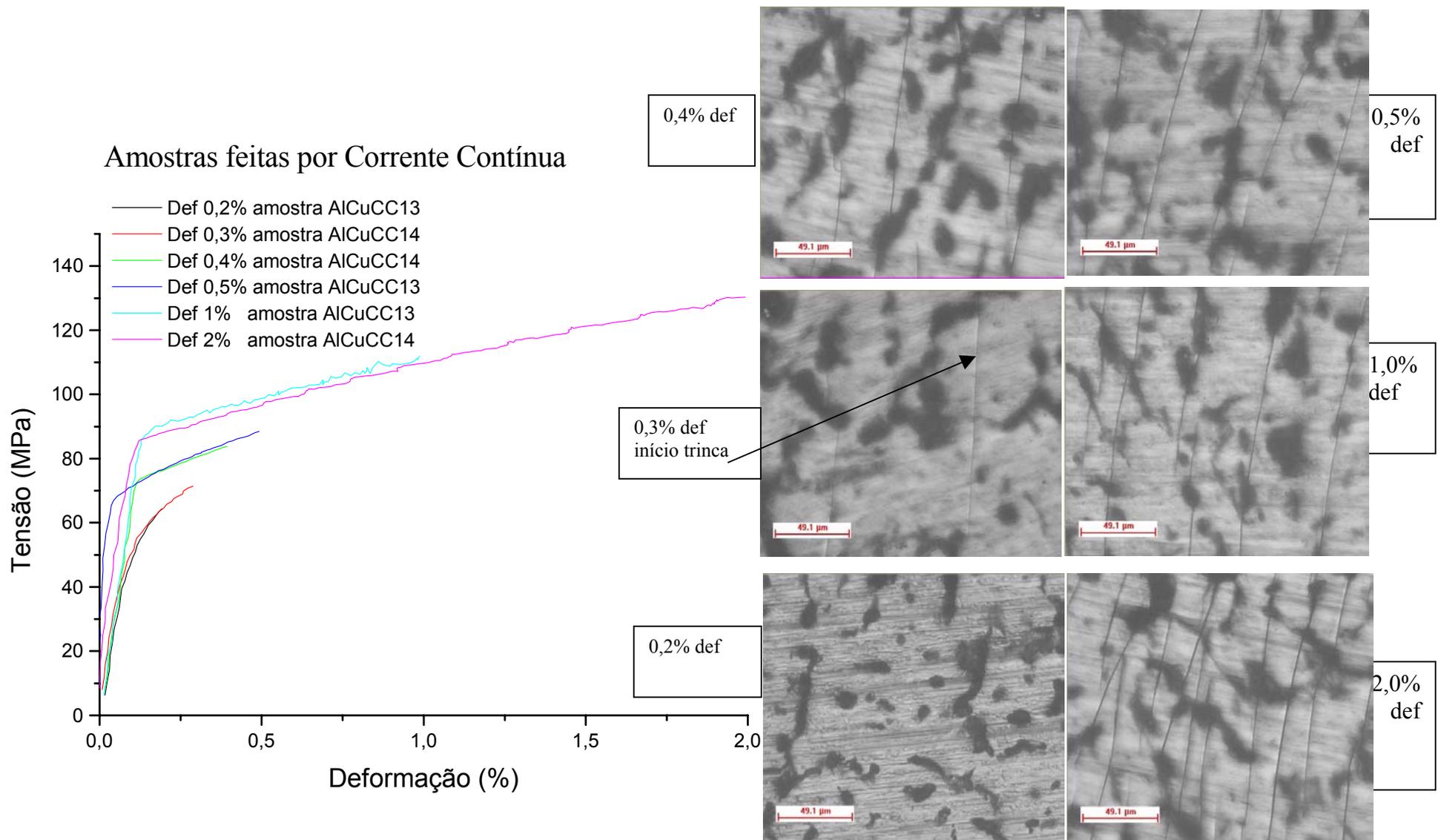


Figura 4.33: Seqüência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente contínua e imagens (do filme de óxido) obtidas em cada porcentagem de deformação

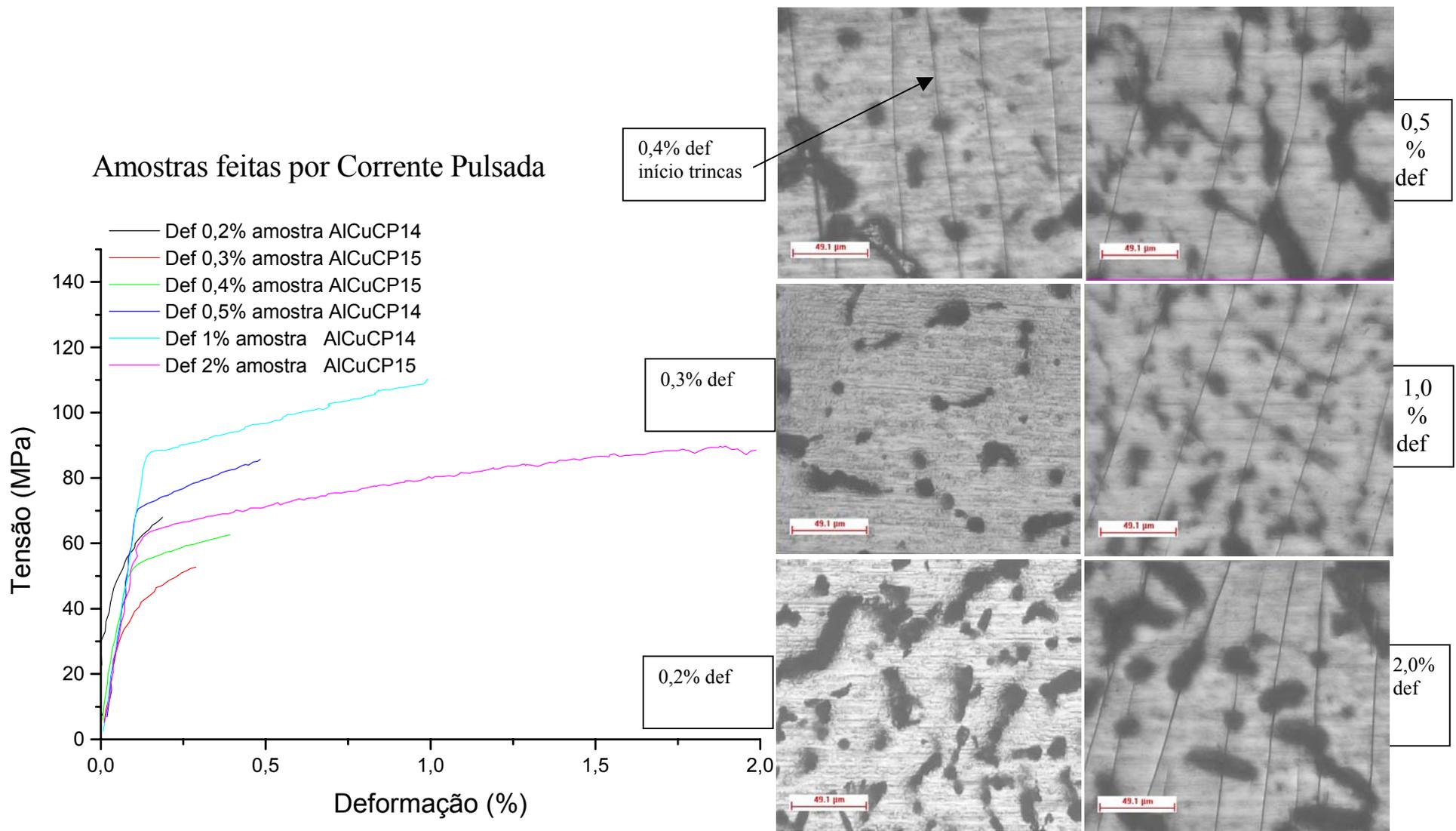


Figura 4.34: Seqüência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente pulsada e imagens (do filme de óxido) obtidas em cada porcentagem de deformação

As amostras feitas em corrente pulsada (AlCuCP14 submetida a 1% de deformação e AlCuCP15 submetida a 2% de deformação) no substrato de Al-Cu mostraram trincas (perpendiculares à direção de tração) mais espaçadas e trincas na mesma direção de tração.

Nas Figuras 4.35 e 4.36 nota-se o maior espaçamento entre as trincas e há outras trincas na mesma direção de tração. A direção do ensaio de tração em relação ao corpo de prova é indicada pelas setas a seguir.

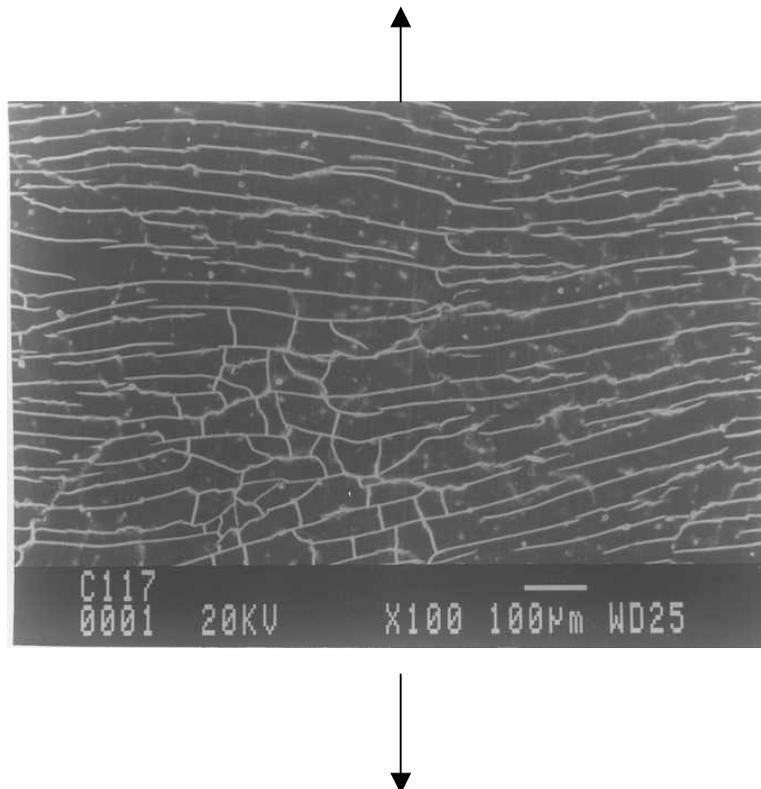


Figura 4.35: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCP14 (anodizada por corrente pulsada) submetida a 1% de deformação

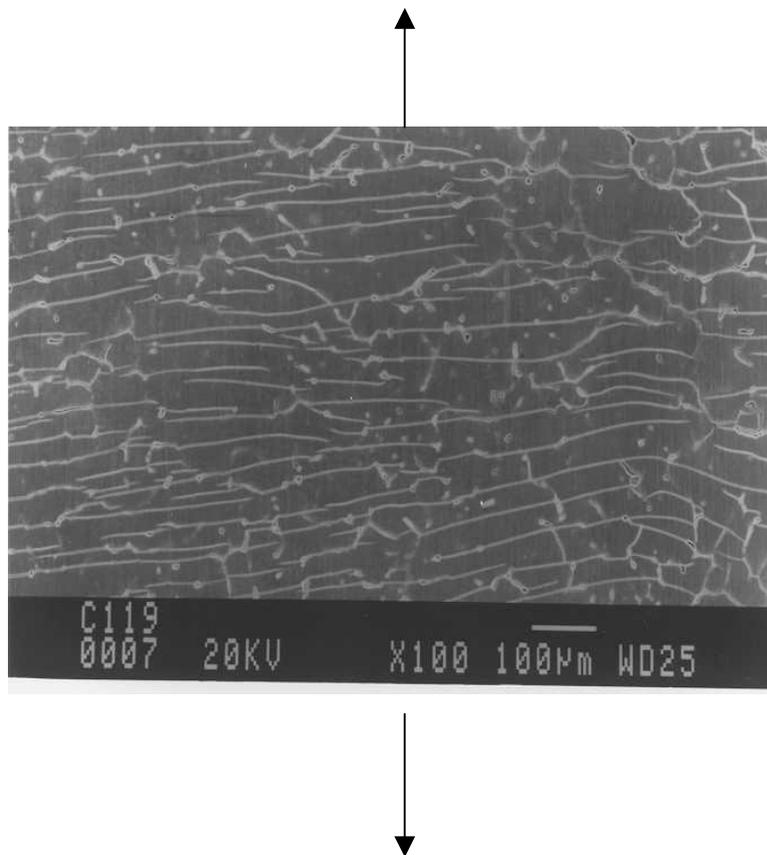


Figura 4.36: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCP15 (anodizada por corrente pulsada) submetida a 2% de deformação

As amostras (AlCuCC13 submetida a 1% de deformação e AlCuCC14 submetida a 2% de deformação) anodizadas em substrato de Al-Cu por corrente contínua apresentaram um menor espaçamento entre as trincas, e o filme trincou praticamente na direção perpendicular à tração. A direção do ensaio de tração em relação ao corpo-de-prova é indicada pelas setas a seguir.

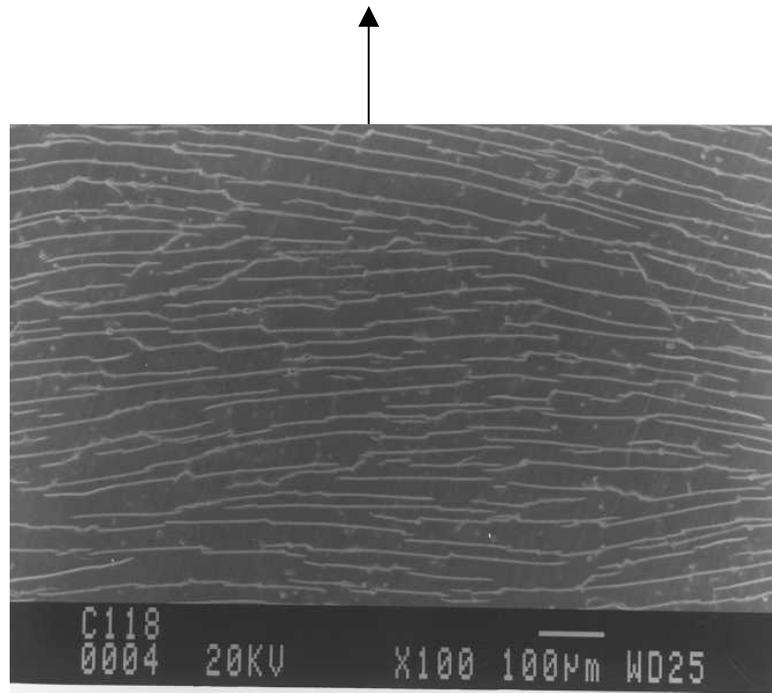


Figura 4.37: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCC13 (anodizada por corrente contínua) submetida a 1% de deformação

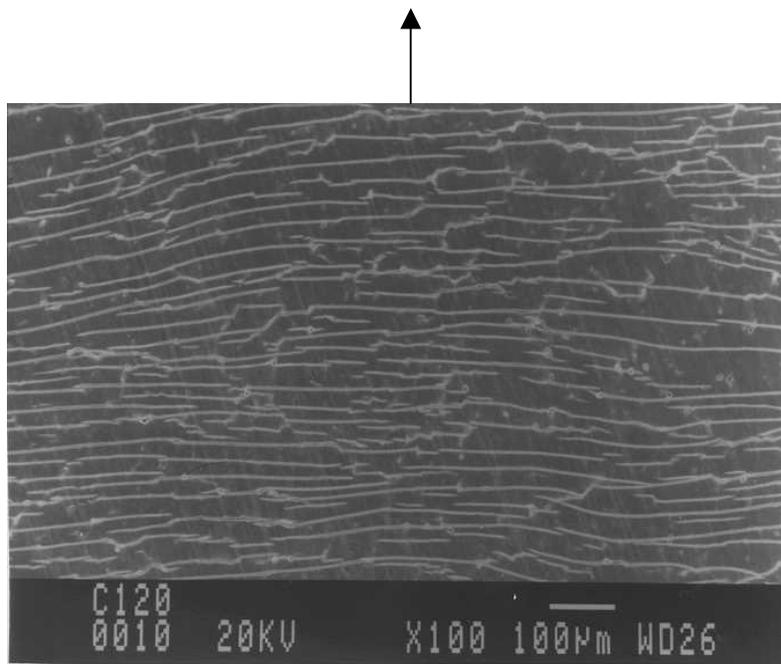


Figura 4.38: Imagem da região do filme de óxido da amostra AlCuCC14 (anodizada por corrente contínua) submetida a 2% de deformação

Nas Figuras 4.37 e 4.38 verifica-se o menor espaçamento entre as trincas no filme e as mesmas estão perpendiculares à direção de tração.

Tratamento térmico na liga Al-Si

No estudo inicial do processo de anodização da liga de Al-Si constatou-se a formação de um filme de óxido não uniforme ao longo do substrato. Assim, baseado na literatura foi feito um tratamento térmico na liga Al-Si.

Análise por Microscopia Ótica das amostras de Al-Si (sem TT) anodizadas

Durante a observação da secção transversal do filme por microscopia ótica notou-se a presença de ilhas e falhas ao longo do filme. Estas falhas possivelmente estavam ocorrendo devido à presença das partículas de Si, [FRATILA-APACHITEI, DUSZCZYK, KATGERMAN, 2002]. O silício impede a formação uniforme do filme sobre o substrato. Assim, para diminuir o efeito das partículas de Si foi realizado o tratamento térmico nas amostras de Al-Si.

Pode-se verificar a influência do Si no crescimento do filme observando-se a Figura 4.39. Nota-se que na região onde o silício está concentrado diminui a espessura da camada de óxido, e onde não existe a presença de silício o óxido de alumínio forma-se mais uniforme.

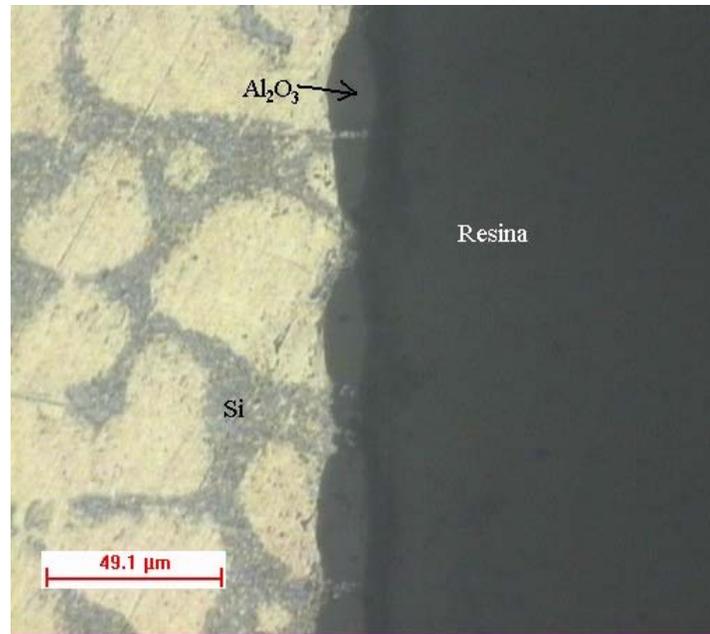


Figura 4.39: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si (sem tratamento térmico) anodizada em corrente pulsada (amostra AlSiCP2)

Análise por Microscopia Ótica das amostras (tratada termicamente) anodizadas

As amostras AlSiCC3 e AlSiCP3 foram aquecidas a 540°C durante 12 horas e depois resfriadas em água em ebulição. Através da observação do filme em microscópio ótico nota-se que a estrutura da matriz Al-Si foi alterada gerando uma melhora no crescimento do filme. A Figura 4.40 a seguir apresenta a amostra AlSiCP3 com o filme de óxido mais uniforme.

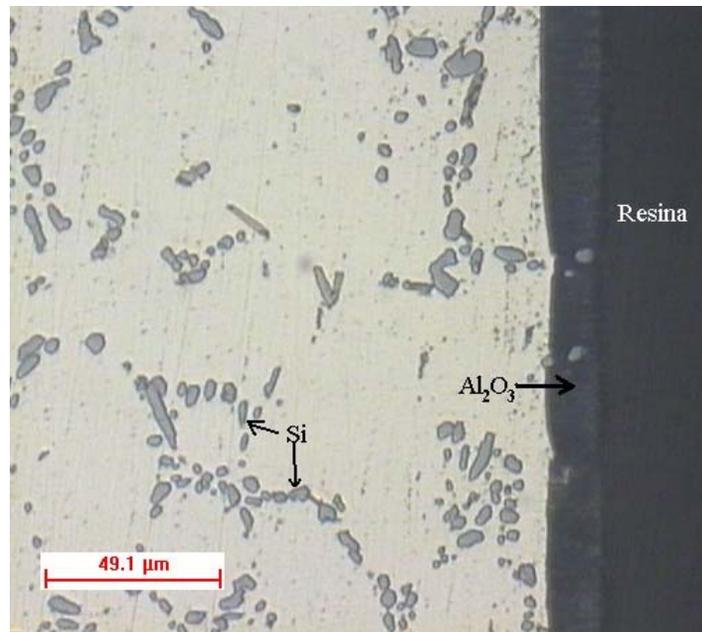


Figura 4.40: Micrografia ótica da seção transversal da liga Al-Si (sem tratamento térmico) anodizada por corrente pulsada (amostra AlSiCP3)

III - CARACTERIZAÇÃO DO FILME DE ÓXIDO CRESCIDO ANODICAMENTE SOBRE A SUPERFÍCIE DA LIGA Al-Si

1. Anodização das amostras e medidas da espessura do filme de óxido

Amostras sem tratamento térmico

Nesta fase de anodização da liga Al-Si sem tratamento térmico foi avaliada a influência da concentração do eletrólito na espessura do filme. A concentração de ácido sulfúrico foi aumentada visando obter um aumento na espessura da camada de óxido.

Na análise da medida de espessura serão relatados, inicialmente, os resultados obtidos para as amostras não tratadas termicamente e em seguida, para as amostras com tratamento térmico.

a) Avaliação da influência da composição do eletrólito

As condições do processo de anodização estão apresentadas na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 - Condições de anodização da liga Al-Si, rendimento médio do processo e espessura do filme de óxido

Amostra	C T (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Frequência (Hz)	Tempo real Anod (min)	Rendimento Médio ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Solução	Espessura (μm)
AlSiCP1	80	22	20	200	24	0,5	4% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10 a 14
AlSiCC1	100	23	20	-	30	0,4	4% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10 a 14
AlSiCP2	80	22	20	200	24	0,85	8% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	17 a 24
AlSiCC2	100	22	20	-	30	0,87	8% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	22 a 30

Na solução de 4% em volume de ácido sulfúrico com 5% em massa de ácido oxálico não houve grande variação dos valores de espessura obtidos. Contudo, deve-se considerar que o tempo real de anodização da corrente pulsada é de 24 minutos, enquanto no processo feito pela corrente contínua é de 30 minutos. Considerando o fator de tempo real de anodização, o rendimento médio das amostras anodizadas por corrente contínua (AlSiCC1) e corrente pulsada (AlSiCP1) neste eletrólito é praticamente o mesmo.

Em solução eletrolítica mais concentrada (8% em volume de ácido sulfúrico com 5% em massa de ácido oxálico) o processo realizado pela corrente contínua apresentou maior espessura. Entretanto, considerando o tempo real de anodização, as amostras AlSiCP2 e AlSiCC2 mostraram praticamente a mesma taxa de crescimento de filme.

Amostras com tratamento térmico

a) Avaliação da influência da composição do eletrólito

Foi utilizada uma concentração intermediária de ácido sulfúrico para que se formasse uma camada de filme mais espessa e com menor efeito de dissolução do filme. As variáveis utilizadas nas amostras tratadas termicamente estão descritas na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 - Condições de anodização da liga Al-Si tratada termicamente, rendimento do processo e espessura do filme de óxido

Amostra	C T (%)	Tensão (V)	Temp (°C)	Freq (Hz)	Tempo real Anod (min)	Rendimento Médio ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Solução	Espessura (μm)
AlSiCP3	80	22	20	600	24	0,60	6% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	12 a 17
AlSiCC3	100	23	20	-	30	0,52	6% vol H_2SO_4 e 5% massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	12 a 19

Em amostras de Al-Si sem e com tratamento térmico não há muita diferença de rendimento de filme quando faz-se uma análise de anodização feita em corrente pulsada e contínua.

A amostra processada pela corrente pulsada (AlSiCP3) mostrou menor variação na espessura, em relação à amostra processada pela corrente contínua (AlSiCC3).

Para obter-se as maiores espessuras de filme torna-se necessário a utilização de soluções mais concentradas em ácido sulfúrico (8% em volume). Desta forma optou-se por trabalhar com eletrólito mais concentrado em liga de Al-Si tratada termicamente.

As frequências de 200 Hz e 600 Hz não produziram muita diferença no resultado de espessura do filme obtido.

Modelamento de crescimento do Al_2O_3 na liga Al-Si (TT) anodizada

As condições de anodização das amostras escolhidas para estudo do modelo de crescimento do filme estão na Tabela 4.27. Estas amostras foram analisadas por EIE, cortadas e embutidas em resina. Em seguida, as amostras foram lixadas e polidas para o filme de óxido ser analisado por EDS no MEV.

Tabela 4.27 - Condições de anodização e espessura das amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura por EDS

Amostra	T(°C)	C T(%)	Tensão(V)	Freq (Hz)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (μm)
AlSiCP4	20	80	22	200	24	23 a 28
AlSiCC4	20	100	22	-	30	21 a 26

Por meio da técnica de EDS foram realizadas medidas da composição do filme anódico, próximas ao substrato e à resina, conforme ilustra a Figura 4.41 a seguir.

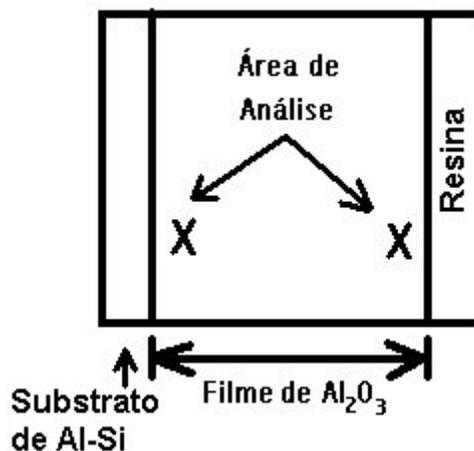


Figura 4.41: Esquema apresentando a região analisada do filme de óxido por EDS

Os resultados de EDS obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.28, 4.29.

Tabela 4.28 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente pulsada) analisado por EDS

Amostra		AlSiCP4	
	Al-%peso	Si-%peso	S e outros - %peso
SUB	77,1	2,3	20,6
SUB	77,8	2,0	20,2
SUB	77,0	1,5	21,5
RES	76,1	1,0	22,9
RES	76,2	1,2	22,6
RES	76,1	1,6	22,3

Onde, SUB=região do Al₂O₃ próxima ao substrato

RES=região do Al₂O₃ próxima à resina

Tabela 4.29 - Resultados da composição do filme de óxido (produzido por corrente contínua) analisado por EDS

Amostra		AlSiCC4	
	Al-%peso	Si-%peso	S e outros - %peso
SUB	73,8	1,6	24,6
SUB	74,5	2,4	23,1
SUB	75,7	1,9	22,4
RES	75,1	0,7	24,2
RES	73,5	1,4	25,1
RES	73,5	1,1	25,4

A quantidade de enxofre encontrada está de acordo com a literatura, [SIEJKA, ORTEGA, 1977], [CHERKI, SIEJKA, 1973]. Pelo fato da porcentagem de silício ser baixa não foi possível observar nenhuma variação na concentração de Si no filme.

A Figura 4.42 ilustra a migração dos íons através do filme de óxido.

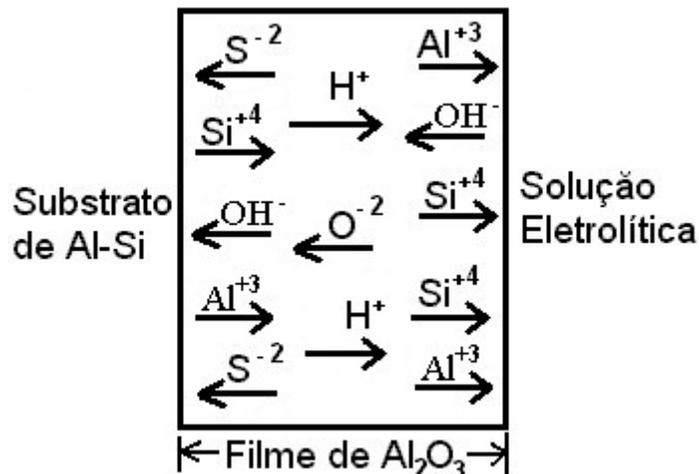


Figura 4.42: Esquema do deslocamento dos íons no crescimento do  oxido de alumínio durante a anodiza o

Na anodiza o da liga Al-Si ocorreu a saída dos íons de Si⁺⁴ em dire o   soluço eletrolítica, e a saída dos íons de Al⁺³ que se uniam aos íons de O⁻² para formar o  oxido de alumínio.

2. Análise de MEV por emissão de campo

Para a observa o da se o transversal do filme de  oxido em microscópio eletrônico de varredura de emissão de campo as amostras foram submetidas às seguintes etapas: inicialmente fez-se um chanfro no meio da amostra, e em seguida a amostra foi imersa em nitrogênio líquido e fraturada.

O cálculo do tamanho médio dos poros foi realizado usando-se o programa “Scion Image” de tratamento de imagem.

Na Tabela 4.30 estão as medidas da largura de poro dos filmes anódicos em corrente contínua e pulsada. As amostras AlSiCP4 e AlSiCC4 foram tratadas termicamente.

Tabela 4.30 - Condições de anodização e Valores da largura dos poros dos filmes de óxido

Amostra	Temp(°C)	Tensão(V)	Ciclo de trabalho (%)	Freq (Hz)	Tempo real anod (min)	Tamanho de poro (nm) \bar{X} ; s
AlSiCP2	20	22	80	200	24	17,5 ; 4,0
AlSiCC2	20	22	100	-	30	19,5 ; 5,0
AlSiCP4	20	22	80	200	24	21,0 ; 3,0
AlSiCC4	20	22	100	-	30	18,5 ; 4,0

Sendo \bar{X} =média da largura de poro, e s=desvio padrão

Conforme os dados apresentados na Tabela 4.30 nota-se que na anodização da liga Al-Si (sem e com tratamento térmico) não há uma grande variação na média de tamanho de poro entre o filme feito por corrente contínua e pulsada.

Serão apresentadas, a seguir, as imagens dos filmes de óxido realizadas por microscopia de emissão de campo. Os poros do filme referem-se às regiões escuras, e as regiões claras às paredes dos poros.

A amostra AlSiCP2 (sem tratamento térmico) processada por corrente pulsada apresenta as paredes dos poros de forma corrugada. Pela Figura 4.43 nota-se a direção de crescimento dos poros, e sua forma. A não linearidade das paredes dos poros pode estar relacionada à interrupção de corrente no processo feito por corrente pulsada. Pela Figura 4.44 verifica-se que a anodização feita por corrente contínua na amostra AlSiCC2 (sem tratamento térmico) produziu uma estrutura de poros mais retilínea.

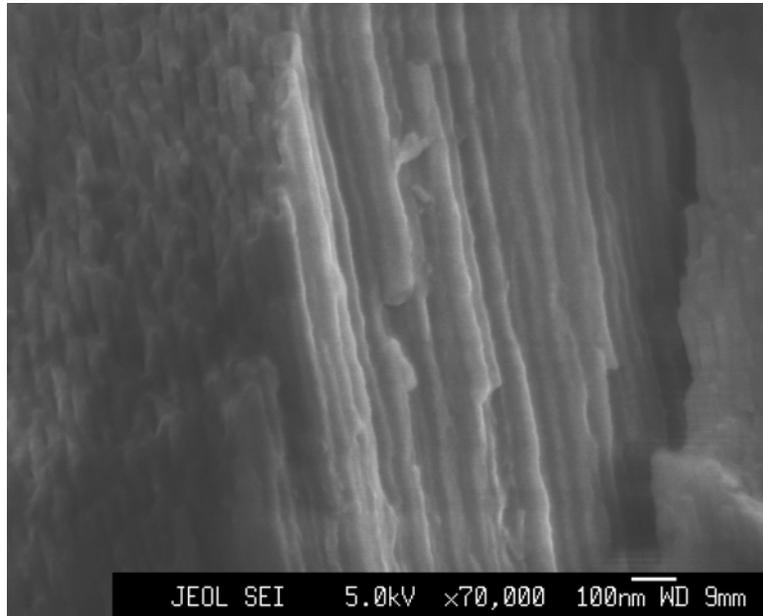


Figura 4.43: Micrografia da região porosa do filme anódico feito em corrente pulsada (amostra AlSiCP2)

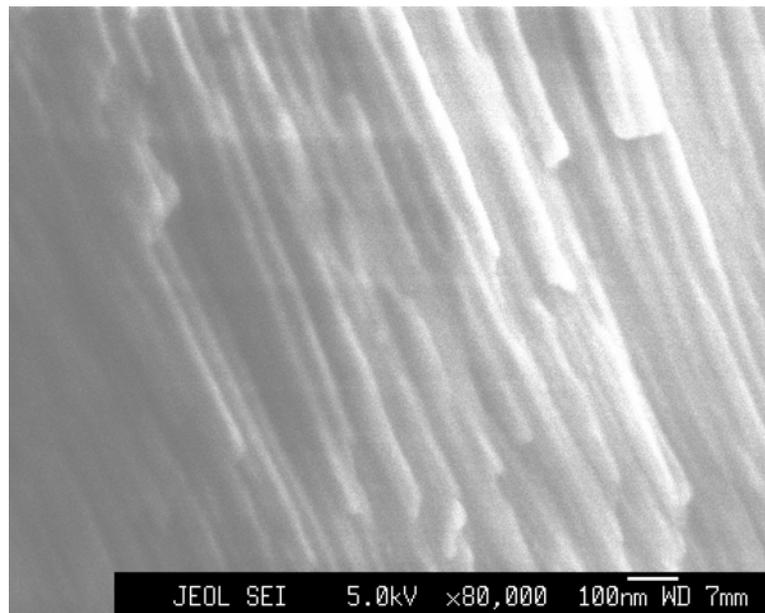


Figura 4.44: Micrografia da região porosa do filme anódico feito em corrente contínua (amostra AlSiCC2)

O filme de óxido feito sob corrente pulsada na amostra tratada termicamente (AlSiCP4) tem uma estrutura de poros heterogênea e corrugada, conforme mostra a Figura 4.45. A Figura 4.46 mostra que no filme produzido em corrente contínua houve a formação de paredes dos poros bem definidas (retas e prolongadas).

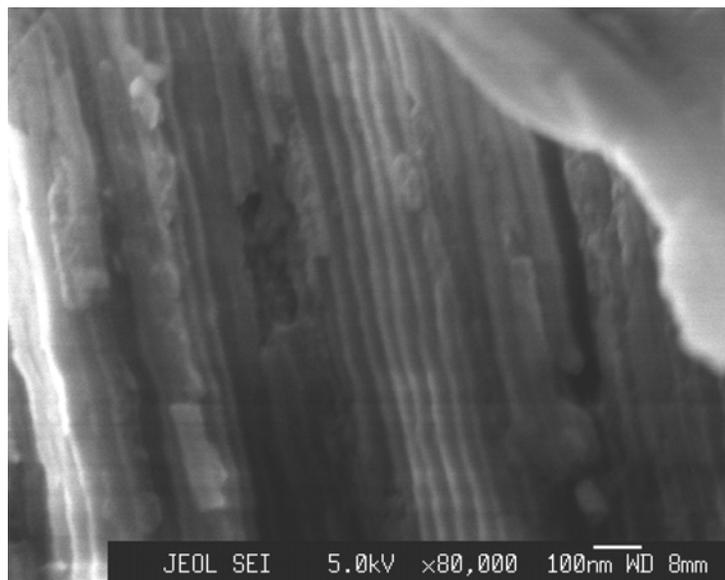


Figura 4.45: Micrografia da região de poros do filme crescido por corrente pulsada (amostra AlSiCP4)

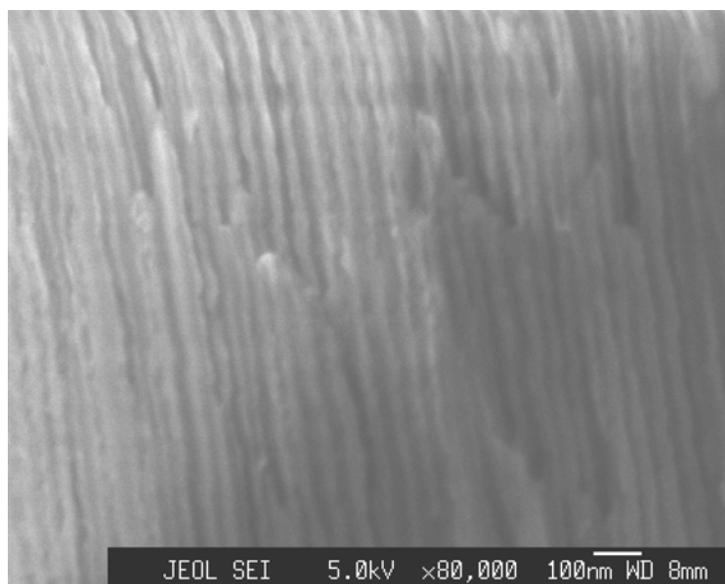


Figura 4.46: Micrografia da região de poros do filme crescido por corrente contínua (amostra AlSiCC4)

3. Medida de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A seguir serão descritas as análises de EIE realizadas nas amostras de Al-Si anodizadas. Na Tabela 4.31 são apresentadas as amostras submetidas ao ensaio de EIE.

Tabela 4.31 - Condições de anodização e espessura das amostras (da liga Al-Si) anodizadas submetidas à análise de EIE

Amostra	T(°C)	C T(%)	Tensão(V)	Freq (Hz)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlSiCP4	20	80	22	200	24	23 a 28
AlSiCC4	20	100	22	-	30	21 a 26

As curvas experimentais de EIE e as curvas obtidas por ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais através do programa Boukamp são apresentadas nas Figuras 4.47 e 4.48.

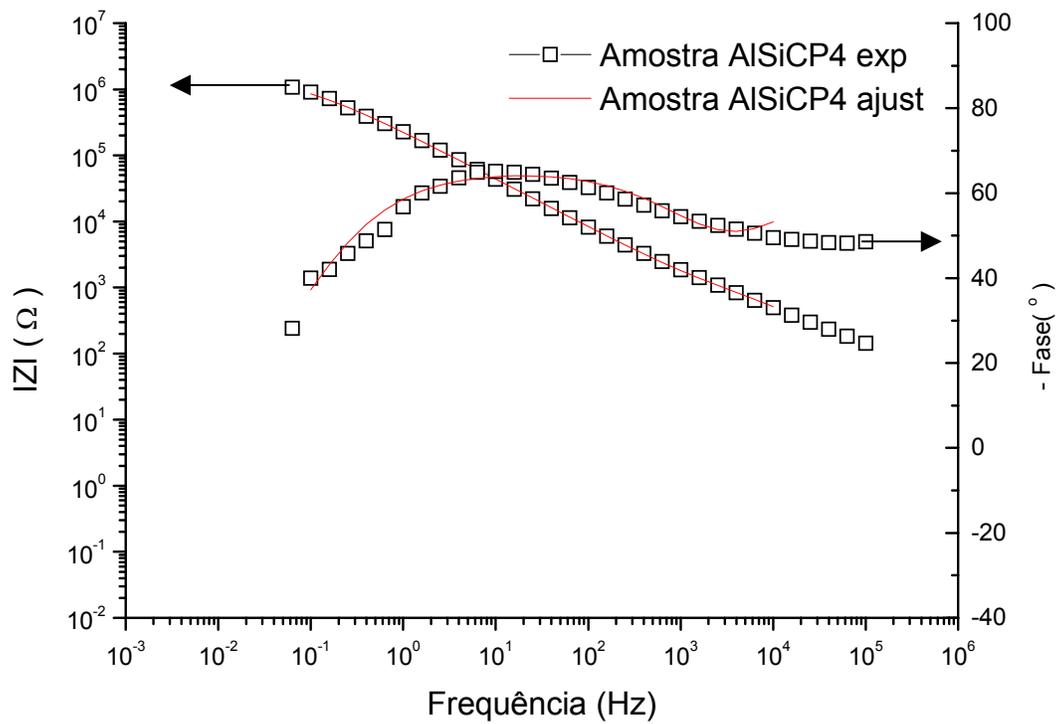


Figura 4.47: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlSiCP4 anodizada por corrente pulsada

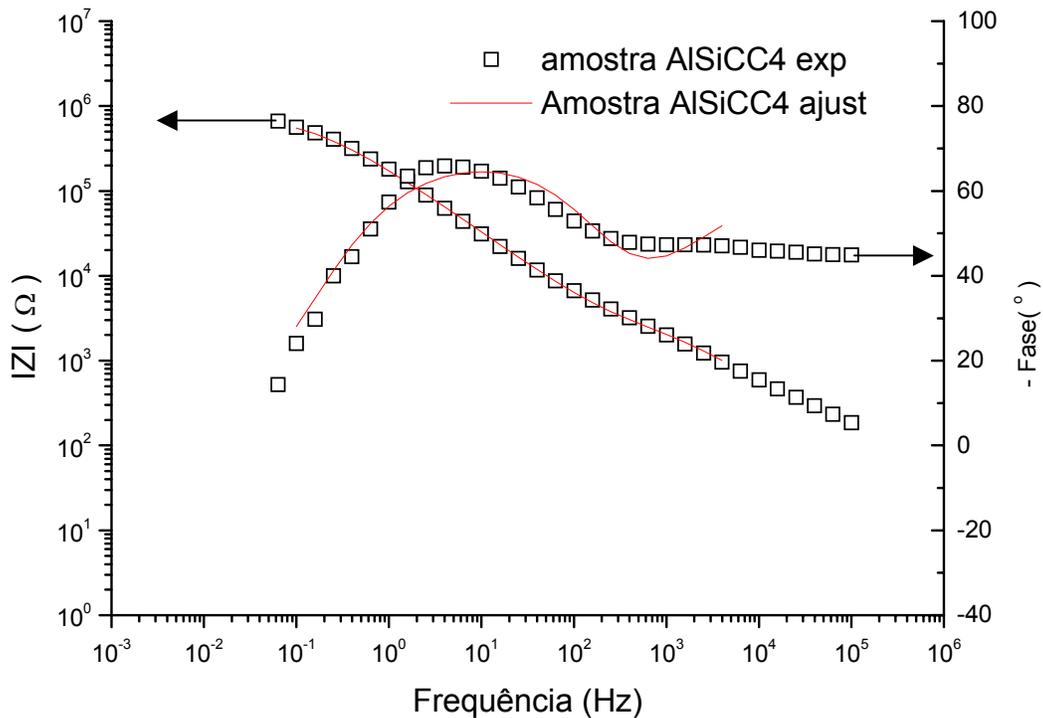


Figura 4.48: Gráfico de Bode apresentando o módulo de impedância e o ângulo de fase (obtidos por EIE em solução de NaCl) da amostra AlSiCC4 anodizada por corrente contínua

O ombro que surge no gráfico do ângulo de fase possibilita que o arco capacitivo seja interpretado como a sobreposição de duas constantes de tempo. Alguns autores descrevem que quando 2 arcos aparecem no gráfico de Bode pode ser que mais constantes estejam associadas ao circuito elétrico do sistema, [CONDE, DE DAMBORENEA, 2002].

O programa Boukamp foi utilizado para determinar o melhor ajuste do circuito equivalente aos dados experimentais. Os valores dos elementos do circuito equivalente obtidos para as amostras de Al-Si anodizadas são apresentados na Tabela 4.32.

Tabela 4.32 - Valores dos elementos do circuito equivalente associado à camada porosa e barreira (do filme de óxido crescido sobre a liga Al-Si) determinados pelo programa Boukamp

Amostra	CT (%)	Qp (F)	n	Rp (Ω)	Rb (Ω)	Qb (F)	n	Chi ²
AlSiCC4	100	$7,4 \cdot 10^{-7}$	0,7	4300	$8,0 \cdot 10^5$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	0,8	$7,7 \cdot 10^{-3}$
AlSiCP4	80	$4,8 \cdot 10^{-7}$	0,7	1500	$1,6 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	0,7	$2,5 \cdot 10^{-3}$

Em termos de resistência da camada porosa, a amostra processada pela corrente contínua teve maior valor para a resistência da camada porosa. Contudo, a camada barreira fornece maior proteção ao substrato, e a amostra AlSiCP4 anodizada por corrente pulsada apresenta maior resistência à passagem de íons pela camada.

As capacitâncias das duas camadas atingem valores da mesma ordem pelo fato das duas constantes de tempo observadas no modelamento do circuito elétrico do filme anódico corresponderem a um mesmo tipo de ataque que ocorre na camada barreira e na camada porosa, [CONDE, DE DAMBORENEA, 2002].

A capacitância da camada porosa da amostra anodizada por corrente contínua é maior em relação à processada pela corrente pulsada. Deste dado, se deduz que o processo por corrente contínua produziu uma camada com maior porosidade.

A anodização pela corrente pulsada na amostra AlSiCP4 induziu a um maior valor de resistência da camada barreira. O fato da camada barreira ser mais resistente promove maior proteção ao substrato, uma vez que a camada barreira é mais compacta.

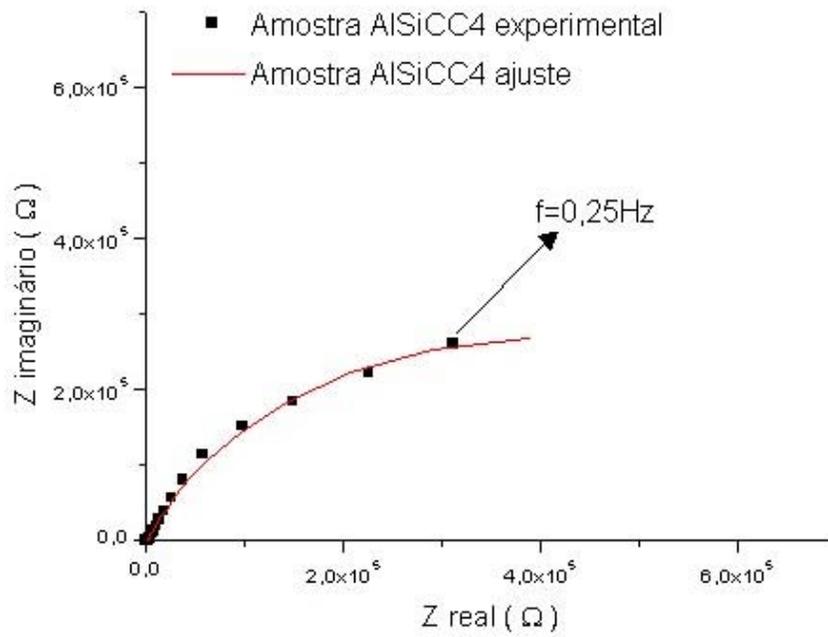


Figura 4.49: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra AISiCC4 anodizada por corrente contínua

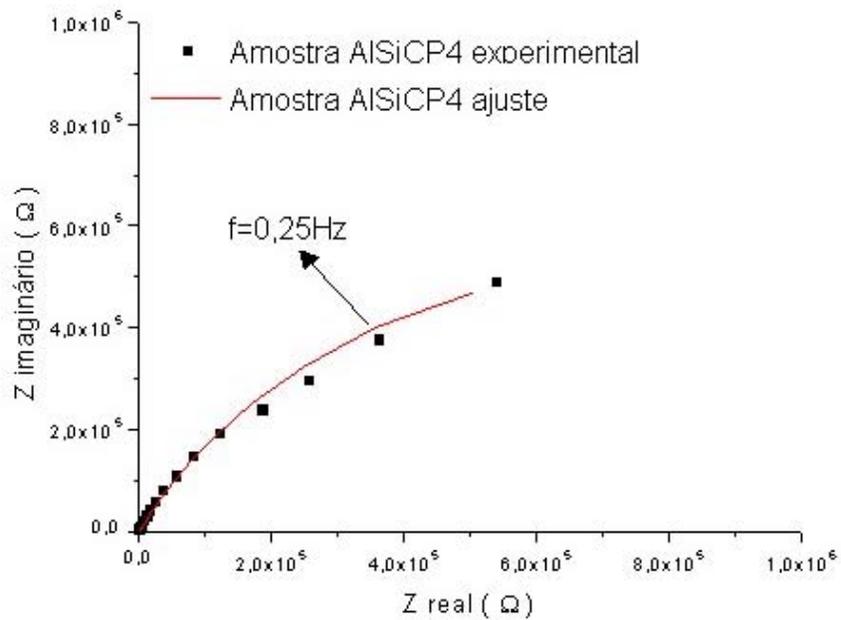


Figura 4.50: Diagrama de Nyquist (em solução de NaCl) da amostra AISiCP4 anodizada por corrente pulsada

O diagrama de Nyquist das amostras AlSiCC4 e AlSiCP4 descreve um arco capacitivo que não intercepta o eixo real de impedância. O arco capacitivo mostra que ocorre a reação de troca de carga, e não existe a indicação de um processo de difusão no filme, conforme foi observado para o filme da liga Al-Cu, [CONDE, DE DAMBORENEA, 2002].

Em alguns casos o fato do gráfico de Nyquist não fechar ou não interceptar o eixo real de impedância pode ser devido ao comportamento isolante do filme. Em outros casos, o processo de difusão pode originar a curva. Com um coeficiente de difusão bem pequeno não haverá muita interferência na curva de impedância, mas modifica o formato do espectro, [CONDE, DE DAMBORENEA, 2002].

4. Dureza do filme anódico na liga Al-Si

Medida de Dureza Knoop

Por terem surgido problemas (rompimento do filme) nas medidas de dureza Vickers foi realizada a medida de dureza Knoop nos filmes das amostras de Al-Si, que é mais indicada para filmes finos.

As medidas de dureza Knoop nos filmes de óxido foram feitas no CPqD (Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações), localizado em Campinas.

Foram realizadas as medidas de dureza Knoop na seção transversal dos filmes das amostras de Al-Si (TT). Nesta análise foram feitas cinco indentações em cada amostra com carga aplicada de 25 gramas e no substrato de Al-Si foi usado uma carga de 20 gramas.

A seguir estão descritas na Tabela 4.33 as condições de anodização e espessura das amostras submetidas ao ensaio de microdureza Knoop.

Tabela 4.33 - Condições de anodização e Espessura do filme anódico (crescido sobre a Liga Al-Si) usados para as medidas de microdureza Knoop.

Amostra	T(°C)	C T(%)	Tensão(V)	Freq (Hz)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlSiCP4	20	80	22	200	24	23 a 28
AlSiCP5	20	80	22	200	24	23 a 32
AlSiCC4	20	100	22	-	30	21 a 26

Os resultados obtidos pela micro indentação nos filmes de óxido serão descritos na Tabela 4.34. Através de uma tabela de conversão os valores de dureza Knoop foram convertidos em dureza Vickers.

Tabela 4.34 - Condições de anodização e Valores de microdureza Knoop e Vickers do filme anódico crescido sobre a Liga Al-Si

Amostra	T(°C)	CT (%)	Tensão (V)	Freq (Hz)	Tempo real anodização (minutos)	Média Knoop (HK)	Média Vickers (HV)
AlSiCP4	20	80	22	200	24	503	478
AlSiCP5	20	80	22	200	24	495	471
AlSiCC4	20	100	22	-	30	503	478
Al-Si							86

Onde Al-Si=substrato de Al-Si com tratamento térmico

Os valores de dureza estão bem próximos, e desta maneira o tipo de corrente utilizada não aumenta a dureza do filme de óxido das amostras de Al-Si. Pela medida feita no substrato de Al-Si nota-se que a dureza do filme de óxido é maior em relação ao substrato base.

5. Ensaio de tração da liga Al-Si (TT) anodizada

Ensaio de Tração das amostras da liga Al-Si (com TT) anodizada

Em seguida serão analisados os resultados dos ensaios de tração realizados nas amostras de Al-Si com tratamento térmico. As condições de anodização das amostras de Al-Si (TT) e os resultados do ensaio de tração destas amostras estão descritos nas Tabelas a seguir.

Tabela 4.35 - Condições de anodização e espessura dos corpos-de-prova de tração da liga Al-Si

Amostra	T(°C)	Freq (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlSiCC5	20	-	100	21	30	29
AlSiCC6	20	-	100	21	26	26
AlSiCP6	20	200	80	21	30	23 a 29
AlSiCP7	20	200	80	21	30	24 a 35

Tabela 4.36 - Propriedades mecânicas dos corpos-de-prova da liga Al-Si determinadas a partir do ensaio de tração

Amostra	Def. (%)	Lim. Res. Tração (MPa)	Módulo Young (GPa)	Lim. Esc. 0,2% (MPa)
Al-Si	8 ± 2	180 ± 15	67 ± 4	108 ± 5
Al-Si TT	13 ± 2	206 ± 15	62 ± 4	102 ± 5
AlSiCC5	13 ± 2	217 ± 15	63 ± 4	113 ± 5
AlSiCC6	11 ± 2	211 ± 15	64 ± 4	113 ± 5
AlSiCP6	12 ± 2	218 ± 15	70 ± 4	117 ± 5
AlSiCP7	13 ± 2	218 ± 15	70 ± 4	114 ± 5

Onde:

Def.=deformação

Lim. Res. Tração=Limite de resistência à tração

Lim. Esc. 0,2%=Limite de escoamento à 0,2%

Al-Si=amostra Al-Si sem tratamento térmico

Al-Si TT=amostra Al-Si com tratamento térmico

O tratamento térmico aumenta a deformação e o limite de resistência à tração da liga Al-Si. O módulo de Young e o limite de escoamento a 0,2% das amostras não apresentaram muita variação gerada pelo processo de tratamento térmico.

O processo de anodização não alterou muito as propriedades mecânicas das amostras feitas pela corrente contínua ou pulsada pelo fato da espessura da camada anódica ser muito menor do que a espessura do substrato.

As Figuras 4.51, e 4.52 apresentam o diagrama de tensão em função da deformação obtido em cada amostra de Al-Si.

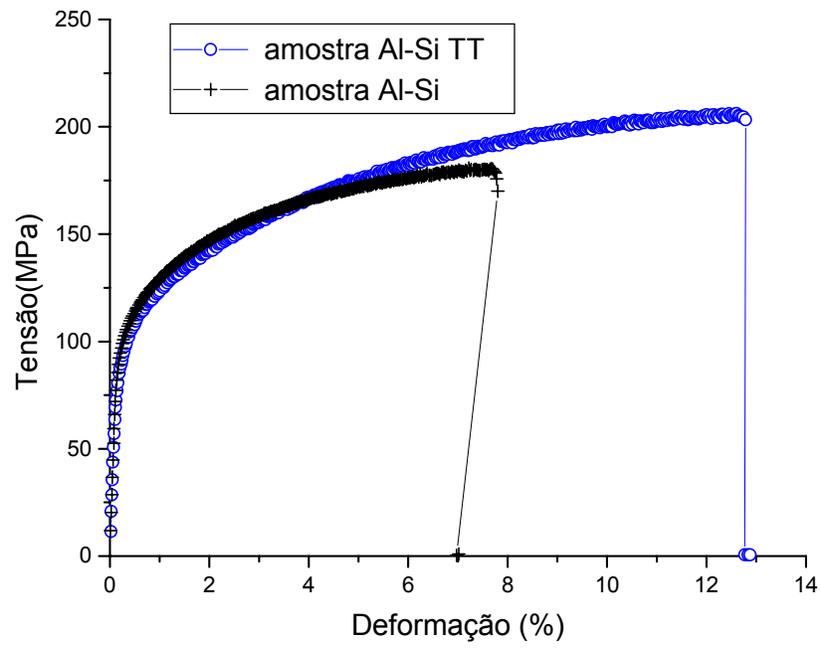


Figura 4.51: Curvas Tensão x Deformação obtidas a partir do ensaio de tração realizado nos corpos-de-prova da liga Al-Si

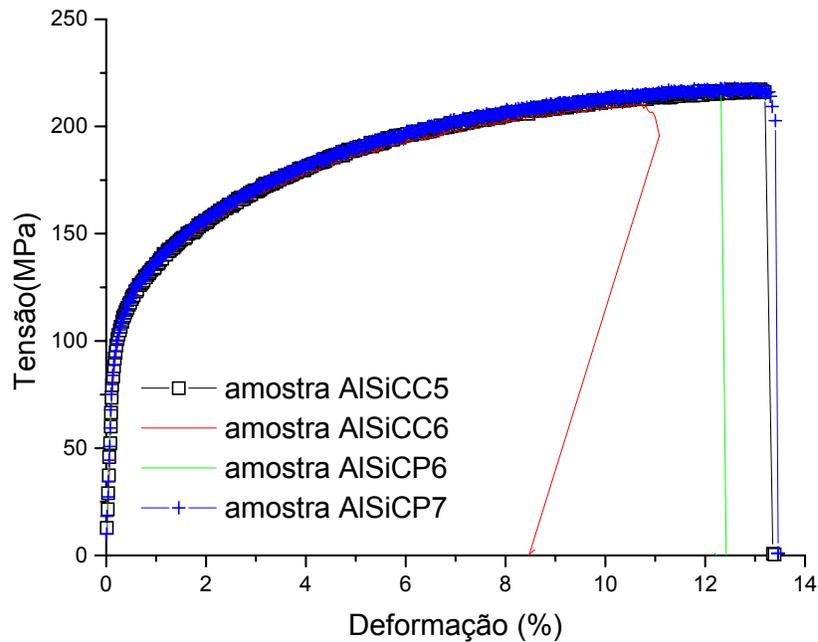


Figura 4.52: Curvas Tensão x Deformação obtidas a partir do ensaio de tração realizado nos corpos-de-prova da liga Al-Si anodizada

Análise das amostras após ensaio de tração por MEV

A Figura 4.53 apresenta uma imagem topográfica obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra da liga Al-Si submetida ao ensaio de tração. Nesta imagem há a presença de dentritas e de “dimples”. Nesta amostra de Al-Si tratada termicamente observa-se que aumentou o número de “dimples” em relação à amostra de Al-Cu tratada termicamente.

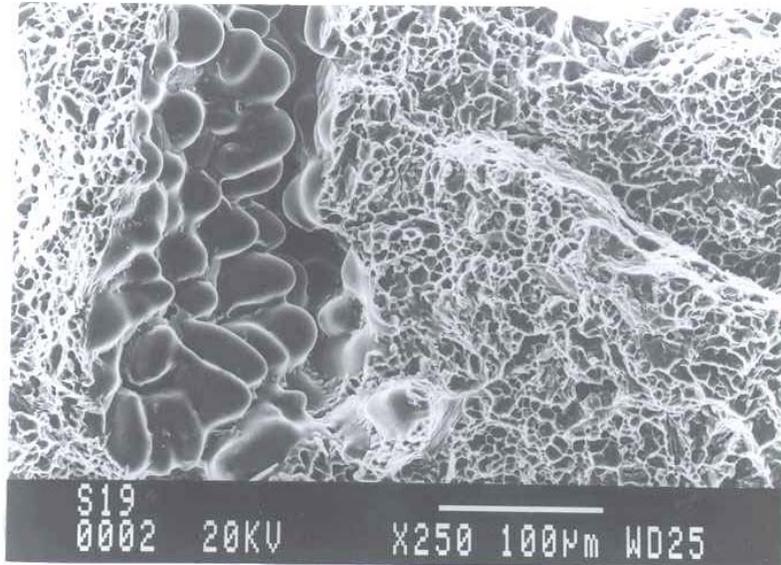


Figura 4.53: Imagem topográfica da superfície de fratura do corpo-de-prova da liga Al-Si após ensaio de tração e ruptura

Os “dimples” nesta liga de Al-Si estão em tamanho menor comparativamente aos “dimples” da liga Al-Cu.

Em aumento de 70X, a região próxima à fratura mostra o filme de óxido partido em seções, de acordo com as Figuras 4.54 e 4.55.

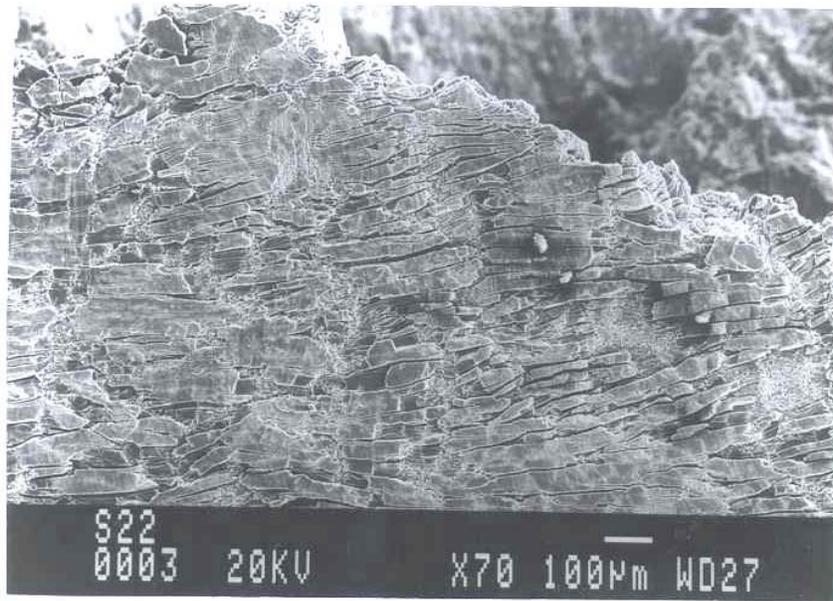


Figura 4.54: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlSiCP7)

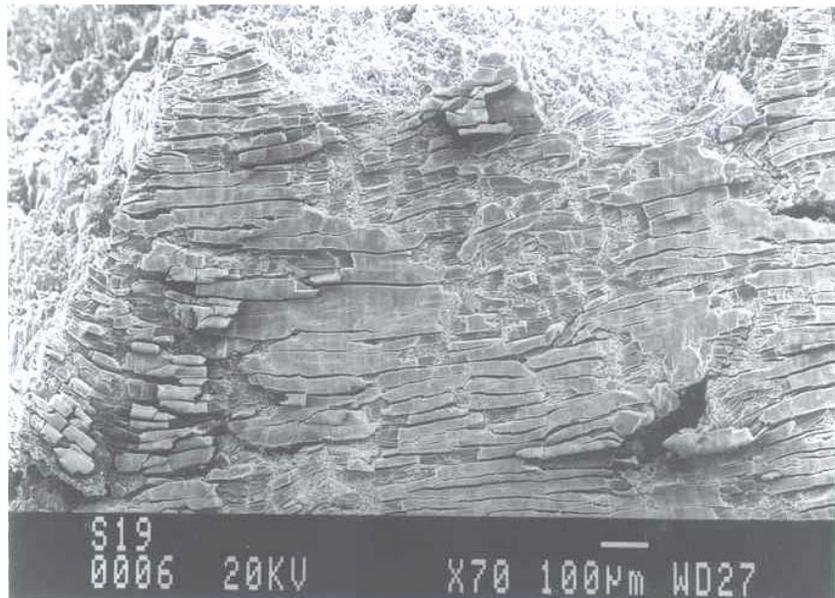


Figura 4.55: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração (amostra AlSiCC5)

O tamanho médio das lamelas do filme de óxido na amostra tracionada está na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 - Tamanho médio das regiões do filme de óxido após o trincamento do filme no ensaio de tração

Amostra	Média (μm)	Desvio Padrão
AlSiCC5	23	6
AlSiCP7	19	6

Pelo tamanho médio das lamelas do filme de óxido fraturado, há uma certa variação na camada de óxido feita por corrente contínua e pulsada.

Na imagem obtida com ampliação de 300X nota-se que o filme teve fratura retilínea, e a fratura do filme foi perpendicular movimento de tração, segundo apresenta as Figuras 4.56 e 4.57. A direção do ensaio de tração em relação ao corpo de prova é indicada pelas setas a seguir.

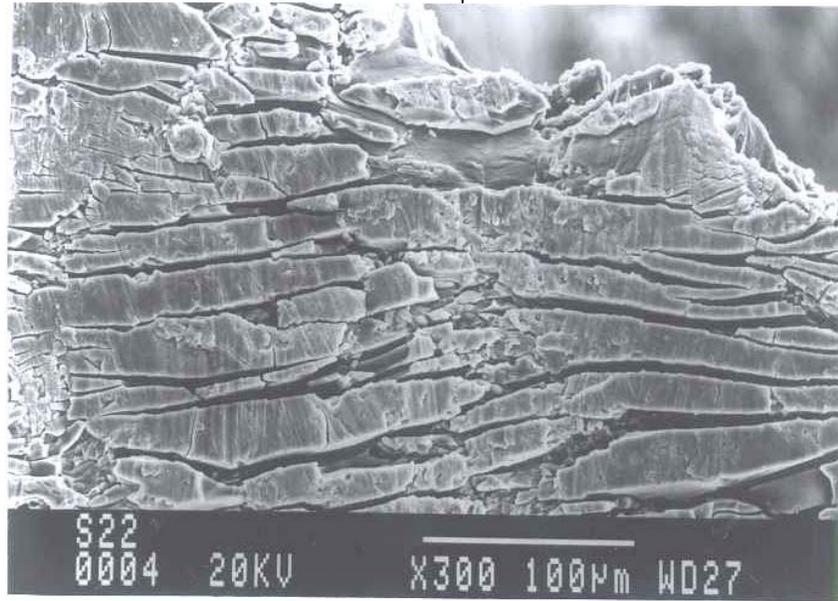


Figura 4.56: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente pulsada) após o ensaio de tração (amostra AlSiCP7)

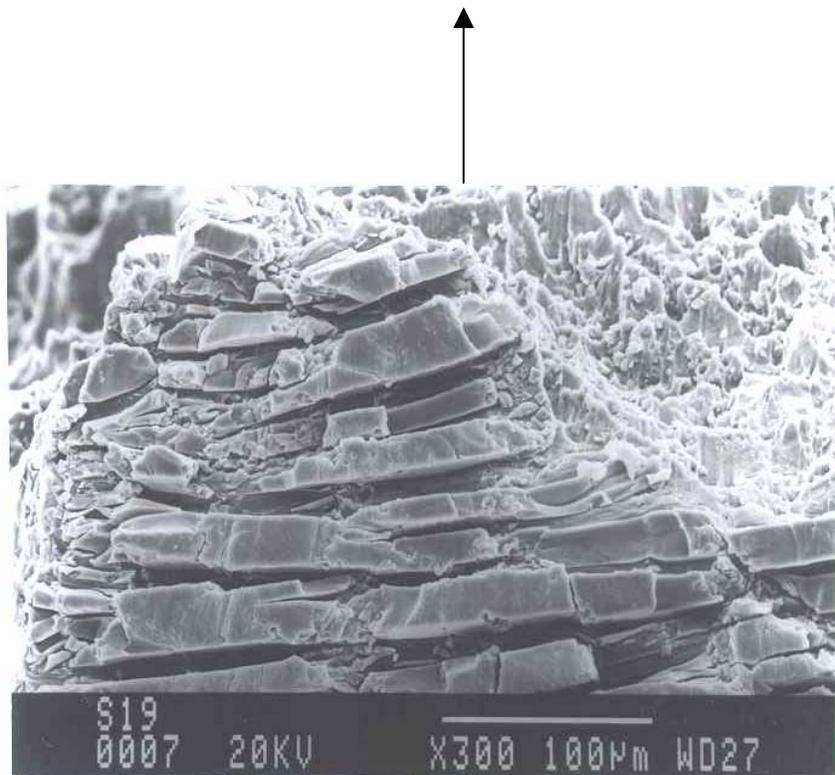


Figura 4.57: Imagem da região do filme de óxido (feito por corrente contínua) após o ensaio de tração (amostra AlSiCC5)

Nos corpos-de-prova de tração da liga Al-Si anodizada foi realizado um estudo da deformação crítica antes da fratura (ϵ^*) do filme de óxido. Nesta análise adotou-se o mesmo procedimento feito para os corpos-de-prova da liga Al-Cu.

As amostras submetidas à análise da deformação crítica e as suas espessuras são descritas na tabela a seguir.

Tabela 4.38 - Condições de anodização e espessuras dos corpos-de-prova (da liga Al-Si) submetidos à determinação da deformação crítica

Amostra	T(°C)	Frequência (Hz)	Ciclo de Trabalho (%)	Tensão (V)	Tempo real anodização (minutos)	Espessura (µm)
AlSiCP8	20	200	80	21	30	32
AlSiCC7	20	-	100	21	30	22 a 28
AlSiCP9	20	200	80	21	30	32
AlSiCC8	20	-	100	21	30	22 a 28

Os gráficos de tensão x deformação e as imagens do filme são mostrados nas Figuras 4.58 e 4.59 a seguir.

Verifica-se que o filme crescido sob corrente pulsada e contínua fratura-se à 0,1 % de deformação. Este resultado mostra que o filme de óxido crescido em substrato de Al-Si é frágil.

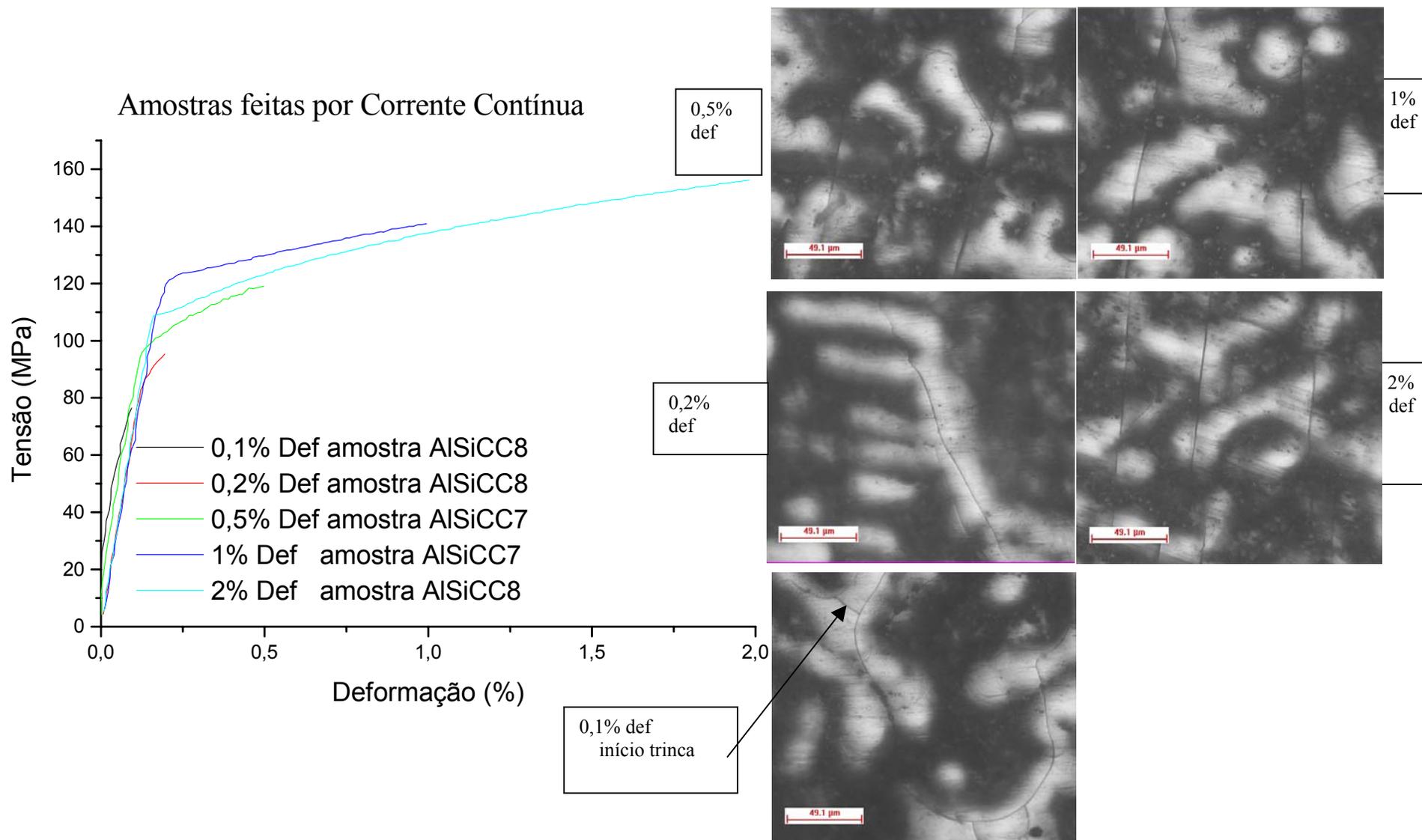


Figura 4.58: Sequência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente contínua e imagens do filme de óxido obtidas em cada porcentagem de deformação

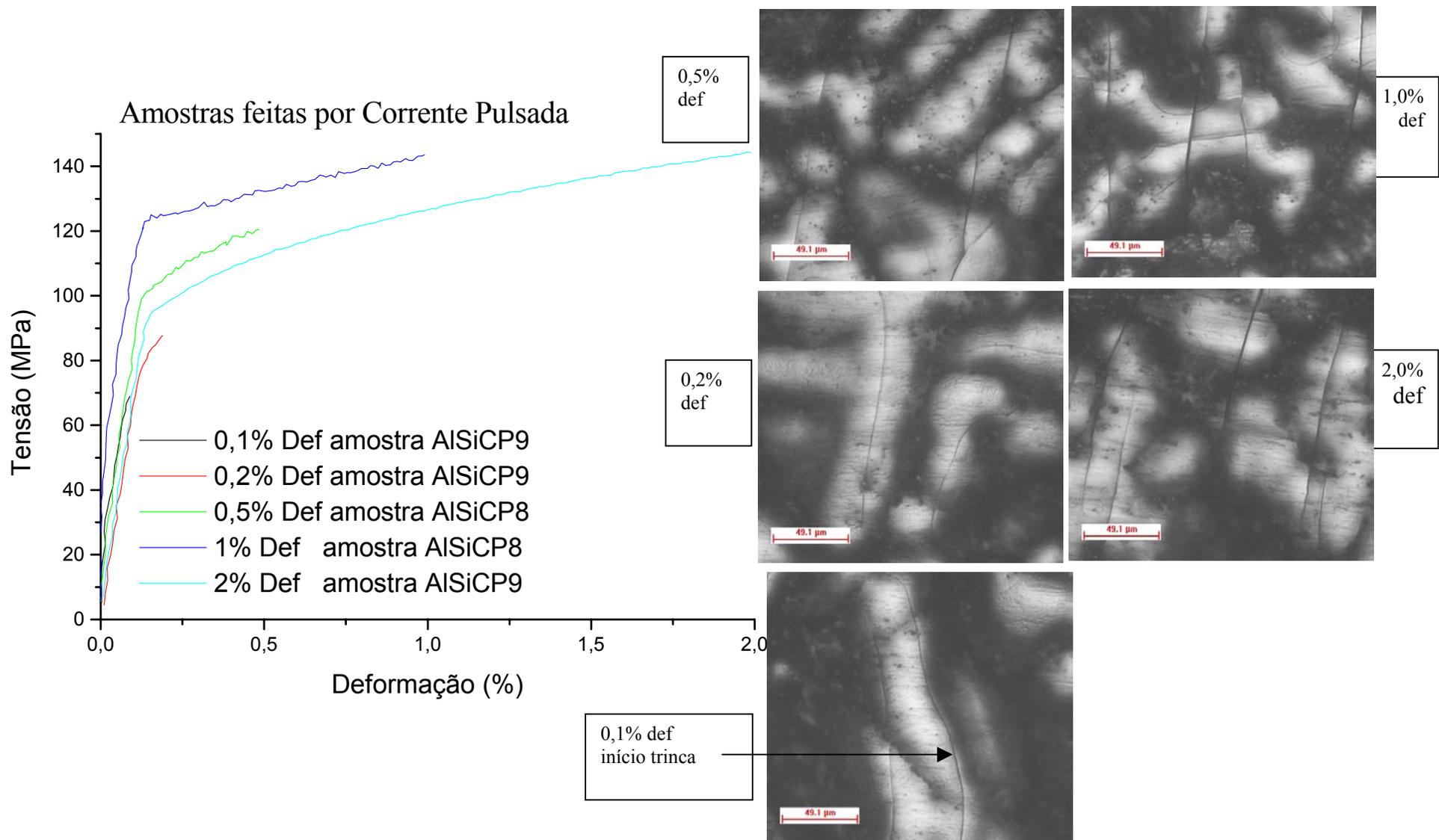


Figura 4.59: Sequência das curvas tensão x deformação das amostras feitas por corrente pulsada e imagens do filme de óxido obtidas em cada porcentagem de deformação

As amostras anodizadas em corrente contínua (AlSiCC7 e AlSiCC8) e em corrente pulsada (AlSiCP8 e AlSiCP9) no substrato de Al-Si que foram submetidas à deformação de 1 e 2 % não apresentaram grande diferença nos resultados da análise de deformação, de acordo com as Figuras 4.60, 4.61, 4.62, e 4.63. A direção do ensaio de tração em relação ao corpo de prova é indicada pela seta a seguir.

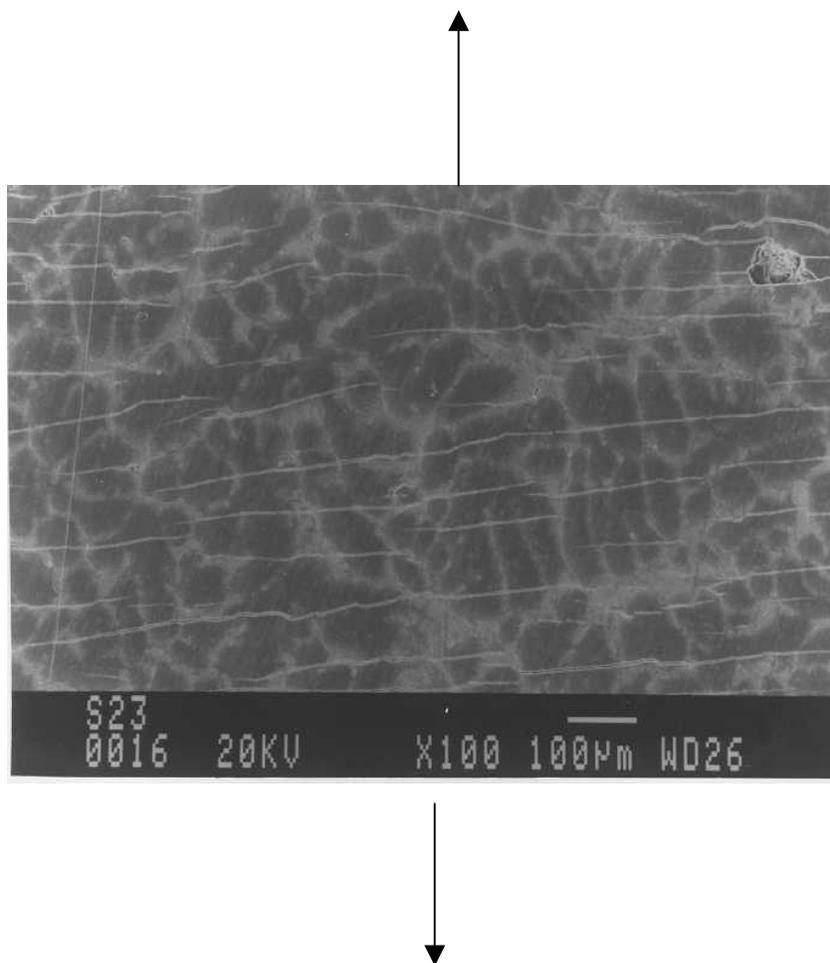


Figura 4.60: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCP8 anodizada sob corrente pulsada submetida a 1% de deformação no ensaio de tração

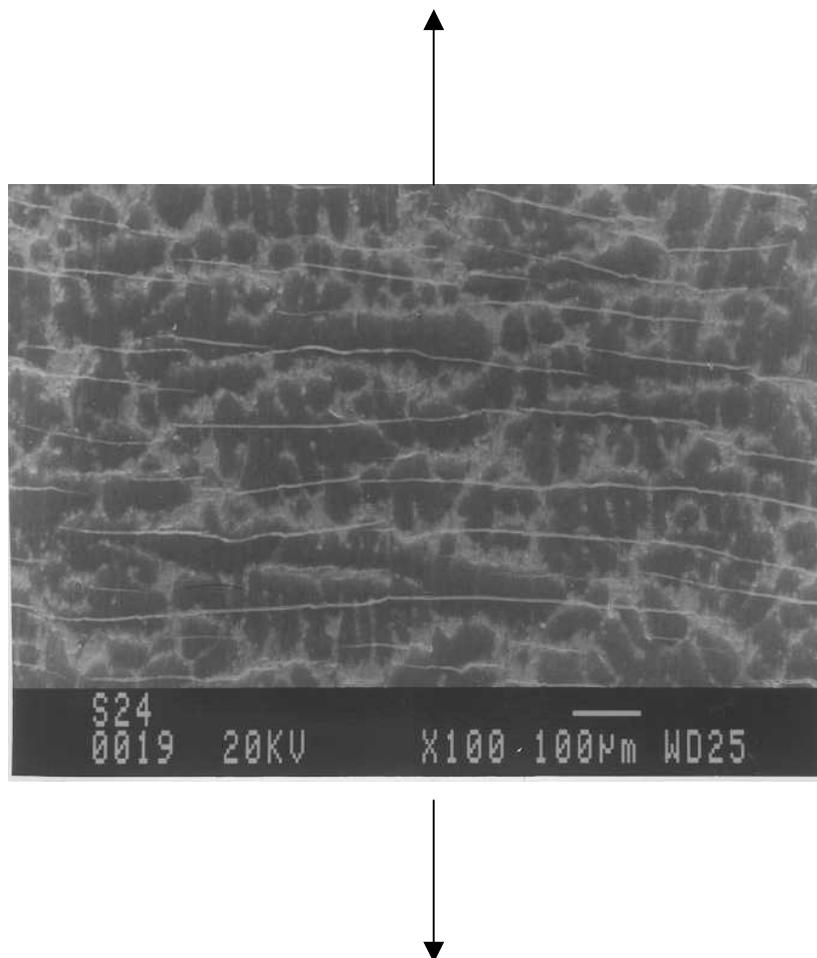


Figura 4.61: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCC7 anodizada sob corrente contínua submetida a 1% de deformação no ensaio de tração

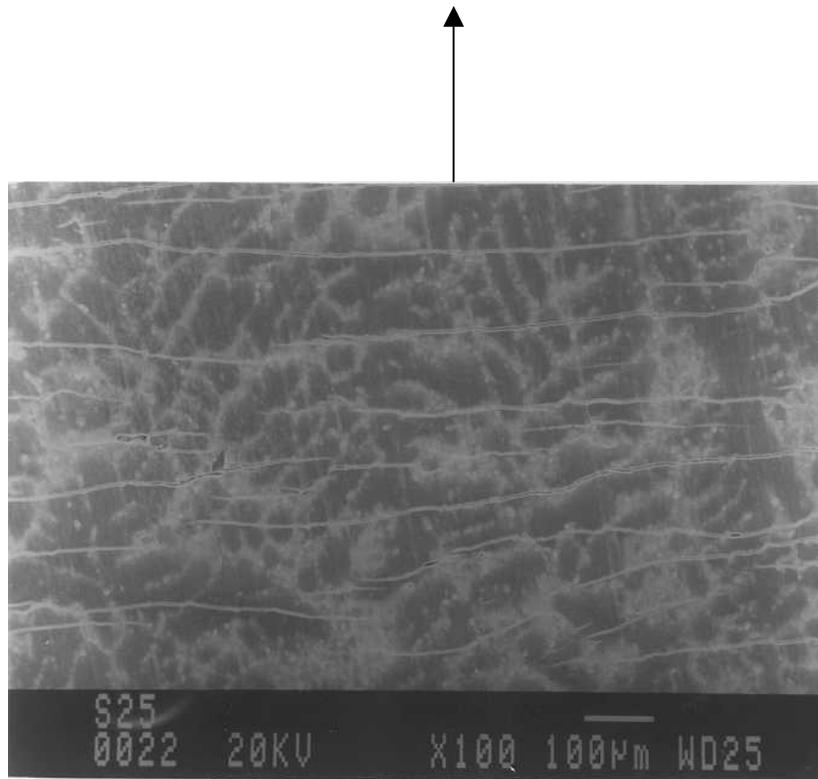


Figura 4.62: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCP9 anodizada sob corrente pulsada submetida a 2% de deformação no ensaio de tração

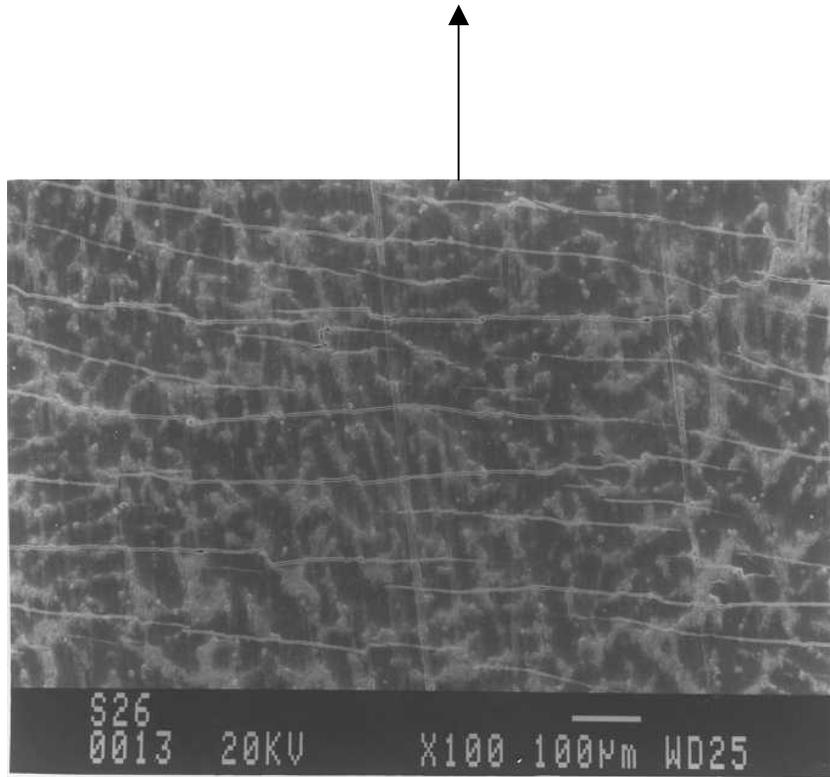


Figura 4.63: Imagem da região do filme de óxido da amostra (da liga Al-Si) AlSiCC8 anodizada sob corrente contínua submetida a 2% de deformação no ensaio de tração

Avaliação dos Resultados

O tratamento térmico nas amostras das ligas Al-Cu e Al-Si produziu uma significativa melhora na uniformidade da espessura do filme de óxido.

Impedância do filme de óxido sobre o Al e sobre as ligas Al-Cu, e Al-Si

Os valores dos elementos do circuito equivalente associados aos filmes de óxido crescidos sobre Al, sobre a liga Al-Cu, e sobre a liga Al-Si são apresentados na Tabela 4.39 a seguir.

Tabela 4.39 - Valores dos elementos do circuito equivalente associados à camada porosa e barreira para os filmes crescidos sobre Al, sobre a liga Al-Cu, e sobre a liga Al-Si

Amostra	CT (%)	Cp (F ²)	n	Rp (Ω)	Rb (Ω)	Cb (F)	n
AlCuCC10	100	$8,4 \times 10^{-8}$	0,7	$8,0 \times 10^4$	$3,6 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-6}$	0,6
AlCuCP11	80	$3,1 \times 10^{-8}$	0,7	$1,6 \times 10^5$	-	$8,7 \times 10^{-7}$	-
AlSiCC4	100	$7,4 \times 10^{-7}$	0,7	4300	$8,0 \times 10^5$	$5,9 \times 10^{-7}$	0,8
AlSiCP4	80	$4,8 \times 10^{-7}$	0,7	1500	$1,6 \times 10^6$	$6,1 \times 10^{-7}$	0,7
AlCC13	100	$7,1 \times 10^{-10}$		$8,5 \times 10^5$	-	$6,2 \times 10^{-7}$	
AlCP202	90	$1,0 \times 10^{-9}$		$6,0 \times 10^5$	-	$1,1 \times 10^{-6}$	

A capacitância e resistência da camada porosa do filme feito sobre o substrato de Al e Al-Cu ficaram com a mesma ordem de grandeza. O valor mais baixo de Cp e Rp do filme produzido sobre a liga de Al-Si pode ser explicado pela não uniformidade de camada anódica.

Pelas medidas de EIE as amostras feitas por corrente contínua mostraram maior valor de Cp, e por conseguinte, maior porosidade.

Pelo fato do Si gerar irregularidades na camada de óxido ao longo do substrato, as resistências da camada porosa da liga de Al-Si anodizada apresentaram os menores valores, em relação à liga Al-Cu e ao Al.

No caso da camada barreira, quanto maior a capacitância, menor será a espessura da camada barreira, uma vez que neste caso a camada é compacta e é constituída principalmente de Al_2O_3 . O Al e as ligas de Al-Cu, e Al-Si tiveram praticamente a mesma ordem de grandeza de C_b entre a amostra anodizada por corrente contínua e corrente pulsada.

Cálculo da espessura da camada barreira a partir dos dados obtidos por EIE

A espessura da camada barreira foi realizada por meio da fórmula

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{equação (4.2)}$$

onde, para o filme feito sobre o Al tem a área igual a $A=7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

A área do filme feito sobre a liga de Al-Cu e Al-Si foi de $1,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

$\varepsilon_0=8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$

$\varepsilon=10$ (constante dielétrica do óxido de alumínio).

$\varepsilon \approx 80$ (constante dielétrica da água).

O valor de C usado foi calculado a partir dos dados de EIE como descrito acima. Os dados de espessura são apresentados na Tabela a seguir.

Tabela 4.40 - Valores da espessura da camada barreira (do filme de óxido sobre o Al e sobre as ligas de Al-Cu e Al-Si) calculada a partir dos valores de Cb e n .

Amostra	Cb(F)	Espessura (nm)	Tensão (V)	Temperatura (°C)
AlCC13	$6,2 \times 10^{-7}$	11	15	13
AlCC20	$8,3 \times 10^{-7}$	8	12	20
AlCP201	$7,4 \times 10^{-7}$	9	15	20
AlCP203	$8,8 \times 10^{-7}$	8	12	20
AlCP202	$1,1 \times 10^{-6}$	7	15	20
AlCP131	$7,6 \times 10^{-7}$	9	14	13
AlCuCC10	$1,0 \times 10^{-6}$	12	21	20
AlCuCP11	* $8,7 \times 10^{-7}$	-	21	20
AlSiCC4	$5,9 \times 10^{-7}$	21	22	20
AlSiCP4	$6,1 \times 10^{-7}$	20	22	20

*Este valor de capacitância da camada barreira foi obtido usando o circuito equivalente que contém o elemento de Waburg.

A espessura da camada anódica não depende do processo utilizado (corrente contínua ou corrente pulsada) para sua formação, mas depende da tensão. Os valores encontrados são compatíveis com os apresentados na literatura.

Cálculo da espessura da camada porosa a partir dos dados obtidos por EIE

A espessura da camada porosa foi calculada por meio da equação 4.3, onde Y_0 foi determinado usando os dados de EIE como descrito acima.

$$C=Y_0\omega^{n-1}, [\text{SOUZA, 2002}]. \quad \text{equação (4.3)}$$

Nesta fórmula ω é a frequência, onde o valor do ângulo de fase é máximo na curva de Bode fase, [SOUZA, 2002]. Obtendo este valor de capacitância determina-se a espessura da camada porosa (d), assumindo-se um dado valor de ϵ , ou utilizando o valor da medida de espessura da camada porosa, determina-se o valor de ϵ pela equação 4.4.

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad \text{equação (4.4)}$$

onde, a área do filme feito sobre a liga de Al-Cu e Al-Si foi de $1,4 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$.

Os dados de espessura da camada porosa são apresentados na Tabela 4.41 a seguir, para dois valores de ϵ , uma vez que este não é conhecido. Estes dois valores correspondem aos dois casos limites. O filme de óxido de alumínio com constante dielétrica igual à da água representa um filme muito poroso.

Tabela 4.41 - Valores da espessura da camada porosa (do filme de óxido sobre o Al e a liga Al-Cu) calculada a partir dos dados de EIE

Amostra	Cp(F)	Temp (°C)	Tensão (V)	Espessura (μm) para $\epsilon=10$	Espessura (μm) para $\epsilon=80$	Espessura Medida (μm)
AlCP201	$1,8 \times 10^{-9}$	20	15	4	31	16
AlCC20	$8,2 \times 10^{-10}$	20	12	8	67	24
AlCP202	$1,0 \times 10^{-9}$	20	15	7	54	13
AlCP131	$1,1 \times 10^{-9}$	13	14	6	51	13
AlCP203	$1,6 \times 10^{-9}$	20	12	4	34	11
AlCC13	$7,1 \times 10^{-10}$	13	15	10	79	17
AlCuCC10	$1,5 \times 10^{-9}$	20	21	8	66	21 a 31
AlCuCP11	$1,2 \times 10^{-9}$	20	21	10	80	24 a 31

Foi realizado o cálculo da espessura do filme por EIE considerando a constante de permissividade da alumina (10) e da água (80).

Não foi possível fazer o cálculo da espessura da camada porosa por EIE no filme de óxido crescido sobre a liga de Al-Si pelo fato do ângulo máximo da curva de Bode não aparecer na frequência referente à camada porosa.

Cálculo da constante dielétrica do filme de óxido a partir dos dados obtidos por EIE

A constante de permissividade do filme de óxido crescido sobre os substratos de Al, e Al-Cu foi calculada usando-se o valor (médio) medido da espessura do filme anódico e os dados de EIE. Como a camada barreira tem uma espessura muito menor do que a camada porosa, foi considerado aqui que a espessura medida é igual à espessura da camada porosa. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.42 a seguir.

Tabela 4.42 - Valores da Constante dielétrica do filme poroso (crescido sobre o Al e sobre a liga Al-Cu) calculada a partir dos dados de EIE

Amostra	ϵ	Cp(F)	Espessura medida (μm)
AlCP201	41	$1,8 \times 10^{-9}$	16
AlCC20	28	$8,2 \times 10^{-10}$	24
AlCP202	19	$1,0 \times 10^{-9}$	13
AlCP131	20	$1,1 \times 10^{-9}$	13
AlCP203	26	$1,6 \times 10^{-9}$	11
AlCC13	17	$7,1 \times 10^{-10}$	17
AlCuCC10	31	$1,5 \times 10^{-9}$	26
AlCuCP11	28	$1,2 \times 10^{-9}$	28

Por este ajuste nota-se que a constante de permissividade da camada anódica está entre o valor da alumina (10) e o da água (80). A variação de ϵ pode estar relacionada à porosidade do filme de óxido crescido sobre cada tipo de substrato.

Microscopia e impedância

As medidas de EIE não mostraram maior porosidade na camada anódica do filme feito em corrente pulsada nas amostras de Al. As imagens de microscopia mostram que o filme feito em corrente pulsada tem um tamanho médio de poro menor em relação aos poros processados em corrente contínua Tabela 4.43. Contudo, deve-se considerar que a espessura do filme pode ter interferido na análise de impedância. Outro fator a ser considerado é que a análise de microscopia por emissão de campo é realizada em uma região pequena do filme, mas é feito um cálculo quantitativo de tamanho de poro, enquanto que a análise de EIE seria uma medida em área maior, sujeita às interferências citadas.

Tabela 4.43 - Tamanho médio de poro dos filmes de óxido crescidos no substrato de Al e nas ligas de Al-Cu e Al-Si

Amostra	Média (nm)	Desvio Padrão
AlCP202	14	4
AlCC13	22	3
AlCuCP11	17,5	3
AlCuCC10	17,0	4
AlSiCC4	18,5	4
AlSiCP4	21,0	3

Fazendo uma correlação entre a capacitância da camada porosa e o tamanho médio de poro para o filme da liga Al-Cu e Al-Si, conclui-se que: o filme feito sobre a liga de Al-Si e analisado por EIE apresenta porosidade maior. E para confirmar este dado, o resultado de microscopia de emissão de campo mostra que o filme feito sobre a liga de Al-Si tem tamanho de poro maior.

Microscopia do Al_2O_3 nas ligas Al-Cu e Al-Si

O formato de poro dos filmes das amostras de Al-Si e Al-Cu (não tratadas termicamente) anodizadas pela corrente pulsada ficaram com a mesma estrutura morfológica, ou seja, corrugada. E os filmes processados por corrente contínua em amostras de Al-Si e Al-Cu (não tratadas termicamente) apresentaram a mesma estrutura retilínea de poros.

A anodização feita em corrente pulsada e contínua nas amostras tratadas termicamente gerou o mesmo tipo de morfologia dos filmes anódicos das amostras de Al-Cu e Al-Si. E o tamanho de poro do filme feito sobre a liga Al-Si mostrou-se maior.

Propriedades mecânicas do Al_2O_3

O filme crescido sobre o substrato de Al-Si tem dureza menor que o filme feito sobre o substrato de Al-Cu pelo fato da liga Al-Si ter alta concentração de partículas de Si. As partículas de Si não oxidam e ficam dispersas pelo filme e substrato. A liga de Al-Cu tem baixa porcentagem de cobre que também não forma óxido. Desta forma, a estrutura cristalina do óxido de Al crescido sobre a liga Al-Si tem dureza menor em virtude de não oxidar as partículas de Si. Assim, o filme de óxido apresenta uma dureza próxima ao filme crescido sobre uma matriz de Al.

O tratamento térmico melhorou algumas propriedades mecânicas das ligas Al-Cu e Al-Si, como a deformação, e o limite de resistência à tração. A anodização nas amostras de tração da liga Al-Cu alterou principalmente o limite de resistência a tração, outras propriedades mecânicas do Al-Cu tiveram certas variações que são explicadas pelas porosidades provenientes do processo de fundição da liga. O Al-Si anodizado fez com que houvesse um aumento no limite de resistência a tração das amostras.

Após o ensaio de tração, notou-se que as lamelas do filme de óxido crescido no substrato de Al teve a maior variação, enquanto que o filme feito sobre o substrato de Al-Cu mostrou as lamelas menores. Este fato leva a considerar que o filme feito sobre a liga Al-Cu apresenta-se mais frágil por partir em vários pedaços pequenos quando submetido a um esforço de tração.

Outro fato a ser considerado é que quando o filme se rompe em tamanho menor é provavelmente ocasionado pela estrutura heterogênea do substrato. Quanto mais heterogênea a liga, o filme feito sobre a liga se romperá em tamanhos pequenos. Caso este substrato seja bem homogêneo, na ruptura deste filme haverá lamelas de maior tamanho. O estudo feito com várias deformações mostrou que o filme feito em corrente pulsada sobre a liga Al-Cu tem maior deformação crítica antes da fratura que o filme feito em corrente contínua. O filme crescido sob corrente contínua e corrente pulsada no substrato de Al-Si teve a deformação crítica antes da fratura com valor baixo.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

Foi desenvolvida uma nova metodologia para anodizar ligas de Al-Cu e Al-Si utilizando corrente pulsada (CP) e corrente contínua (CC) numa solução eletrolítica a uma temperatura próxima à ambiente. Mostrou-se a possibilidade de utilização comercial deste método através da caracterização dos filmes de óxido produzidos e de sua comparação de suas propriedades com as dos filmes produzidos sobre alumínio comercial pelo mesmo método e por métodos convencionais de anodização. Conclui-se que o processo utilizando CP apresenta vantagens em relação ao processo que utiliza CC.

Verificou-se que é necessário a realização de um tratamento térmico nas ligas de Al-Cu e Al-Si para se obter, após sua anodização, um filme de óxido uniforme. O tratamento térmico adotado ocasiona uma dispersão da fase θ (CuAl_2) no caso da liga Al-Cu e uma dispersão das partículas de Si no caso da liga Al-Si.

As caracterizações estruturais dos filmes de óxido realizadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo mostraram que é possível a visualização dos poros presentes no filme com uma preparação das amostras mais simples do que a necessária para sua observação por microscopia eletrônica de transmissão.

A análise dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica possibilitou uma avaliação da espessura da camada barreira e da camada porosa dos filmes de óxido, o que não foi possível por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. Por esta análise foi possível verificar que o filme crescido em CP protege mais o substrato de Al-Cu, e Al-Si mostrando maior resistência à passagem de íons.

A dureza do filme produzido por CP (em substrato de Al-Cu) à 20°C, no eletrólito proposto, foi semelhante à da anodização realizada por CC a temperatura próxima a 10°C em alumínio comercial. No entanto, a nano dureza dos primeiros foi bem superior, provavelmente devido a sua nano estrutura mais compacta.

A dureza do filme crescido em CP é maior que a do filme feito em CC na liga Al-Cu, provavelmente devido ao efeito de crescimento e interrupção do filme entre os intervalos do tempo “on” e “off”. Os resultados de nano-dureza confirmaram estas observações. As medidas de dureza feitas nos filmes crescidos por CC e CP na liga Al-Si são semelhantes.

A análise da deformação crítica antes da fratura mostrou que o filme produzido por CP na liga Al-Cu tem maior resistência à deformação em relação ao filme feito em CC. Esta análise feita nas amostras de Al-Si anodizadas mostrou que tanto o filme feito em CC como o produzido por CP rompe-se em 0,1% de deformação.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Anodização de ligas de Al-Cu e Al-Si em tensões maiores para obter filmes mais espessos

Determinação da tensão interna no filme provocada pelo processo de anodização.

Anodização com uma fonte de corrente contínua sobreposta ao retificador com corrente pulsada para aumento da tensão total no processo de anodização.

Estudar a influência de parâmetros de TT nas propriedades do filme de óxido.

Anodização de outras ligas: Al-W, Al-Cr, Al-Mg.

Anodização seguida de outro processo como pintura, ou recobrimento com resina.

Referências Bibliográficas

- Abbott, J.S. Hardcoat anodizing-low-cost coating for aluminum. *Advanced Materials & Processes*, v. 146, n. 3, p. 29-33, Sep. 1994.
- Albella, J.M., Montero, I., Duart, J.M.M. Anodization and breakdown model of Ta₂O₅ films. *Thin Solid Films*, v. 125, p. 57-62, 1985.
- Al-Kharafi, F.M., Badawy, W.A. Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II-Effect of chloride ions, *Electrochimica Acta*, v. 40, n. 12, p. 1811-1817, 1995.
- Alwitt, R.S. Thickness-dependent properties of amorphous anodic alumina films. *Journal of the Electrochemical Society*, v.134, n.8A, p.1891-1896, aug 1987.
- AIPH, American Institute of Physics Handbook. 3^a ed. United States: McGraw-Hill, 1972. p. 5-125; 5-136.
- ASTM. *Standart Test Methods Tension Testing of Metallic Materials*, E 8M - 97. p. 77-97. May 1997.
- Baker, S.P. Between nanoindentation and scanning force microscopy: measuring mechanical properties in the nanometer regime. *Thin Solid Films*, v. 308-309, p. 289-296, 1997.
- Bonnel, K., Pen, C.L., Pébère, N. E.I.S. characterization of protective coatings on aluminium alloys. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 4259-4267, 1999.

- Boukamp, B.A. A nonlinear least squares fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, v. 20, p. 31-44, 1986.
- Brett, C.M.A. On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution. *Corrosion Science*, v. 33, n. 2, p. 203-210, 1992.
- Bull, S.J. Microstructural Characterization of Coatings and Thin Films. In: Cotell, C.M., Sprague, J.A., Smidt, F.A.J. *Surface Engineering*. United States of America: ASM International Handbook Committee, v. 5, p. 660-668, 1994.
- Caicedo-Martinez, C.E., et al. Behavior of impurity and minor alloying elements during surface treatments of aluminium. *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, n. 4, p. B139-B145, 2002.
- Cherki, C., Siejka, J. Study by nuclear microanalysis and O¹⁸ tracer techniques of the oxygen transport process and the growth laws for porous anodic oxide layers on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 120, n. 6, p. 784-791, June 1973.
- Chiu, R.L., Chang, P.H. Al₂O₃ films formed by anodic oxidation of Al-1 weight percent Si-0,5 weight percent Cu films. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, n. 2, p. 525-531, February 1995.
- Colombini, C. Application of pulse dc power for aluminium anodizing. *Alluminio Magazine*, n. 9/10, p. 35-37, 1989.
- Colombini, C. The use of pulse rectifiers for anodizing. *Finishing*, v. 14, n. 2, p. 44-46, 1990.
- Colombini, C., Madeya, K. Pulse rectifier: anodizing and electroplating with economic advantages. *Metalloberfläche*, v. 47, n. 9, p. 444-447, 1993.
- Conde, A., De Damborenea, J.J. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings, *Corrosion Science*, v. 44, p. 1555-1567, 2002.

- Cotell, C.M., Sprague, J.A., Smidt, F.A.J. Overview of Wear and Erosion Testing. *ASM Handbook - Surface Engineering*, v. 5, p. 679-680, 1994.
- Coutinho, T.A.. *Análise e Prática – Metalografia de Não Ferrosos*. Edgard Blucher Ltda p. 83, 1980.
- Crossland, A.C., et al. Formation of manganese-rich layers during anodizing of Al-Mn alloys. *Corrosion Science*, v. 41, n. 10, p. 2053-2069, oct 1999 (A).
- Crossland, A.C., et al. Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina. *Corrosion Science*, v.41, p.1945-1954, 1999.
- Davies, J.A., et al. The migration of metal and oxygen during anodic film formation. *Journal of Electrochemical Society*, v. 112, n. 7, p. 675-680, 1965.
- De laet, J., et al. The behaviour of chromium during anodizing of Al-Cr alloys. *Corrosion Science*, v. 41, n. 2, p. 213-227, Feb. 1999.
- De Laet, J., Terry, H., Vereecken, J. The use of impedance spectroscopy and optical reflection spectroscopy to study modified aluminium surfaces. *Electrochimica Acta*, v. 41, n. 7/8, p. 1155-1161, 1996.
- Dieter, G.E. Mechanical Behavior of Materials under Tension. In: *ASM Handbook. Metals Handbook*. 9^a edition. Ohio: American Society for Metals, 1985. v. 8, p. 20-27.
- Farnan, I., et al. Structural information about amorphous anodic alumina from ²⁷Al MAS NMR. *Philosophical Magazine Letters*, v.59, n.4, p.189-195, 1989.
- Felhosi, I., et al. Void formation and alloy enrichment during anodizing of aluminium alloys containing cadmium, indium and tin. *Corrosion Science*, v. 40, n. 12, p. 2125-2139, Dec. 1998.
- Fratila-Apachitei, L.E., Duszczyk, J., Katgerman, L. Voltage transients and morphology of AlSi(Cu) anodic oxide layers formed in H₂SO₄ at low temperature. *Surface and Coatings Technology*, v. 157, n. 1, p. 80-94, 2002.

- Furneaux, R.C., Thompson, G.E., Wood, G.C. The application of ultramicrotomy to the electronoptical examination of surface films on aluminium. *Corrosion Science*, v. 18, n. 10, p. 853-881, 1978.
- Gargia-Vergara, S., et al. Morphology of enriched alloy layers in an anodized Al-Cu alloy. *Applied Surface Science*, v. 205, p.121-127, 2003.
- González, J.A., et al. Characterization of porous aluminum oxide films from a.c. impedance measurements. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 29, p. 229-238, February 1999.
- Habazaki, H., et al. Effects of alloying elements in anodizing of aluminium. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 75, p. 18-23, Part 1 Jan. 1997.
- Habazaki, H., et al. Formation of amorphous anodic oxide films of controlled composition on aluminium alloys. *Thin Solid Films*, v.300, p.131-137, 1997(B).
- Habazaki, H., et al. Importance of amorphous-to-crystalline transitions for ionic transport and oxygen generation in anodic films. *Philosophical Magazine A – Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical properties*, v.80, n.5, p.1027-1042, may 2000.
- Habazaki, H., et al. Nanoscale enrichments of substrate elements in the growth of thin oxide films. *Corrosion Science*, v.39, n.4, p.731-737, 1997(A).
- Habazaki, H., et al. Oxidation of copper and mobility of copper ions during anodizing of an Al-1,5%wt. Cu alloy. *Surface and Interface Analysis*, v. 23, n. 13, p. 892-898, dec 1995.
- Habazaki, H., et al. The behaviour of iron during anodic oxidation of sputtering-deposited Al-Fe alloys. *Corrosion Science*, v.43, n.7, p.1393-1402, jul 2001.
- Habazaki, H., et al. The co-enrichment of alloying elements in the substrate by anodic oxidation of Al-Cu-W alloys. *Corrosion Science*, v. 39, n. 2, p. 339-354, feb 1997.
- Habazaki, H., et al. The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, v. 38, n. 7, p. 1033-1042, jul. 1996.

- Hao, L., Cheng, B.R. Advantages of constant current density control over constant voltage control in aluminium anodizing – A theoretical comparative study. *Bulletin of Electrochemistry*, v.16, n.12, p.551-558, dec 2000.
- Herron, J.L. Microhardness Testing. In: *Metals Handbook*. United States of America: ASM International Handbook Committee, 1^a ed, v. 8, p. 90, 1985.
- Hunter, M.S., Fowle, P. Factors affecting the formation of anodic oxide coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 101, n. 10, p. 514-519, october 1954.
- Iglesias-Rubianes, L., et al. Influence of current density in anodizing of an Al-W alloy. *Corrosion Science*, v.43, n.12, p.2217-2227, dec 2001.
- Kanagaraj, D., et al. Pulse anodizing of AA1100 aluminium alloy in oxalic acid electrolyte. *Bulletin of Electrochemistry*, V.17, n. 6, p.285-288, june 2001.
- Kanagaraj, D., Vincent, S., Narasimhan, V.L. Advantages of pulse anodizing of aluminum alloys. *International Symposium on Industrial Metal Finishing*, Karaikudi, India, 1-5 Fevereiro, 163-165, 1989.
- Kearney, A.L. Properties of cast aluminum alloys. In: *ASM Handbook*. 10^aed. Metals Park: ASM, 1993. p. 152-177.
- Keller, F., Hunter, M.S., Robinson, D.L. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 100, n. 9, p. 411-419, Sep. 1953.
- Kihn, Y., et al. Morphology, composition and structure of anodic films on Al-Cr alloys. *Corrosion Science*, v. 42, n. 3, p. 533-544, mar 2000.
- Kim, Y. C., et al. Structural properties of electrochemically designed porous oxide films on Al-Mg1, *Journal of Electrochemical Chemistry*, v. 468, n.1, p. 121-126, 1999.
- Kobayashi, M., Niioka, Y. The structure of amorphous anodic oxide-films on aluminium. *Corrosion Science*, v.31, p.237-242, 1990.

- Komisarov, V., Tholen, A.R. TEM investigation of pulse anodized porous films formed on aluminum-alloys. *Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, v. 151, n. 2, p. 197-203, May 1 1992.
- Konno, H., Utaka, K., Furuichi, R. A two step anodizing process of aluminium as a means for improving the chemical and physical properties of oxide films. *Corrosion Science*, v. 38, n. 12, p. 2247-2256, Dec 1996.
- Kumar, C.S., et al. Studies on white anodizing on aluminum alloy for space applications. *Applied Surface Science*, v. 151, n.3-4, p. 280-286, oct 1999.
- Li, X., Bhushan, B. A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials Characterization*, v. 48, p. 11-36, 2002.
- Li, Y., et al. Formation and breakdown of anodic oxide films on aluminum in boric acid borate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 144, n. 3, p. 866-876, Mar 1997.
- Liu, Y., et al. Anodic film growth on an Al-21at%Mg alloy. *Corrosion Science*, v. 44, n. 5, p. 1133-1142, 2002.
- Liu, Y., et al. Grain orientation effects on copper enrichment and oxygen generation during anodizing of an Al-1at.%Cu alloy, *Corrosion Science*, v. 45, p. 789-797, 2003.
- Lopez, V., et al. Atmospheric corrosion of bare and anodised aluminium in a wide range of environmental conditions. Part II:Electrochemical responses, *Surface & Coatings Technology*, v. 153, p. 235-244, 2002.
- López, V., et al. Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths. *Surface and Coatings Technology*, v. 124, p. 76-84, 2000.
- López, V., et al. The response of anodized materials sealed in acetate-containing baths to atmospheric exposure. *Corrosion Science*, v.40, n. 4/5, p. 693-704, 1998.
- Lorentz, W.J., Mansfeld, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. *Corrosion Science*, v.21, n. 9, p. 647-672, 1981.

- Mansfeld, F. Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. *Electrochimica Acta*, v. 38, n.14, p. 1891-1897, oct 1993.
- Mansfeld, F., et al. Pitting and Surface Modification of SiC/Al. *Corrosion Science*, v. 27, n. 9, p. 997-1000, 1987.
- Mansfeld, F., Kendig, M.W., Tsai, S. Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies. *Corrosion*, v. 38, n.11, p. 570-580, november 1982.
- Mato, S., et al. Behaviour of copper and generation of oxygen during anodizing of Nb-Cu alloys. *Surface and Interface analysis*, v.29, n.12, p.895-902, dec 2000.
- Mehl, R.F. *Metals Handbook - Atlas of Microstructures of Industrial Alloys*. 8^a ed. Ohio: American Society for Metals, v. 7, p. 258, 1972.
- Moon, S.M., Pyun, S.I. The formation and dissolution of anodic oxide films on pure aluminium in alkaline solution. *Electrochimica Acta*, v. 44, n.14, p. 2445-2454, 1999.
- Mukhopadhyay, A.K., Sharma, A.K. Influence of Fe-bearing particles and nature of electrolyte on the hard anodizing behaviour of AA 7075 extrusion products. *Surface and Coatings Technology*, v. 92, n. 3, p. 212-220, Jul 1997.
- Narasimhan, V. L., Vincent, S., Kanagaraj, D. The influence of superimposing varying ratios of pulse current over direct current on hard anodizing of aluminium. *International Symposium on Industrial Metal Finishing*, Karaikudi, India, 1-5 Fevereiro, 159-161, 1989.
- O'Sullivan, J.P., Wood, G.C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of royal society of london A*, v. 317, p. 511-543, 1970.
- Paez, M. A., et al. Effect of benzotriazole on the efficiency of anodizing of Al-Cu alloys. *Electrochimica Acta*, v. 42, n.23-24, p. 3453-3459, 1997.
- Paez, M.A., et al. Porous anodic film formation on an Al-3,5 wt %Cu alloy. *Journal of the electrochemical Society*, v.147, n.3, p.1015-1020, mar 2000.

- Pakes, A., et al. Development of porous anodic films on 2014-T4 aluminium alloy in tetraborate electrolyte, *Corrosion Science*, v. 45, p. 1275-1287, 2003.
- Patermarakis, G., Moussoutzanis, K. Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta*, v. 40, n.6, p. 699-708, apr 1995.
- Patrino, E.M., et al. Potentiodynamic and AC impedance investigation of anodic zirconium oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 137, n. 2, p. 524-530, february 1990.
- Pedroso, C.B. Alumínio anodizado colorido – Alguns aspectos fundamentais. 1987. 60f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, S.P.
- Randall, J.J.J., Bernard, W.J., Wilkinson, R.R. A radiotracer study of the composition and properties of anodic oxide films on tantalum and niobium. *Electrochimica Acta*, v. 10, p. 183-201, 1965.
- Regone, N.N., Freire, C.M.A., Ballester, M. *Anais 21^o CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão – ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão)*. 20 a 22 de agosto de 2001 (A). São Paulo/SP. Medida de resistência a corrosão em alumínio anodizado através da impedância eletroquímica. 7p.
- Regone, N.N., Freire, C.M.A., Ballester, M. *Anais I Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico*. 25 a 27 de junho de 2003. Indaiatuba /SP. Efeito do tratamento térmico da liga de Al-Cu sobre o processo de anodização. p. 449-460.
- Regone, N.N., Freire, C.M.A., Ballester, M. Evaluation by Field Emission Microscopy of Pore Size of Anodic Oxide Films Grown on Al-Cu 4,5(%) alloy. *Activity Report 2002*, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP, p.189-190, 2003 (A).
- Regone, N.N., Freire, C.M.A., Ballester, M. in *Proceedings EUROMAT 2001 – 7th European Conference on Advanced Materials and Processes*. July 10-14, 2001. Rimini, Italy. Anodic Aluminium Oxide Films – Pulsed Current Preparation and Characterization. Italy: Associazione Italiana Di Metallurgia. n^o496. 7p.
- Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin: Springer, c 1985.

- Sepulveda, Y., et al. Anodizing of Al 2024-T3 in mixtures of sulphuric-boric acids. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, v. 46, n. 4, p. 399-407, 2001.
- Shahid, M. Mechanism of film growth during anodizing of Al-alloy-8090/SiC metal matrix composite in sulphuric acid electrolyte. *Journal of Materials Science*, v. 32, n. 14, p. 3775-3781, Jul. 15 1997.
- Sharma, A. K., et al. Hard anodizing behavior of aluminum alloy DTD 5124 containing varying amounts of impurities under different electrolytic conditions. *Plating and Surface Finishing*, v. 85, n. 7, p. 55, Jul. 1998.
- Shih, H.H., Tzou, S.L. Study of anodic oxidation of aluminum in mixed acid using a pulsed current. *Surface and Coatings Technology*, v. 124, p. 278-285, 2000.
- Shimizu, K., et al. Anodic oxidation of zirconium covered with a thin layer of aluminium. *Thin Solid Films*, v.295, p.156-161, 1997.
- Shimizu, K., et al. The influence of θ' precipitates on the anodizing behaviour of binary Al-Cu alloys. *Corrosion Science*, v. 39, n. 2, p. 281-284, 1997 (A).
- Siejka, J., Ortega, C. An O^{18} study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 124, n. 6, p. 883-891, june 1977.
- Silva, J.R.A. *Apostila-Seminários em Princípios da Impedância AC*. UNICAMP-IM328. 19 de abril de 1991.
- Skeldon, P., et al. Interactions of alloying elements during anodizing of dilute Al-Au-Cu and Al-W-Zn alloys and consequences for film growth. *Corrosion Science*, v. 41, p. 291-304, 1999.
- Souza, M.E.P., Estudo do processo de anodização por voltagem modulada do titânio e da liga Ti-6Al-7Nb. 20 (Fev) 2002. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas.

- Stevenson, M.F.J. Anodizing. In: Cotell, C.M., Sprague, J.A., Smidt, F.A.J. *Surface Engineering*. United States of America: ASM International Handbook Committee, 9^a ed, v. 5, p. 482-493, 1994.
- Sykes, J., et al. Anodic film formation on high strength aluminium alloy FVS0812. *Journal of Materials Science*, v. 32, n. 18, p. 4909-4916, Sep. 15 1997.
- Sykes, J.A., et al. Growth of porous anodic films on FVS0812 aluminium alloy. *Journal of Materials Science*, v. 33, n. 16, p. 4159-4165, Aug. 15 1998.
- Thompson, G.E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, v.297, p.192-201, 1997.
- Thompson, G.E., et al. Anodic oxidation of aluminium. *Philosophical Magazine B*, v.55, n.6, p.651-667, 1987.
- Thompson, G.E., et al. Anodizing of aluminium alloys. *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, v. 71, n. 3, p. 228-238, 1999.
- Thompson, G.E., et al. Elastic recoil detection analysis (ERDA), RBS and TEM study of barrier film formation on Al – 4,5 at. % Mg - 0,05 at. % Cu alloy. *Surface and Interface Analysis*, v. 27, p. 57-62, 1999 (A).
- Tu, G.C., Huang, L.Y. Hard anodizing of 2024 aluminium alloy using pulsed DC and AC power. *Trans IMF*, v. 65, n. 60, p. 60-66, 1987.
- Tzou, R.J., Shih, H.C. Production and characterization of the anodic film on Al-6%Zn-1%Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*, v. 34, n. 3, p. 231-241, 1988.
- Uchi, H., Kanno, T., Alwitt, R.S. Structural features of crystalline anodic alumina films. *Journal of the electrochemical society*, v.148, n.1, B, p.17-23, jan 2001.
- Vereecken J. Surface engineering of aluminium alloys. *Bulletin of Electrochemistry*, v. 12, n. 5-6, p. 249-254, May-Jun. 1996.

- Walter, G.W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals, *Corrosion Science*, v. 26, n. 9, p. 681-703, 1986.
- Wolyneć, S. Técnicas de Impedância Eletroquímica in Wolyneć, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 115-143.
- Yokoyama, K., et al, M. Advantages of Pulse anodizing. *Plating and Surface Finishing*, v. 69, n. 7, p. 62-65, july 1982.
- Young, L. Anodic oxide Films. London: Academic Press Inc., 1961. 363p.
- Zhou, X., et al. Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films*, v. 293, n. 1-2, p. 327-332, jan 30 1997.
- Zhuravlyova, E., et al. Oxygen evolution within barrier oxide films. *Corrosion Science*, v. 44, n. 9, p. 2153-2159, 2002.
- Zuo, Y., Zhao, P-H, Zhao, J-M. The influences of sealing methods on corrosion behavior of anodized aluminum alloys in NaCl solutions, *Surface and Coatings Technology*, v. 166, p. 237-242, 2003.