

7

Este Exemplar corresponde à
redação final da Tese de mestrado
da aluna Carmen Beatriz Pedroso,
Ballester

ALUMÍNIO ANODIZADO COLORIDO -
- ALGUNS ASPECTOS FUNDAMENTAIS

Carmen Beatriz Pedroso

Orientadora: Margarita Ballester C. Santos

**Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" -
- Unicamp para a obtenção do
título de Mestre em Física**

A minha MÃE

AGRADECIMENTOS

À Profa Doutora Margarita Ballester C. Santos pela orientação, amizade e dedicação indispensáveis durante todo o decorrer do trabalho.

Aos seguintes Professores Doutores pelas sugestões em várias etapas do trabalho:

Annette Gorenstein

Ennio Peres da Silva

Jorge Ivan Cisneros

Mário A. Bica de Moraes

Renê Brenzikofer

Ao Doutor João Roberto Moro e à Doutora Márcia C. Abreu Fantini pelo auxílio durante parte deste trabalho.

Aos amigos Rubens de Andrade Junior, Neidenei Gomes Ferreira e Jorge Luís Siqueira Ferreira pela colaboração nas mais diversas ocasiões.

Ao colega Edmilson J. T. Manganote pelas sugestões iniciais. À Josiane A. Fidélis pelas fotos microscópio óptico.

Ao Luis Antônio Santiago e Airton Lourenço pelos serviços técnicos prestados.

À Vera Lúcia Bueno Kimura e ao José Ricardo F. Lagoa pelas medidas no colorímetro e Difração de Raio-X, respectivamente.

As seguintes pessoas da Secretaria da Pós-Graduação: Maria Ignez da S.R. Mokarzel, Aparecida Meneses e Armando Mariuzo Jr.

Ao Charles E. S. Sistonen e ao Vasco Souto Queiroz pelos desenhos. À Maria Inez Lima pela datilografia.

Ao CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

R E S U M O

Foi feita a anodização do alumínio numa solução contendo ácido sulfúrico. O filme de óxido de alumínio formado nessa solução é transparente e apresenta poros. Devido à presença destes poros, numa etapa subsequente tais filmes podem ser coloridos. Nesse trabalho a coloração foi feita eletroliticamente em soluções que contem predominantemente íons de níquel ou íons de cobre, e usando-se corrente alternada.

Estudou-se as condições na anodização e na coloração a fim de conseguir-se uma certa coloração. Posteriormente foi feita a comparação desses dois tipos de coloração.

Calculou-se a espessura e a eficiência da corrente para determinadas condições de anodização. A refletância Espectral na faixa $0,40\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,70\mu\text{m}$ das amostras foi medida usando-se um colorímetro. Comparando-se esses dados com os dados obtidos através de um estudo teórico, foi feita a estimativa do índice de refração do filme poroso de óxido de alumínio, o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme anodizado colorido. Finalmente, investigou-se a cristalinidade do filme e a presença de níquel e cobre nos filmes coloridos através da difração de Raio X.

Í N D I C E

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO II: ANODIZAÇÃO E COLORAÇÃO DO ALUMÍNIO.....	04
2.1 - Anodização.....	04
2.1.1 - Estrutura do Filme Poroso.....	05
2.1.2 - Dependência da Estrutura do Filme Poroso com as Condições de Anodização.....	07
2.1.3 - Crescimento do Filme.....	08
2.1.4 - Eficiência da Corrente.....	11
2.2 - Coloração do Alumínio Anodizado Poroso.....	13
CAPÍTULO III: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1 - Obtenção das Amostras.....	18
3.2 - Caracterização das Amostras.....	23
3.2.1 - Medida de Espessura.....	23
3.2.2 - Medidas de Refletância.....	24
3.2.3 - Difração de Raio X.....	26
CAPÍTULO IV: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 - Preparação das Amostras.....	28
4.1.1 - Coloração nos Banhos de Níquel.....	29
4.1.2 - Coloração no Banho de Cobre.....	34
4.1.3 - Comparação dos Banhos de Níquel e de Cobre.....	37
4.2 - Caracterização das Amostras.....	39
4.2.1 - Cálculo da Espessura e Eficiência da Corrente....	39
4.2.2 - Caracterização Óptica.....	41
4.2.3 - Difração de Raio X.....	46
CAPÍTULO V: CONCLUSÕES.....	49
APÊNDICE: REFLETÂNCIA TEÓRICA DE UM FILME PLANO SOBRE UM SUBSTRATO REFLETOR.....	51

C A P Í T U L O I

I N T R O D U Ç Ã O

A camada de óxido de alumínio que se forma naturalmente sobre o alumínio ou sobre suas ligas é muito fina ($\approx 30 \text{ \AA}$), mas pode ser aumentada por vários processos, um dos quais é a anodização (processo eletroquímico). Tais camadas de óxido de alumínio são transparentes e podem ser coloridas dentre outras maneiras eletroliticamente. O alumínio que sofre este processo apresenta grande resistência à corrosão e à abrasão, o que permite sua utilização em arquitetura de exteriores e de interiores, bem como na indústria automobilística. Para determinadas condições tanto de formação do filme quanto de coloração o alumínio anodizado pode apresentar ainda propriedades óticas adequadas à conversão fototérmica eficiente da energia solar (superfície seletiva).

Muitas outras aplicações decorrentes de sua estrutura e propriedades elétricas são conhecidas dentre as quais podemos citar: construção de capacitores eletrolíticos, construção de engrenagens com lubrificação permanente.

O interesse no estudo do alumínio anodizado não decorre tão somente de suas inúmeras aplicações mas também do campo que apresenta à pesquisa devido à estrutura singular do filme de Al_2O_3 . Aspectos ainda não resolvidos da formação do filme são objeto de pesquisa na área de eletroquímica, enquanto que o filme de Al_2O_3 colorido possibilita por exemplo, o estudo de propriedades óticas de materiais compostos.

Este trabalho objetiva numa primeira etapa a familiarização com os aspectos experimentais da anodização e colora

ção eletrolítica do alumínio; levantamento das dificuldades encontradas nos processos e o relacionamento das condições de anodização e coloração.

O 2º objetivo é a sistematização e sintetização dos dados e observações experimentais de forma a serem úteis num possível prosseguimento e aprofundamento desta pesquisa.

O 3º objetivo consta da verificação das possíveis e necessárias caracterizações das amostras, tendo por meta uma futura formulação teórica das propriedades óticas das amostras, baseada na estrutura dos filmes coloridos. Evidentemente esta caracterização está limitada pelas técnicas e equipamentos disponíveis, sendo que foi dada preferência às técnicas mais acessíveis, enfatizando mais um treinamento em pesquisa do que precisão nas observações.

Finalmente, o 4º objetivo é a estimativa do índice de refração e do coeficiente de extinção do filme de Al_2O_3 antes e após a coloração.

Assim, tais objetivos permitem identificar alguns dos aspectos relevantes ao estudo de estruturas como as do Al_2O_3 colorido.

Para alcançar os objetivos propostos adotou-se o seguinte procedimento:

Inicialmente, foi feito um levantamento bibliográfico sobre anodização e coloração do alumínio que é apresentado no Capítulo II. No Capítulo III descreve-se o procedimento experimental adotado, sendo dividido basicamente em duas partes. A primeira parte referente à obtenção das amostras e a segunda parte referente à caracterização das mesmas.

O Capítulo IV é dedicado aos resultados e discussão, sen

do também dividido em duas partes como no Capítulo III. Desta forma, apresentamos as condições de anodização e coloração obtidas experimentalmente e também a comparação entre as colorações feitas a partir de banhos contendo principalmente íons de níquel ou íons de cobre. Na 2ª parte do Capítulo apresentamos o cálculo da espessura e da eficiência da corrente para determinadas condições de anodização. A refletância espectral na faixa $0,40\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,70\mu\text{m}$ das amostras foi medida usando-se um colorímetro com esfera integradora. Comparando-se esses dados com os dados obtidos através de um estudo teórico, fez-se a estimativa das constantes óticas do filme poroso antes e após a coloração. Finalmente investigou-se a cristalinidade do filme e a presença de níquel e cobre nos filmes coloridos através da Difração de Raio-X.

No Capítulo V apresentamos as conclusões deste trabalho. No Apêndice temos a teoria sobre refletância para um sistema de três fases: o substrato, um filme de faces planas e homogêneo e o ar.

C A P Í T U L O I I

ANODIZAÇÃO E COLORAÇÃO DO ALUMÍNIO

2.1 - Anodização

A anodização é um processo eletroquímico através do qual se obtém filmes de óxidos metálicos sobre um substrato também metálico. O material a ser oxidado é colocado numa solução ácida e é ligado ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua, funcionando portanto como ânodo. O cátodo, que é ligado ao polo negativo, em geral, é constituído de um material resistente ao eletrólito.

A camada de óxido formada depende do tipo de eletrólito usado pois o óxido formado pode ser poroso ou não (1,2). Eletrólitos que exercem ação solvente sobre o óxido produzem filmes porosos, caso contrário obtém-se filmes compactos. Como exemplo do primeiro caso, para o alumínio, temos os ácidos sulfúrico, fosfórico, crômico e oxálico. Como exemplo do segundo caso temos o ácido bórico, eletrólitos que contenham boratos e alguns eletrólitos orgânicos como ácido cítrico.

A espessura dos filmes óxidos compactos é basicamente função da voltagem aplicada, pois sendo o filme um dielétrico, para a corrente ser mantida, a voltagem deve crescer. No caso do alumínio, a espessura do filme aumenta em torno de 14 \AA por volt. A espessura é limitada pela ruptura do filme quando a voltagem atinge o valor da voltagem de "breakdown" (em torno de 600 V para o óxido de alumínio).

Os filmes compactos podem ser empregados como dielétricos em capacitores. Os metais com os quais consegue-se obter tais

aplicações são chamados "valve metals" (3). Como exemplo temos o Ta, Nb, Al, Zr, Hf, W, Bi e Sb.

O crescimento dos filmes porosos apresenta uma dependência da densidade de corrente, temperatura, voltagem e tempo de anodização, pois neste caso a ação solvente do eletrólito, que varia com a temperatura é o fator determinante do tipo de filme e de sua espessura máxima. A temperaturas baixas (0 a 5°C) a camada porosa é mais dura (anodização dura), já a altas temperaturas (60 a 75°C) o filme é mais fino e macio, do que filmes crescidos a temperatura ambiente.

No que se refere à utilidade, os filmes porosos de Al_2O_3 apresentam uma boa resistência à corrosão, podem ser empregados na decoração, já que devido aos poros podem ser pintados, tingidos ou coloridos eletroliticamente. Para determinadas espessuras e condições de coloração, o alumínio anodizado apresenta propriedades seletivas adequadas à conversão fototérmica da energia solar. Para aplicação industrial os filmes porosos devem ser selados pois assim sua resistência à corrosão é aumentada ainda mais, para isto são colocados normalmente em água em ebulição onde o filme de óxido é hidratado havendo a formação da boemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) (2).

Abordaremos a seguir alguns aspectos da estrutura e crescimento dos filmes porosos de Al_2O_3 .

2.1.1 - Estrutura do Filme Poroso

Um perfil esquemático dos dois tipos de filme é:

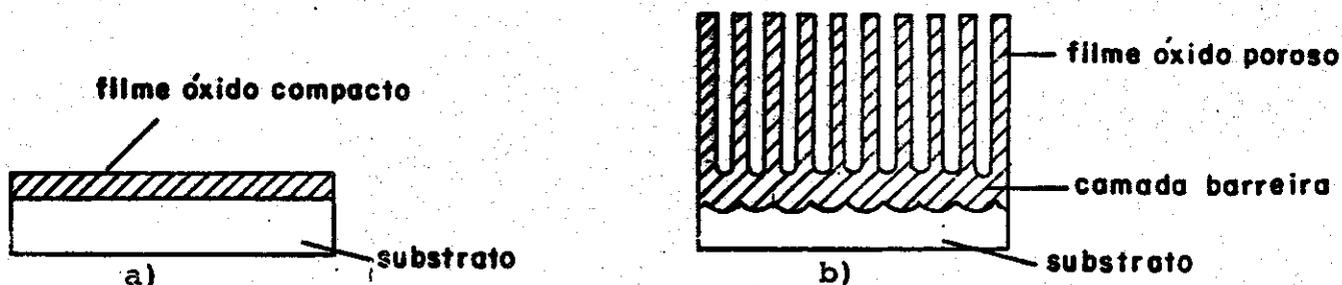


Fig. (1) - Tipos de filmes de óxidos de alumínio formados eletroliticamente. a) filme compacto. b) filme poroso.

Keller, Hunter e Robinson (1) consideraram os filmes porosos como sendo formados por uma fina camada interna isenta de poros em contacto com o substrato, chamada camada barreira. Sobre esta camada encontra-se uma outra que apresenta poros perpendiculares à superfície do substrato. Cada poro está em uma célula hexagonal compacta. Propuseram inicialmente que a secção transversal tivesse a forma de estrêla mas o modelo atualmente mais aceito foi proposto por O'Sullivan e Wood(4), onde os poros tem secção transversal circular:

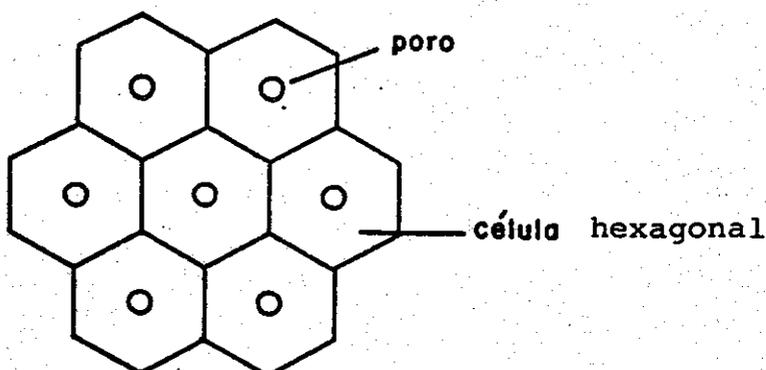


Fig. (2) - Secção transversal do óxido de alumínio poroso.

Este modelo está baseado em observações de secções do filme de Al_2O_3 , feitas por microscopia de transmissão de elétrons.

2.1.2 - Dependência da Estrutura do Filme Poroso com as Condições de Anodização

O'Sullivan e Wood (4), estudando a anodização do alumínio em ácido fosfórico, chegaram às seguintes conclusões, aceitas atualmente:

1) Considerando-se a anodização à densidade de corrente constante, a voltagem e a espessura da camada barreira aumentam gradativamente com o tempo até um valor máximo a partir do qual decrescem ligeiramente e depois se estabilizam. Micrografias de secções longitudinais dos filmes mostram que antes da voltagem chegar ao seu valor máximo há inicialização dos poros. O diâmetro da célula (círculo circunscrito na célula hexagonal) e do poro também aumentam durante este período.

2) Na anodização à voltagem constante, há um crescimento linear tanto da espessura da camada barreira como do diâmetro da célula com a voltagem. O diâmetro da célula foi medido através de micrografias do substrato, após a retirada do filme. Observou-se também através de secções transversais dos filmes, que a espessura da parede da célula é proporcional à espessura da camada barreira, de onde se conclui que a parede da célula depende linearmente da voltagem de formação do filme. Sendo o diâmetro do poro dado pelo diâmetro da célula menos duas vezes a espessura da parede da célula, este também crescerá linearmente com a voltagem, contrariamente ao suposto por Keller, Hunter e Robinson (1). Sendo o diâmetro da célula e o

diâmetro do poro proporcional ao potencial em volts, o número de poros por unidade de área diminui com o aumento do potencial de formação do filme.

3) No que se refere aos efeitos da temperatura e concentração da solução, a medida que aumentam, a espessura da camada da barreira e o diâmetro da célula diminuem, sendo que esta diminuição é mais acentuada com o aumento da concentração. Nos experimentos à voltagem constante, há também um aumento no diâmetro dos poros com a temperatura.

A anodização feita em outros eletrólitos é similar à obtida em ácido fosfórico, havendo entretanto, variações relativas às dimensões da célula, camada barreira e poros. Valores típicos para uma anodização numa solução a 15% de ácido sulfúrico a 10°C (1) são: espessura da camada barreira de $8 \text{ \AA}/\text{V}$, diâmetro de poro de 120 \AA . Neste trabalho não considerava-se que o diâmetro dos poros era função da voltagem aplicada sendo que usaram voltagens entre 15 e 30 V. Já no trabalho de Wood e outros (4), onde considerou-se a dependência do diâmetro dos poros com a voltagem, os valores em ácido sulfúrico variam entre aproximadamente 130 \AA e 260 \AA para voltagens entre 12 V e 24 V.

2.1.3 - Crescimento do Filme

Levando-se em conta que a dissociação de um ácido pode dar origem a vários ânions, teremos então que sob a ação do campo elétrico esses ânions podem aderir-se à superfície do óxido. Os ânions de maior valência têm uma maior facilidade de adesão. A água também pode aderir à superfície do óxido, havendo assim a possibilidade de existir pontes de hidro

gênio entre os átomos de hidrogênio vindos da água e os átomos de hidrogênio vindos do ácido. Tal processo pode remover um ou dois hidrogênios da molécula de água, dando origem a íons OH^- e O^{2-} que penetram no óxido (fig.04) (4). Pode ocorrer também a incorporação de ânions ácidos.

Há no entanto controvérsias no que se refere a migração iônica dentro do óxido. Alguns consideram que ambos os íons se movimentam no óxido (10), isto é, há contra-migração de Al^{3+} e ânions que contêm oxigênio (O^{2-} , OH^- , oxiânion do ácido), havendo outros que consideram apenas o movimento do ânion (11). Esse mecanismo de migração depende também da pureza do alumínio que está sendo anodizado, da densidade de corrente e natureza do eletrólito (fig. 03) (5).

Cherki e Siejka (6) usaram a técnica de microanálise nuclear para investigar o transporte de oxigênio durante o crescimento do filme de óxido de alumínio. A água da solução onde é feito o óxido é enriquecida com oxigênio 18. Fazendo uma posterior anodização em solução normal, pode-se então localizar no filme a posição final dos oxigênios 18. Assim concluíram que o crescimento do filme se dá na interface camada compacta - metal e portanto o crescimento do filme ocorre devido ao movimento de íons oxigênio.

Recentemente foi verificado experimentalmente (9) a permeabilidade da camada barreira à solução eletrolítica.

No que se refere à incorporação iônica, o alumínio anodizado em ácido sulfúrico foi estudado e verificou-se a presença de enxofre no filme. Considerando-se que o enxofre incorporado no filme está na forma SO_4^{2-} , 15 a 30% do oxigênio presente no filme está na forma de sulfato (6,7).

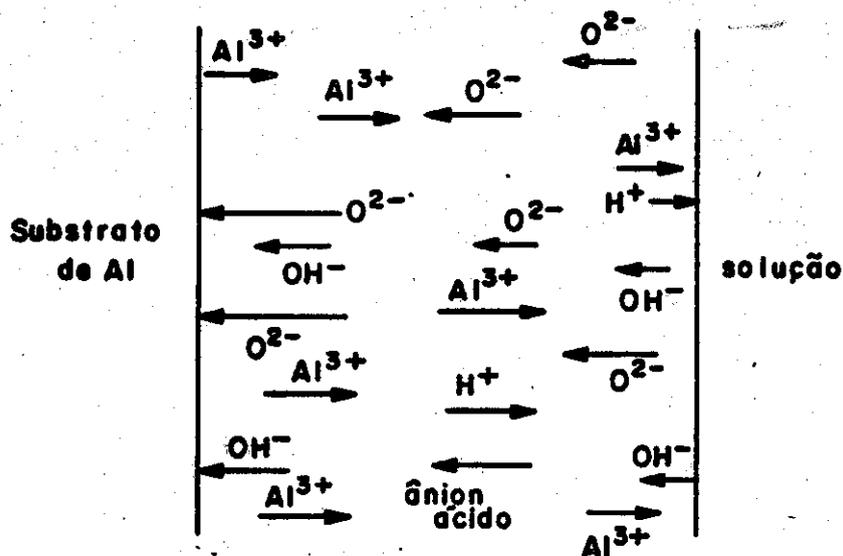


Fig. (3)* - MIGRAÇÃO IÔNICA NA CAMADA
BARREIRA DO ÓXIDO .

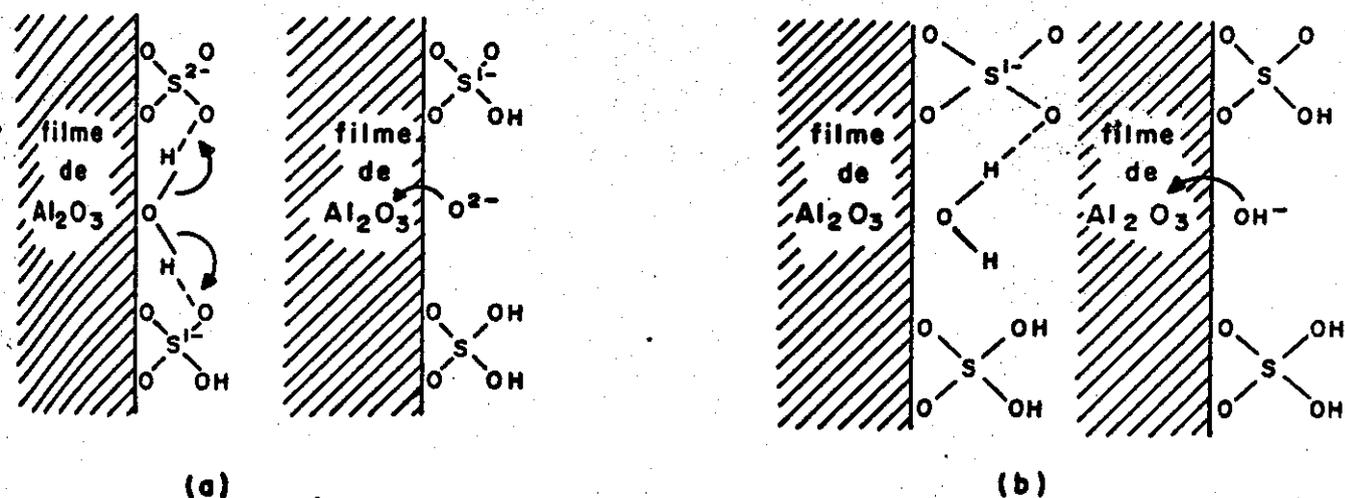


Fig. (4)* - a) produção de íons O^{2-} . b) produção de íons OH^- na interface óxido-solução.

* obtidas a partir da referência 4.

Formação dos Poros: Podemos encontrar filmes porosos se a anodização for feita em eletrólitos que dissolvam o óxido. Essa dissolução pode ocorrer devido à dissolução química, mas neste caso, ocorre principalmente devido à dissolução química auxiliada pelo campo elétrico (4,8) existente na base do poro, chamada então de dissolução eletroquímica. Um mecanismo proposto para explicar sua formação, no caso do óxido de alumínio, é um processo onde haja enfraquecimento e posterior quebra de ligações Al - O. Tal fato ocorre durante o crescimento do filme devido ao campo elétrico existente na interface óxido/eletrólito, como mostra a Fig.5. Na Fig.5 a) apresentamos o filme numa situação onde o campo elétrico não está presente e na Fig. 5b) a polarização que ocorre nas ligações moleculares. Esta polarização enfraquece as ligações Al - O e possibilita a remoção de íons O^{2-} que irão formar moléculas de H_2O . Os íons Al^{3+} sofrerão solvatação dando os íons $Al(H_2O)_6^{3+}$ em solução (Fig. 5c e 5d). Este mecanismo é confirmado no artigo de Dell'Oca e Fleming (8).

2.1.4 - Eficiência da Corrente

A eficiência da corrente para a formação do alumínio anodizado poroso pode ser avaliada através do método gravimétrico e ser expressa em termos do fator de recobrimento definido como:

$$\text{fator de recobrimento} = \frac{\text{peso do óxido formado}}{\text{peso do alumínio consumido}}$$

Assim, são feitas uma série de pesagens:

- 1) Substrato de alumínio antes da anodização (m_1);
- 2) Amostra após a anodização. Portanto esta é uma medida que inclui o substrato de alumínio mais o óxido de alumínio formado (m_2);

3) Substrato de alumínio após a retirada do óxido (m_3). Isto é, logo depois da segunda pesagem, a amostra é colocada na solução que contém ácido crômico e ácido fosfórico, co

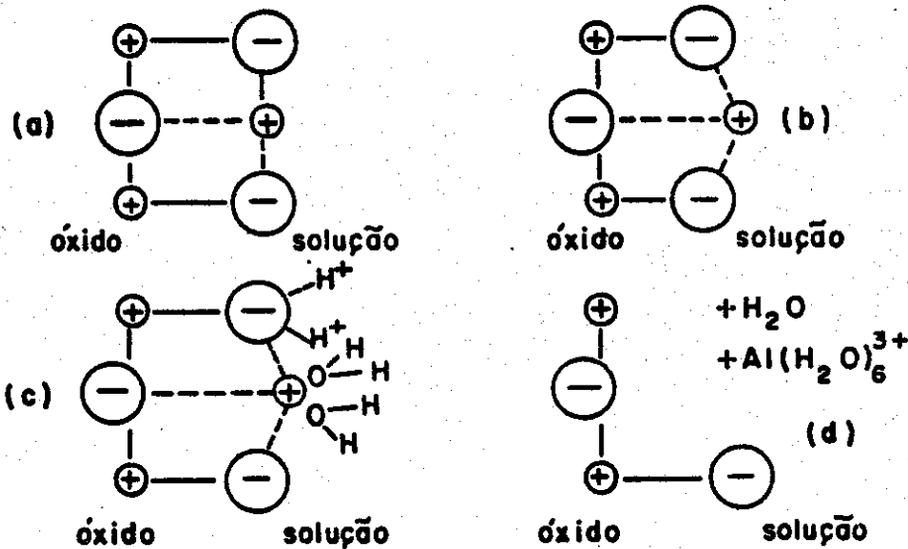


Fig. (5) - Obtida a partir da referência 4. Dissolução auxiliada pelo campo elétrico do filme de Al_2O_3 . a) antes da aplicação do campo. b) depois da aplicação do campo. c) remoção dos íons Al^{3+} e O^{2-} . d) óxido restante.

nhecida por atacar somente o óxido, destruindo-o, porém não afetando o substrato de alumínio (2).

Desta forma a relação anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\text{fator de recobrimento} = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_3}$$

Para o alumínio anodizado em H_2SO_4 , se a eficiência da corrente para a formação do óxido for 100% (12-14), o fator de recobrimento será 1,89 (2,20 se 14% do peso do óxido for devido à incorporação de SO_3). Experimentalmente obtêm-se valores menores que esses (6-9). Os valores do fator de recobrimento diminuem com o aumento da temperatura e concentração da solução e com a diminuição da densidade de corrente aplicada.

Um fator que influencia a eficiência da corrente é a presença dos poros, já que para sua formação é necessário a dissolução de parte do óxido existente. Segundo Cherki e Siejka (6) o volume ocupado pelos poros, apesar de contribuir não é suficiente para justificar eficiências de corrente tão baixas quanto as encontradas. Assim, sugeriram que deve haver também uma descarga direta de íons Al^{3+} para a solução, isto é, há íons de alumínio que vão diretamente para a solução não participando na formação do óxido de alumínio, diminuindo portanto a eficiência de corrente ainda mais do que haveria somente devido a presença dos poros.

2.2 - Coloração do Alumínio Anodizado Poroso

Durante a anodização do alumínio em soluções que exercem ação solvente sobre o óxido de alumínio, há formação de um fil

me de Al_2O_3 poroso. Este filme é transparente, mas pode ser colorido pelos métodos descritos a seguir:

No processo de coloração por adsorção (fig.6a) (15-17), após a anodização da amostra, ela é colocada numa solução que contém pigmentos orgânicos ou inorgânicos que são adsorvidos pelo poro, numa região próxima à superfície do óxido. A gama de cores obtidas é ampla, porém são pouco resistentes à luz solar, perdendo sua coloração com o tempo. Por isso são mais utilizados no interior dos ambientes.

O processo de coloração integral (fig.6b) (15-18) é baseado na mistura de ácido sulfúrico e ácidos orgânicos, tais como oxálico e sulfônico. A coloração é obtida durante o crescimento do filme de óxido, sem necessitar de dois estágios separados para sua formação. Partículas metálicas desprendidas do substrato de alumínio ou presentes na solução são incorporadas à camada de óxido. As cores obtidas variam de bronze até preto. Em tal processo obtém-se boa resistência à abrasão e a natureza e localização das partículas colorantes minimizam o problema de descoloração. Porém, a coloração integral exige altas voltagens de trabalho (até 100V) (16) e a coloração resultante depende muito da liga de alumínio usada.

No processo de coloração eletrolítica (fig. 6c) (15-17, 19), a amostra previamente anodizada, é colocada numa solução contendo sais metálicos e através da passagem de uma corrente, há a deposição das partículas metálicas na base dos poros do filme anodizado. Muitos sais metálicos podem ser usados na coloração, os mais comuns são sais de níquel, cobre, cobalto e estanho. As cores obtidas variam de bronze claro até preto. No caso do banho contendo cobre pode-se obter tons

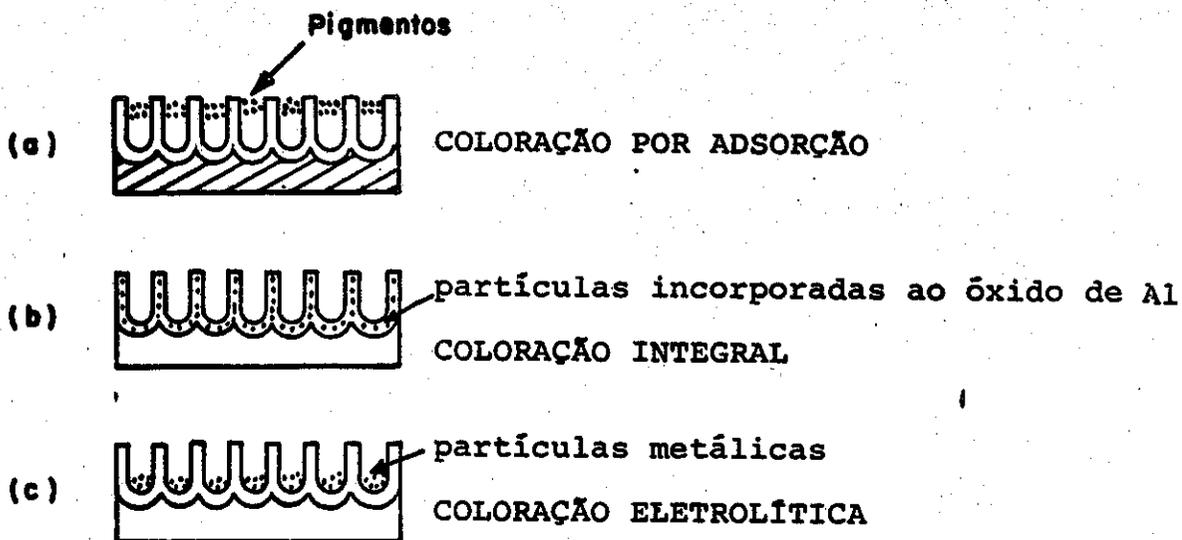
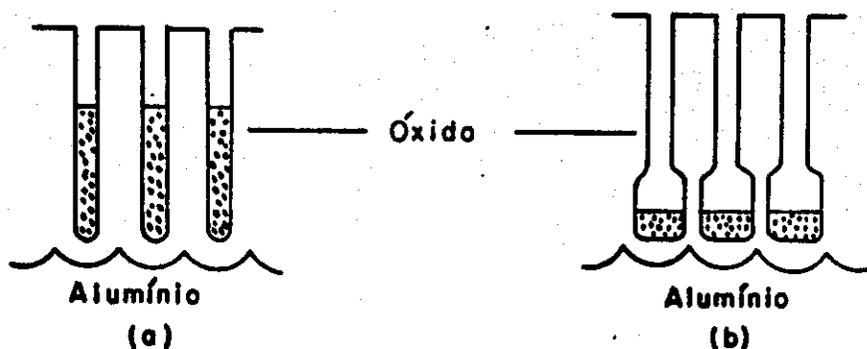


Fig. (6)* : Tipos de coloração



a) Filme após coloração eletrolítica convencional

b) Filme após deposição metálica para dar efeitos de interferência.

Fig. (7).* - Coloração Convencional e com efeitos de interferência.

* obtidas a partir das referências 14 e 15.

avermelhados (15) ou rosados (19). O amarelo em soluções que contém íons de prata ou molibdênio (19) e o azul nas que contém também íons de molibdênio ou tungstênio (17).

Em analogia ao processo de coloração integral, a natureza e localização das partículas colorantes minimizam o problema de descoloração e apresenta ainda a vantagem de ser mais econômico pois as voltagens usadas são bem menores: 5 a 25 V, a densidade de corrente esta na faixa de 1 a 5 mA/cm² (16).

Como contra-eletrodo, o mais usado é o de grafite, mas também pode-se utilizar metais mais eletropositivos do que o alumínio, como por exemplo o níquel. Quando aplica-se corrente contínua, o excessivo despreendimento de hidrogênio ocasiona pequena ou nenhuma coloração. Assim, normalmente usa-se corrente alternada, pois além de diminuir a evolução de hidrogênio, há indicações de que ajuda a manter o pH e a concentração de íons metálicos nos locais de deposição (19).

Devido às propriedades elétricas do óxido de alumínio, ocorre que durante sua coloração eletrolítica, quando este encontra-se na fase catódica, a densidade de corrente é maior do que na fase anódica. Consequentemente, a possível dissolução metálica não será grande comparada com sua deposição.

O artigo de S. John, V. Balasubramaniam e B.A. Shenoi (22) resume os métodos de coloração até 1978.

Recentemente foi descoberto um novo método de coloração eletrolítica do alumínio anodizado (20,21). É baseado em efeitos de interferência ótica que ocorrem na superfície do metal que está sendo depositado eletroliticamente e a interface óxido de alumínio/alumínio. Com esse método obtem-se uma maior gama de cores, como azul acinzentado, verde acinzentado, ama

relo e avermelhado.

Para os efeitos de interferência tornarem-se significantes, há necessidade da modificação da estrutura do poro na região próxima à superfície do alumínio. Com essa finalidade, a anodização é feita normalmente em ácido sulfúrico e posteriormente em ácido fosfórico. Assim, nessa segunda fase de anodização, há um alargamento na base do poro. Durante a coloração em banhos tradicionais de sais de níquel ou cobalto, a medida que mais metal está sendo depositado, a cor dos filmes muda de azulado para esverdeado, amarelo e avermelhado.

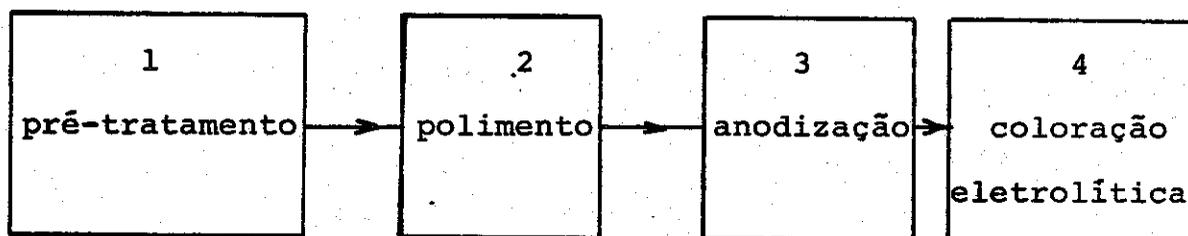
Tais efeitos são pouco observados na coloração eletrolítica convencional, pois a separação entre a superfície do metal depositado e a interface óxido de alumínio/alumínio é muito grande (a separação deve ser da ordem de luz visível) e mesmo que a separação fosse correta, sua intensidade seria muito baixa devido ao depósito ser pequeno (fig.7).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Obtenção das Amostras

Amostras de tamanho 2cm x 1cm x 0,1cm feitas com alumínio comercial, passaram pelo processamento detalhado a seguir:



Entre as etapas as amostras foram lavadas com água tri destilada. Todas as soluções foram feitas com produtos P.A.

Só foram analisadas as amostras que demonstraram reprodutibilidade visual, o que foi testado repetindo-se cada amostra de interesse no mínimo três vezes.

1. Pré-Tratamento

A fim de retirar-se alguma gordura existente, os substratos de alumínio são colocados durante 3 minutos em acetona. Posteriormente passam pela decapagem, eliminando-se assim pequenas impurezas e óxidos existentes na superfície do alumínio. A solução de decapagem consiste de 100 g/l de NaOH. As amostras permanecem nessa solução durante 6 minutos sendo lavadas a cada 3 minutos. Então são colocadas numa solução com 40% de HNO₃ durante 1 minuto, para neutralizar algum vestígio alcalino que tenha ainda sobrado. Essa etapa normalmente é conhecida como

neutralização.

2. Polimento

O polimento químico das amostras é feito numa solução contendo 50% de ácido sulfúrico e 50% de ácido fosfórico. Durante o polimento manteve-se a temperatura da solução entre 96 e 102^o, usando-se um aquecedor Fisatom. A amostra foi deixada na solução de polimento por 30s. Esse procedimento é repetido 3 a 4 vezes, dependendo das condições de polimento do substrato.

Devido a formação natural de óxido ocorrer muito rapidamente no alumínio, as amostras passam novamente pela decapagem por um tempo de 5s, posterior neutralização de 15s e são imediatamente anodizadas.

Optou-se pelo polimento químico por ser mais rápido e versátil do que o polimento eletrolítico, o qual foi inicialmente testado.

3. Anodização

Para anodizar as amostras, usou-se um recipiente de p_irex em forma cilíndrica com o diâmetro de 10 cm, altura de 9 cm e 400 ml de uma solução a 10% de ácido sulfúrico. A tampa do recipiente foi construída de nylon e possui três entradas. A amostra (eletrodo) é colocada na entrada central e conectada ao polo positivo da fonte estabilizada modelo TCA-120-02 Tectrol. Nas outras duas entradas são colocados dois contra-eletrodos também de alumínio e conectados à fonte através do polo negativo (fig.8).

Como a anodização porosa é um processo exotérmico (15) e a estrutura do filme de Al₂O₃ formado depende da temperatura

em que ocorre a anodização (ver cap. II, seção 2.1), procurou-se minimizar a variação da temperatura da solução durante o processo de crescimento do filme, dentro das condições disponíveis no laboratório. Com este objetivo agitou-se a solução com um agitador magnético mod. 257 da Fanem, o que homogeniza a temperatura da solução.

A medida da temperatura da solução foi feita usando-se um termômetro. A fim de evitar que sua variação fosse significativa, o pirex onde foram feitas as anodizações estava em contato com um banho térmico de água ($16-18^{\circ}\text{C}$). Parou-se a anodização toda vez que a variação da temperatura foi superior a 2°C .

A dificuldade de controle da temperatura limitou o tempo de anodização a 15 minutos.

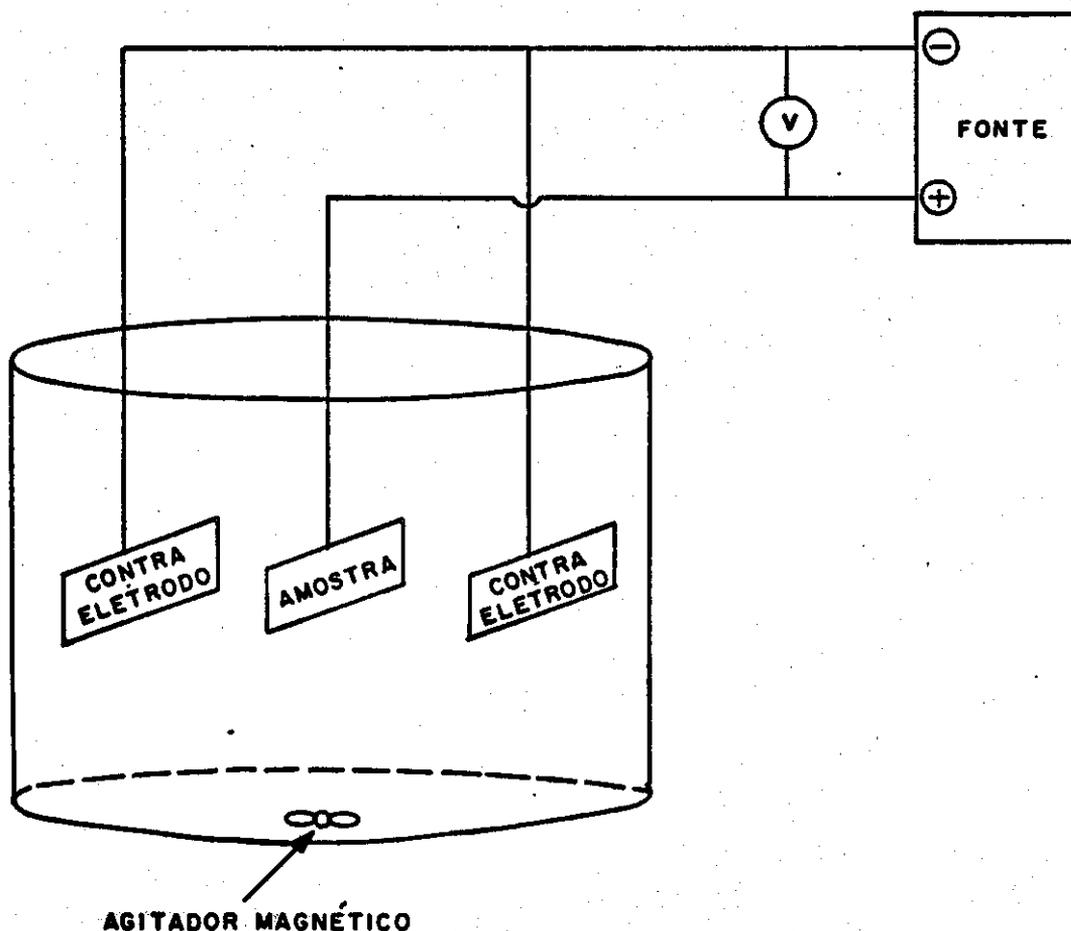


Fig. (8) - Esquema da Montagem de Anodização.

Foi feita a anodização à tensão constante, uma vez que a estrutura do filme é função da mesma (ver cap. II, seção 2.1.2). Em paralelo com o circuito colocou-se um multímetro ICEL - Kaise modelo SK-20, na posição que indica voltagem a fim de obter-se maior precisão na sua leitura.

4. Coloração Eletrolítica

Para colorir as amostras, também usou-se um recipiente de pirex em forma cilíndrica, mas agora com as seguintes dimensões: 12,5cm de diâmetro e 5,7cm de altura.

A amostra previamente anodizada é então colocada na solução de coloração e ligada ao Auto-Transformador de Saída Variável da Sociedade Técnica Paulista Ltda. Os dois contra-eletrodos neste caso são de grafite. Em paralelo com o circuito, também colocou-se um multímetro igual ao utilizado na anodização, na posição que indica voltagem. Outro multímetro (160 Digital Multimeter-Keithley) foi ligado em série, na posição de corrente, para possibilitar sua leitura (Fig.9).

Inicialmente a coloração foi feita com corrente contínua mas observou-se que a mesma é facilitada pela utilização de corrente alternada (ver cap.II, seção 2.2).

Foram testadas diversas soluções para coloração. A quantidade de cada solução empregada foi 150ml. Relacionamos a seguir as usadas para colorir as amostras deste trabalho:

NÍQUEL 1

30g/l de NiSO_4

30g/l de H_3BO_3

pH = 4,7

NÍQUEL 2

30g/l de NiSO_4

30g/l de H_3BO_3

1g/l de CuSO_4

pH = 4,7

NÍQUEL 3100g/l de NiSO_4 30g/l de H_3BO_3 10g/l de CuSO_4 30g/l de NH_4SO_4

pH = 3,5

COBRE35g/l de CuSO_4 20g/l de MgSO_4

pH = 1,8

Utilizando-se uma mesma solução, variou-se a densidade de corrente e o tempo de coloração na obtenção das diversas amostras, como descrito no capítulo IV.

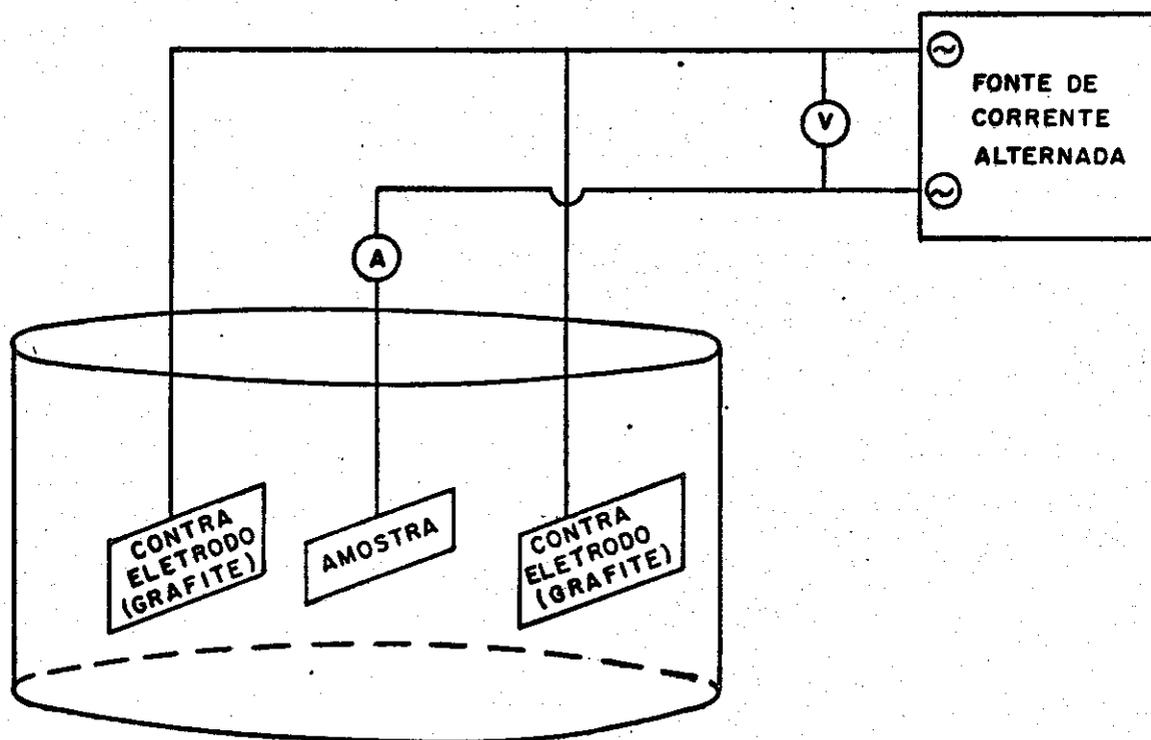


Fig. (9) - Esquema da Montagem de Coloração.

3.2 - Caracterização das Amostras

3.2.1 - Medida de Espessura

Foi feita a determinação da espessura de algumas amostras utilizando-se o método gravimétrico (25). Com esse objetivo empregou-se uma balança Sartorius - 2006 MP para fazer as pesagens necessárias.

1º) Pesagem do substrato de alumínio antes da anodização (m_1).

2º) Pesagem da amostra após a anodização (m_2). Portanto esta é uma medida que inclui o substrato de alumínio e o óxido formado.

Posteriormente a amostra foi colocada na seguinte solução: 35ml/l de H_3PO_4 e 20g/l de CrO_3 , a $90^\circ C$ por aproximadamente 4 minutos. Foi verificado experimentalmente que esta solução ataca apenas o filme de óxido de alumínio e não ataca significativamente o substrato de alumínio pois o substrato de alumínio não anodizado foi deixado previamente nesta solução por um tempo de 10 minutos também a $90^\circ C$ e seu peso não foi alterado, até 0,1 mg que é a precisão da balança.

3º) Desta forma, após a retirada do filme de óxido, foi feita a pesagem final do substrato de alumínio (m_3).

A massa do filme de óxido de alumínio (m_{Ox}) é dada por:
 $m_{Ox} = m_2 - m_3$. Sabendo-se a área anodizada A , a massa do filme e considerando-se sua densidade como $\rho = 2,4g/cm^3$ (25), já que este valor é obtido para condições de anodização próximas às utilizadas nesta parte do trabalho, a espessura do filme de Al_2O_3 é dada por:

$$d = \frac{m_{Ox}}{A\rho}$$

Através de m_1 , m_2 , m_3 também é possível determinar-se o fator de recobrimento como descrito no Capítulo II, seção 2.1.4.

3.2.2 - Medidas de Refletância

Para obter-se a refletância das amostras, na região visível do espectro, foi utilizado o colorímetro com esfera integradora (Colorímetro de 16 filtros - Zeiss - RFC3/24) do Centro de Tecnologia da Unicamp. As medidas foram discretas começando no comprimento de onda $0,40\mu\text{m}$, indo de $0,02\mu\text{m}$ em $0,02\mu\text{m}$, até $0,70\mu\text{m}$. O padrão branco usado no colorímetro foi o sulfato de bário. Por uma das fendas do colorímetro entra uma luz de xenon que atravessa a câmara e é espalhada por um difusor. A luz espalhada é refletida pelas paredes da câmara esférica e conseqüentemente a luz incidente na amostra provem de todas as direções. Numa posição simétrica em relação à amostra está localizado o padrão branco (Fig.10). A refletância da amostra na direção próxima à normal (8°) é obtida comparando-se a sua refletância com a do padrão branco, na mesma direção. As refletâncias total e difusa são medidas usando-se respectivamente as máscaras branca e negra (Fig.10).

No caso da máscara branca será medida a luz que incide na amostra vinda da própria máscara branca (Refletância Especular) mais a luz vinda de todas as outras direções mas que na reflexão saiu a 8° (Refletância Difusa). Assim obtém-se a refletância total da amostra.

No caso da máscara negra será medida a luz vinda de todas as direções e que saiu a 8° (Refletância Difusa), porém neste caso a componente especular da refletância, isto é, a que incide e é refletida a 8° , não está presente já que é absorvida pela máscara negra. Assim obtém-se a refletância difusa da

amostra. A refletância especular é calculada subtraindo-se a refletância difusa da total.

As medidas de Refletância Total das amostras em função do comprimento de onda foram comparadas com a Refletância Teórica de um filme plano sobre um substrato refletor. Através desta comparação, tentou-se avaliar o índice de refração e o coeficiente de extinção do filme de Al_2O_3 colorido em função do comprimento de onda.

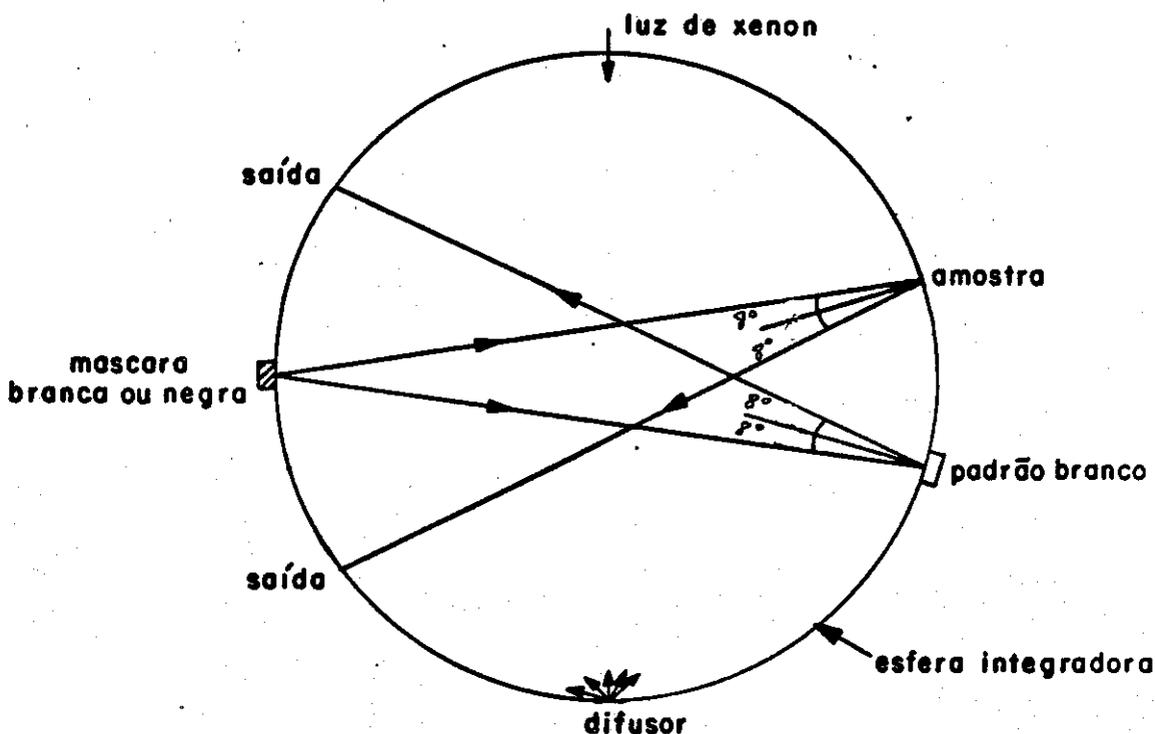


Fig. (10) - Representação Esquemática do Colorímetro.

3.2.3 - Difração de Raio X

Um feixe de raio X monocromático com comprimento de onda λ , incidindo sobre um material cristalino será difratado, apresentando intensidades máximas segundo a lei de Bragg (23):

$$\lambda = 2d_i \text{sen}\theta$$

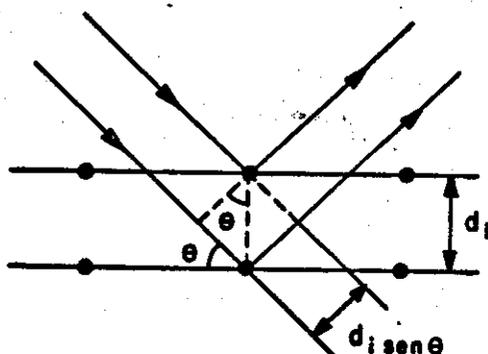


Fig. (11) - Difração de Raio X segunda a lei de Bragg.

onde θ é o ângulo de incidência e d_i é a distância entre os planos de Bragg, que é característica do material.

Para um material policristalino, o espectro de difração em função do ângulo apresentará vários picos. Através da localização desses picos é possível identificar o material e discutir-se sua cristalinidade, usando-se dados tabelados (24). Os dados tabelados foram obtidos reduzindo o material a pó (método do pó). Entretanto, neste trabalho foi feita a incidência do feixe de raio X diretamente na amostra. Como a amostra é constituída de um substrato metálico mais um filme colorido ou não, para se obter informação sobre a cristalinidade do filme, foram obtidos os seguintes espectros de difração:

- 1º) O do substrato antes da anodização;
- 2º) O do mesmo substrato após a anodização;

39) E do mesmo substrato anodizado e colorido.

Tais espectros foram feitos no Centro de Tecnologia da Unicamp usando-se um Difratorômetro de Raio X - Philips. Para a produção de Raio X empregou-se um alvo de ferro.

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Preparação das Amostras

No item 4.1 apresentamos os dados da anodização e coloração das diversas amostras juntamente com uma discussão qualitativa dos fatores estudados que influenciam a coloração, discussão esta baseada na observação visual das amostras.

Nos itens 4.1.1 e 4.1.2 encontram-se os dados referentes a banhos contendo predominantemente íons de níquel e cobre respectivamente, no item 4.1.3 é feita uma análise comparativa dos banhos de coloração utilizados.

Selecionamos, dentre todas as amostras feitas (~500) as amostras que aparecem nas tabelas e que evidenciam as conclusões apresentadas.

Pelo exposto no capítulo II, para um dado banho de anodização, a estrutura do filme de Al_2O_3 é determinada pelo potencial de anodização, sendo que o diâmetro dos poros e a espessura da camada barreira diminuem com a diminuição do potencial de anodização. Mantendo-se constante as condições experimentais, a variação do tempo de anodização altera apenas a espessura do filme. É de se esperar, portanto que o potencial de anodização influencie a coloração. A anodização foi feita na faixa 10-20V porque acima de 20V a densidade de corrente se torna muito alta, o que dificulta o controle das condições de anodização, principalmente a temperatura. Para potenciais abaixo de 10V a densidade de corrente é muito baixa dificultando o crescimento do filme devido à dissolução química do mesmo.

Verificou-se, dentro da faixa estudada, em que potenciais de anodização era possível uma posterior coloração.

4.1.1 - Coloração nos Banhos de Níquel

Nos banhos contendo predominantemente íons de níquel, obteve-se amostras de cor marrom claro até escuro e amostras pretas.

Conseguiu-se também outras colorações tais como verde, roxo e avermelhado, porém tais colorações foram obtidas quando o filme anodizado era muito fino ($\sim 1 \mu\text{m}$) e conseqüentemente pequenas variações experimentais dificultaram a reprodutibilidade de uma certa cor. Além disso, justamente devido à pequena espessura de tais filmes, este tipo de amostra apresenta uma aplicação prática muito limitada.

Assim optou-se por fazer um estudo sistemático basicamente das amostras de coloração escura.

As soluções de anodização e coloração utilizadas neste trabalho foram descritas no capítulo III.

I - Coloração a Potencial Constante

Na tabela 1 é apresentada uma série de amostras onde manteve-se constante o potencial durante a coloração. Além das condições de coloração são apresentadas as condições de anodização e na última coluna é citada a cor da amostra e sua refletância total nos casos em que essa foi medida.

Em I.1 apresentam-se as conclusões experimentais sobre o papel do potencial e do banho de coloração na obtenção de amostras pretas ou não.

Em I.2 acrescenta-se a influência da anodização nesta parte do estudo.

T A B E L A 1

COLORAÇÃO A POTENCIAL CONSTANTE - BANHOS DE NÍQUEL

AMOS TRA	COLORAÇÃO			ANODIZAÇÃO		COR (REFLT.)			
	POTENCIAL (V)	TEMPO (min.)	BANHO	POTENCIAL (V)	TEMPO (min.)				
1	20	10	NÍQUEL 1	14,5	10	DOURADO			
2	16	10	NÍQUEL 1	16,5	5	DOURADO I (39%)			
3				14,0	10	DOURADO II (31%)			
4	13	10	NÍQUEL 3	14,5	10	PRETO			
5	12	5	NÍQUEL 1	20	5	PRETO			
6		10			10	PRETO			
7			NÍQUEL 2			PRETO			
8			NÍQUEL 3		15,5		PRETO (6%)		
9			NÍQUEL 1		17	5	PRETO (6,5%)		
10			5			20	MARROM ESCURO		
11		10	5		NÍQUEL 3	20	5	PRETO	
12			10		NÍQUEL 2		16	10	PRETO
13							14	15	PRETO
14		9	5		NÍQUEL 3	14	5	PRETO	
15	7,5	2	NÍQUEL 3	16	10	CINZA-PRATA (61%)			

I.1 - Influência do Potencial e do Banho de Coloração

a) Na coloração feita a potencial constante, a densidade de corrente cai com o tempo. Desta forma há um tempo limite, no nosso caso, de aproximadamente 10 minutos, a partir do qual a densidade de corrente torna-se tão pequena que não altera mais a cor obtida. Provavelmente essa pequena densidade de corrente ainda restante seja gasta para atrair íons de níquel em quantidades cada vez menores e devido ao emprego de corrente alternada, a deposição metálica que ocorre na fase catódica é totalmente dissolvida na fase anódica. Assim uma amostra que não fica prêta, no nosso caso em até 10 minutos, não alcançará tal cor mesmo que permaneça um tempo longo na coloração.

b) Há um potencial máximo acima do qual não consegue-se mais amostras prêtas em soluções que contem predominantemente íons de níquel. Em nosso caso este potencial está em torno de 13V. Observa-se que deste potencial em diante o despreendimento de gás torna-se muito elevada e conseqüentemente deve competir com a deposição metálica nas bases dos poros.

Como descrito no capítulo II, seção 2.2, devido às propriedades elétricas do óxido de alumínio, ocorre que durante sua coloração eletrolítica, quando este encontra-se na fase catódica, a densidade de corrente é maior do que na fase anódica. Com base neste fato, suponho também que a evolução de gás que ocorre nesse processo deve ser muito maior de H_2 (fase catódica) do que de O_2 (fase anódica).

c) No que se refere aos diferentes banhos usados para co

lorir as amostras pode-se salientar o efeito da adição de cobre. O banho níquel 1 e o níquel 2 são distintos apenas pela presença de íons de cobre neste último banho. Da tabela 1, observa-se que no banho níquel 1 obtêve-se amostras prêtas somente a um potencial de coloração de 12V. Já no banho níquel 2, tal coloração foi obtida a um potencial mais baixo (10V). Assim o acréscimo de íons de cobre à solução de coloração possibilitou a obtenção de amostras prêtas a potenciais menores do que quando esse íon não está presente. Essa diminuição de potencial é importante e contribui para a coloração pois torna possível a coloração a potenciais mais distantes de 13V, potencial este onde a evolução de gás se intensifica. Consequentemente a presença do cobre facilitou a coloração, o que está de acordo com o descrito por Balasubramanium (22).

No decorrer deste capítulo será discutido que as condições de anodização não afetaram tais conclusões.

No banho níquel 3, deve-se salientar além do acréscimo de sulfato de cobre, também a presença do sulfato de amônia . Sabe-se da literatura(22) que a adição de certos agentes como este contribuem para evitar que a amostra "descasque" em certos pontos do filme e cause defeito na coloração. Este fenôme no ocorre principalmente na coloração de amostras de espessuras grandes, onde para obter-se preto usa-se uma densidade de corrente alta ou tempos longos de coloração.

d) Quanto à versatilidade dos banhos pode-se dizer que numa ordem crescente encontram-se os banhos: níquel 1, níquel 2 e níquel 3. A faixa de variação de potenciais onde obteve-se preto para tais banhos são:

níquel 1: 12V

níquel 2: 10 - 12V

níquel 3: 9 - 13V

I.2 - Influência da Anodização

As amostras que encontram-se na tabela 1 foram obtidas em diversas condições. Como descrito no capítulo 2, a estrutura do filme é determinada pelo potencial de anodização e o diâmetro dos poros aumenta com o mesmo. Desta forma quanto maior for o potencial de anodização, devido ao diâmetro dos poros aumentar, a coloração será mais fácil do que a potenciais mais baixos. Assim nota-se que o banho níquel 1 foi o que necessitou de um potencial de anodização mais alto na obtenção do preto, com um valor mínimo de 17V. Já nos banhos níquel 2 e níquel 3, esse valor de potencial abaixou para 14V e ainda assim obtem-se preto.

Conseqüentemente as amostras de cor preta obtidas a potenciais de coloração abaixo de 12V (banhos níquel 2 e níquel 3) foram influenciadas basicamente pela presença de íons de cobre e não pela variação na anodização, pois o potencial de anodização de tais amostras foi menor do que os obtidos através do banho níquel 1 e ao invés de facilitar dificulta a obtenção do preto.

Dos banhos utilizados, o mais versátil é o banho níquel 3 pois possui condições mais amplas tanto de coloração (9 - 13V) como de anodização onde seu potencial mínimo para obter-se preto é 14V. Esses valores são os obtidos a partir das condições experimentais de nosso trabalho.

Observa-se que quando é obtida a cor preta para um dado

potencial e tempo de anodização, continuar-se-á a obter-se preto para potenciais e tempos de anodização maiores, com as mesmas condições de coloração.

4.1.2 - Coloração no Banho de Cobre

Grande parte das amostras coloridas no banho contendo predominantemente íons de cobre foram feitas a um potencial de 15V de anodização. Como a coloração no banho de cobre não apresentou problemas, na faixa de potencial de anodização estudado, escolheu-se o potencial de anodização de 15V, que é o ponto médio da faixa.

Na solução cobre, há além de sulfato de cobre, sulfato de magnésio. Há indicação (22) de que o acréscimo deste agente à solução ajuda a aumentar a resistência do filme anodizado, através possivelmente de sua co-deposição com íons de cobre. Esse aumento de resistência evita o problema de escamação das amostras, isto é, pontos brancos que não foram coloridos. Consequentemente o sulfato de magnésio na solução cobre age de maneira similar ao sulfato de amônia na solução níquel 3.

Foi feito um estudo da influência da variação da densidade de corrente de coloração, sendo obtidas as amostras apresentadas nas tabelas 2 e 3. Na última coluna é citada a cor e a refletância total das amostras.

Durante a coloração das amostras encontradas na tabela 2 foram feitas as seguintes observações:

- A densidade de corrente e o potencial de coloração variam pouco durante o processo, o que facilita seu controle. Isto vale para um tempo da ordem de 5 minutos. A partir des

T A B E L A 2

COLORAÇÃO NO BANHO DE COBRE

AMOS TRA.	COLORAÇÃO			COR (REFLT.)
	Dens. de Cor- rente (mA/dm ²)	Potencial (V)	Tempo (min.)	
16	22-23	5,2	2	COR DO SUBSTRATO (74%)
17	43-54	5		BRONZE I (30%)
18	65-76			BRONZE II (20%)
19	87-98			BRONZE III (19%)
20	109-120			BRONZE IV (14,5%)
21	152-163	8		PRETO I (9%)
22	185-196	8,5		PRETO I (8,5%)
23	109-120	7,9	4	PRETO II (7%)

Variação da cor com a densidade de corrente de coloração no banho de cobre. Potencial de anodização de 15V. Tempo de anodização de 10 minutos.

T A B E L A 3

AMOSTRAS DE COR CINZA

AMOS TRA.	COLORAÇÃO			ANODIZAÇÃO		COR (REFLT.)
	Dens. de Corrente (mA/dm ²)	Potencial (V)	Tempo (min)	Poten cial (V)	Tempo (min)	
24	33-43	5,5-6,0	3	15	10	CINZA
25	22	5,0-5,5	4			CINZA I (43%)
26	54	8,8	2	19,5	5	CINZA I (35%)

te tempo observa-se uma queda sensível na densidade de corrente para um potencial fixo.

- Mantendo-se o tempo de coloração constante, a cor da amostra varia com a densidade de corrente de coloração na faixa de Refletância Total de 74% até 7%. Obteve-se amostras da cor do substrato quando a densidade de corrente era 22-33mA / dm^2 , bronze claro para densidade de corrente de 43-54mA/ dm^2 . As amostras adquiriram um bronze mais intenso à medida que a densidade de corrente aumentou e por volta de 163 mA/ dm^2 as amostras tornam-se pretas.

- A partir das amostras 20 e 23, feitas a uma densidade de corrente de 109-120 mA/ dm^2 observa-se uma mudança de cor de bronze para preto quando o tempo de coloração aumenta de 2 para 4 minutos. Desta forma há duas maneiras de obter-se preto. Em um tempo menor a uma densidade de corrente mais alta (amostras 21 e 22) ou em um tempo maior a uma densidade de corrente mais baixa (amostra 23). Existe uma densidade de corrente mínima (109-120mA/ dm^2) para a obtenção da cor preta.

- Para densidades de corrente muito baixa, mesmo que o tempo de coloração seja prolongado, a quantidade de íons de cobre que se depositam nos poros do filme anodizado, no início da coloração já é muito pequena e diminuiu progressivamente com o tempo, não sendo suficiente para tornar a amostra preta. Pois analogamente ao caso da coloração com íons de níquel, como a corrente é alternada, provavelmente a deposição metálica que ocorre na fase catódica é totalmente dissolvida na fase anódica.

Observações referentes à tabela 3:

- Obteve-se amostras cinza para diferentes condições de anodização. Observa-se na amostra 26 o efeito do aumento do potencial de anodização, causando um aumento no potencial de coloração.

- Para as amostras cinza também há um compromisso entre a densidade de corrente e o tempo de coloração. A amostra 26 com densidade de corrente de $54\text{mA}/\text{dm}^2$ deve permanecer menos tempo na coloração do que a amostra 25 com densidade de corrente de $22\text{ mA}/\text{dm}^2$.

4.1.3 - Comparação dos Banhos de Níquel e de Cobre

A coloração no banho contendo predominantemente íons de cobre é mais versátil e torna mais fácil a reprodutibilidade visual das amostras do que a coloração obtida através dos banhos contendo predominantemente íons de níquel.

Nos banhos de níquel observa-se uma queda da densidade de corrente com o tempo, o que não ocorre no banho de cobre, durante o tempo necessário para a coloração da amostra. Isto permite que no banho de cobre ocorra a coloração sem necessidade de ajuste nas condições de coloração para manter-se uma certa densidade de corrente.

Para obter-se uma maior variação nas condições experimentais que tornam possível obter-se a cor preta, a quantidade de íons de níquel é de $100\text{g}/\text{l}$ (solução níquel 3). Já na solução cobre obtém-se uma flexibilidade de condições comparáveis à da solução níquel 3 com uma concentração de íons de cobre bem menor ($35\text{g}/\text{l}$). No que refere-se ao tempo de coloração uma dada cor no banho cobre é obtida num tempo relativamente curto

de 2-3 minutos comparados com aproximadamente 10 minutos gastos nos banhos de níquel. As densidades de corrente para a obtenção de amostras pretas nos banhos de níquel, apesar de diminuírem durante a coloração, no início do processo eram próximas ou até maiores do que as do banho cobre, o mesmo acontecendo com o potencial de coloração. Assim, tanto devido a sua composição quanto a potência usada na coloração o banho de cobre é também mais econômico do que os banhos de níquel.

Para a obtenção de amostras pretas, o banho cobre requer potenciais de coloração de aproximadamente 8-10V, potencial este abaixo do que o necessário para a coloração no banho níquel 1 (este banho não contém sulfato de cobre) que era de aproximadamente 12V. Conseqüentemente a coloração no banho cobre está mais distante de potenciais em torno de 13V, onde a evolução de gás se torna significativa e compete com a deposição metálica nas bases dos poros do filme anodizado. Como já visto anteriormente isto também ocorre com os banhos de coloração níquel 2 e níquel 3 devido a presença de pequena quantidade de sulfato de cobre nessas soluções.

Devido ao fato da deposição metálica no banho cobre dar-se num potencial abaixo do potencial do banho níquel 1 que não contém cobre, conclui-se que seria razoável que a coloração nos banhos níquel 2 e níquel 3 seja acompanhada por uma deposição também de íons de cobre, além da deposição de íons de níquel. Assim, antes mesmo do depósito de níquel, o cobre já estaria presente no filme anodizado facilitando a posterior deposição do níquel.

No banho de cobre além das colorações possíveis nos banhos de níquel, consegue-se também colorações avermelhadas.

4.2 - Caracterização das Amostras

4.2.1 - Cálculo da Espessura e Eficiência da Corrente

Foi feito o cálculo da espessura de amostras com 10 minutos de anodização a 15V. Usando-se o método descrito na seção 3.2.1 e com as medidas realizadas construiu-se a seguinte tabela:

T A B E L A 4

Cálculo da Espessura do Filme de Al_2O_3

Amostra	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	m_{ox} (g)	A (cm ²)	d (μ m)
1	0,7694	0,7722	0,7635	0,0087	5,03	7,2
2	0,6778	0,6807	0,6718	0,0089	4,60	8,0
3	0,7736	0,7763	0,7677	0,0086	4,90	7,3
4	0,7431	0,7459	0,7373	0,0086	4,65	7,7
5	0,6784	0,6814	0,6723	0,0091	4,40	8,6
média						7,8

Portanto a espessura média das amostras com as condições acima citadas é de $d = 7,8 \mu\text{m}$.

É possível analisar a eficiência da corrente em termos do fator de recobrimento (F):

$$F = \frac{\text{peso do óxido formado}}{\text{peso do alumínio consumido}} = \frac{m_{ox}}{m_{Al}}$$

onde tem-se $m_{Al} = m_1 - m_3$, e para as amostras em estudo temos os valores que aparecem na tabela 5:

T A B E L A 5

Fator de Recobrimento

Amostra	m_{Ox} (g)	m_{Al} (g)	F
1	0,0087	0,0059	1,47
2	0,0089	0,0060	1,48
3	0,0086	0,0059	1,46
4	0,0086	0,0058	1,48
5	0,0091	0,0061	1,49

Se todo o alumínio consumido transforma-se em óxido, o fator de recobrimento seria:

$$F = \frac{\text{massa molecular de } Al_2O_3}{2 \times \text{massa atômica do Al}} = \frac{102}{54} = 1,89$$

Para esse valor de F teríamos uma eficiência da corrente de 100%. Na tabela 5 observa-se um fator de recobrimento aproximadamente constante e menor do que 1,89. Portanto verifica-se que nem toda a corrente foi usada para a formação do óxido. Parte desta corrente deve ter sido usada na formação dos poros e na descarga direta de íons de alumínio para a solução (6).

4.2.2 - Caracterização Óptica

a) Refletância

Foram feitas medidas de refletância total e difusa para valores discretos de comprimento de onda na região $0,4\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,7\mu\text{m}$. Essas medidas foram feitas em 15 amostras selecionadas, para o substrato de alumínio polido e para o mesmo substrato após a anodização. Apresentamos a seguir (fig. 12) os espectros obtidos para o substrato, substrato anodizado e para duas amostras pretas uma colorida no banho níquel 1 e outra no banho cobre. Nesta figura, os pontos foram corrigidos levando-se em conta a refletância do padrão de sulfato de bário.

Observa-se que para todas as amostras coloridas no banho de cobre, em torno de $\lambda \approx 0,60\mu\text{m}$ a refletância passa por um mínimo crescendo a partir desse ponto até $\lambda = 0,70\mu\text{m}$. Tal comportamento não fica evidente nas amostras coloridas no banho níquel 1.

Comparando-se as refletâncias especular e difusa verifica-se que esta última não é desprezível, nunca sendo inferior a 25% da refletância total. Isto portanto inviabilizou um estudo das propriedades ópticas para comprimentos de onda maiores do que $0,7\mu\text{m}$ pois neste caso só se dispunha de medidas de refletância especular.

A partir das medidas espectrais foi calculada a refletância total (área sob a curva, suposta contínua) dando os resultados da tabela 6.

Na 5a. coluna desta tabela tem-se a cor observada visualmente. O valor ΔR_1 é a diferença entre a refletância do substrato polido e a amostra colorida. ΔR_2 é a diferença entre a

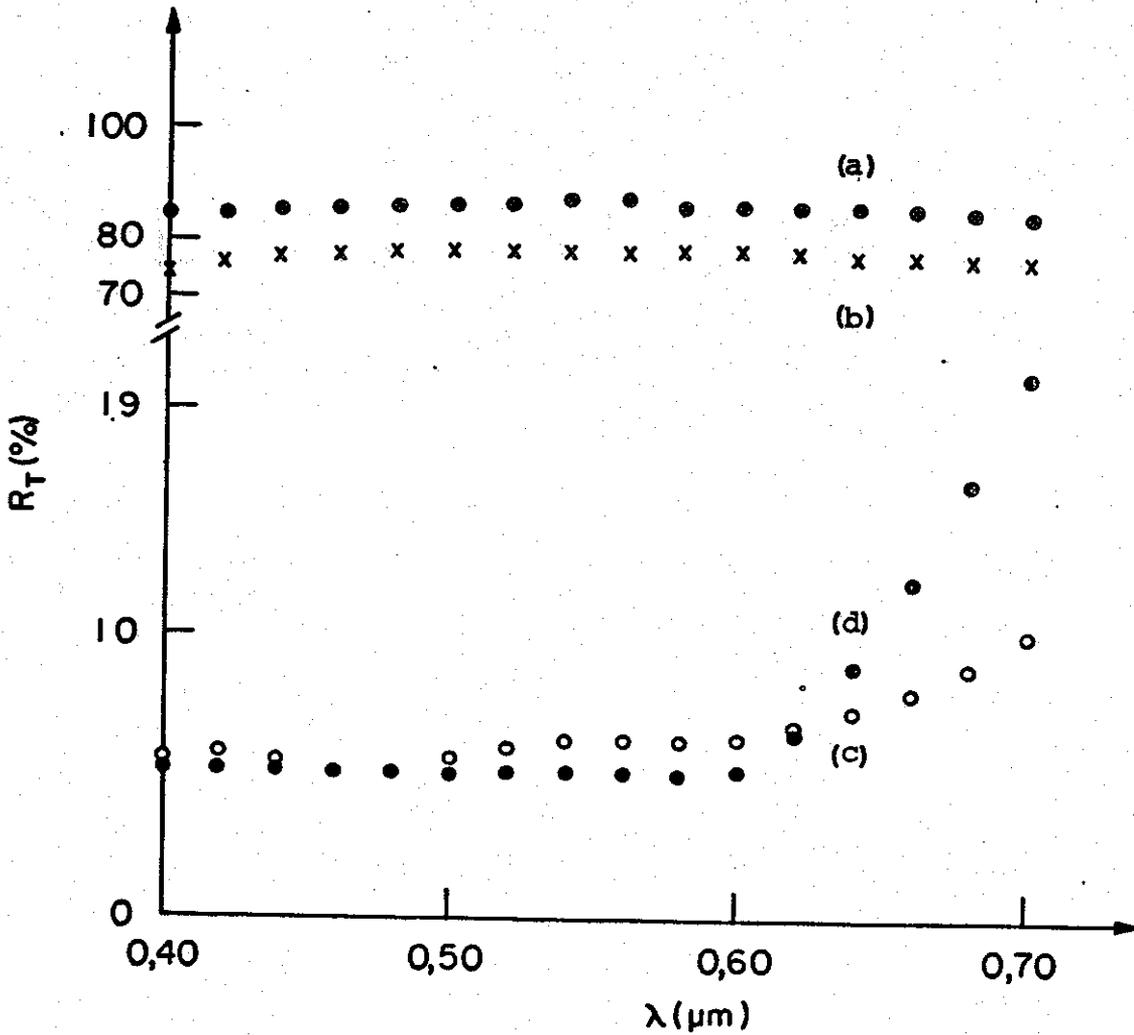


Fig.(12) - Espectros Experimentais de Refletância Total.

a) substrato de alumínio polido;

b) amostra só anodizada;

c) amostra 9: colorida com íons de níquel;

d) amostra 23: colorida com íons de cobre.

refletância do substrato anodizado e a amostra colorida.

T A B E L A 6

REFLETÂNCIA TOTAL DAS AMOSTRAS

Amostra	R_T (%)	ΔR_1 (%)	ΔR_2 (%)	Côr	Observações
Alumínio Polido	86				Figura 9
sô anodizada	77				
2	39	47	38	DOURADO I	
3	31	55	46	DOURADO II	
8	6	80	71	PRETO	TABELA 1
9	6,5	79,5	70,5	PRETO	
15	61	25	16	CINZA-PRATA	
16	74	12	3	COR DO SUBSTRATO	
17	30	56	47	BRONZE I	
18	20	66	57	BRONZE II	
19	19	67	58	BRONZE III	TABELA 2
20	14,5	71,5	62,5	BRONZE IV	
21	9	77	68	PRETO I	
22	8,5	77,5	68,5	PRETO I	
23	7	79	70	PRETO II	
25	43	43	34	CINZA I	TABELA 3
26	35	51	42	CINZA I	

Para evidenciar a variação da refletância com a densidade de corrente na coloração com cobre construiu-se o gráfico de ΔR_2 (tabela 6) versus logaritmo da densidade de corrente (D)

(tabela 2).

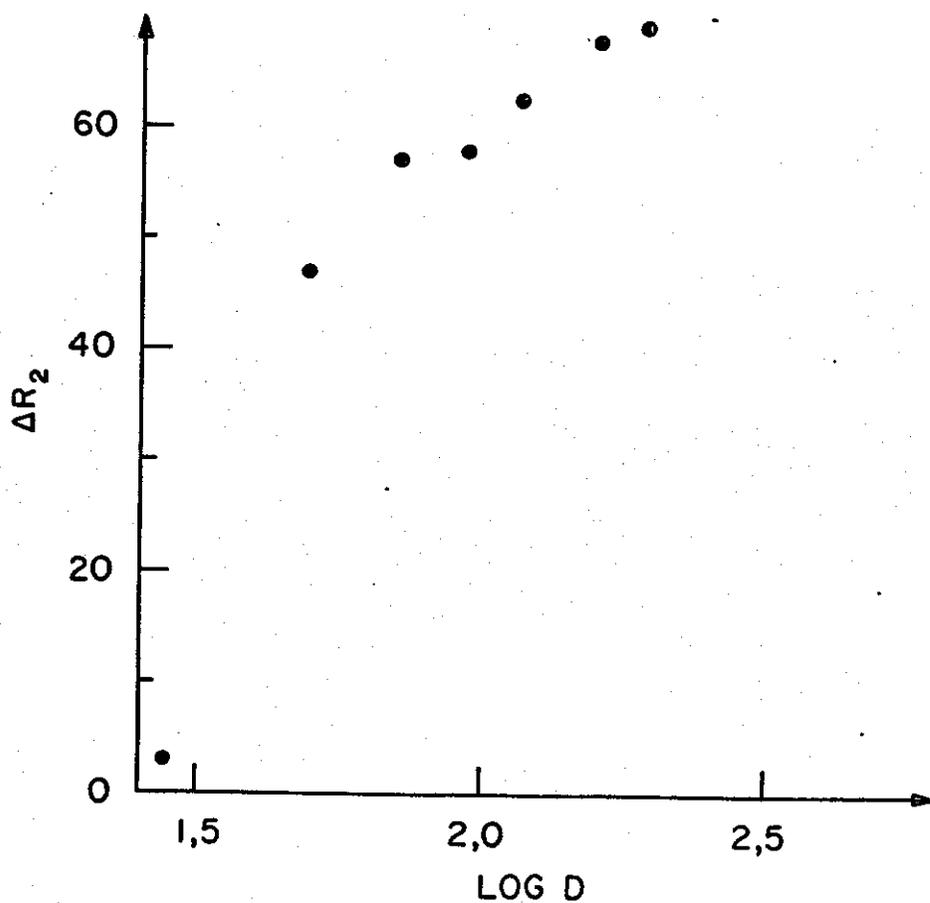


Fig. (13) - ΔR_2 vs log D.

b) Estimativa do Índice de Refração

É possível se ter uma estimativa das constantes óticas do filme de Al_2O_3 colorido e sem coloração, comparando-se as medidas de refletância com as refletâncias calculadas no apên

dice.

A fórmula usada para o cálculo da refletância teórica (ver apêndice) supõe um filme homogêneo de faces paralelas e o espectro de refletância obtido apresenta vários pontos de máximos e mínimos (para valores de $k_2 \approx 0$), devido aos efeitos de interferência dos feixes refletidos nas duas interfaces. Estes efeitos não ocorrem no caso experimental uma vez, que o filme de Al_2O_3 dificilmente terá as faces paralelas e certamente não é um filme homogêneo (ver capítulo 2). Assim para efeitos de comparação, usou-se a refletância média suposta linear no intervalo $0,4\mu m \leq \lambda \leq 0,7\mu m$ (Figuras I, II, III-Apêndice). Consequentemente na estimativa das constantes óticas não se considerou suas variações espectrais. Quando $k_2 \geq 0,04$ a refletância torna-se constante no intervalo.

As constantes óticas do alumínio usadas nos cálculos nos dão uma refletância média de 91% no intervalo considerado. O substrato de alumínio das amostras apresenta uma refletância constante no intervalo e igual a 86% (tabela 6). Para estimar as constantes óticas do filme levou-se em consideração esta diferença na refletância do substrato de alumínio. Desta forma, chegou-se às seguintes conclusões:

1) Comparando-se a figura 12b) e figura I (apêndice), o índice de refração das amostras anodizadas está próximo a $n_2 \approx 1,70$, tal valor está de acordo com o encontrado por Zeković (30).

Para as amostras pretas:

2) O índice de refração e o coeficiente de extinção podem ser considerados constantes para comprimentos de onda entre $0,40\mu m \leq \lambda \leq 0,60\mu m$. Levando em conta que as constantes

Óticas aumentam com a quantidade de metal presente no filme dielétrico (27) e observando-se as figuras 12c e 12d e a figura III (apêndice), concluímos que $n_2 \approx 2,00$ e $0,1 \leq k_2 \leq 0,5$. Nesta faixa de comprimentos de onda, o estudo realizado não permitiu distinguir diferenças entre as colorações nos banhos de cobre e níquel. Porém na região de comprimentos de onda entre $0,60\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,70\mu\text{m}$, ocorre um aumento na refletância que é muito maior nas amostras que contêm cobre (figuras 12c e 12d). Isto é explicado por uma diminuição do coeficiente de extinção nesta região (figura II - apêndice). Tal fato está de acordo com o previsto por Craighead (27) para filmes coloridos com cobre.

4.2.3 - Difração de Raio X

Na produção de Raio X usou-se um anodo de ferro ($\lambda_{\text{Fe}} = 1,936 \text{ \AA}$), sendo θ o ângulo de incidência sobre as amostras. A intensidade da radiação difratada foi registrada na direção 2θ .

Nas tabelas 7 e 8, obtidas através dos espectros de Raio X, apresentamos os dados referentes ao substrato de alumínio e a amostra anodizada colorida com cobre. Na 1ª coluna encontra-se o número de picos que aparece no espectro de Raio X, posteriormente as posições angulares (2θ), distâncias interplanares experimentais (d_E) obtidas da lei de Bragg segundo descrito na seção 3.2.3) e as distâncias interplanares obtidas dos dados tabelados (d_T) (24).

Da tabela 7 observa-se que o espectro de Raio X fornece 6 picos referentes ao alumínio e outros 2 picos que devem ser alguma impureza pois o alumínio é comercial.

TABELA 7

RAIO X DO ALUMÍNIO

PICOS	2θ	d_E	d_T
1º	48,5	2,36	2,338
2º	56,6	2,04	2,024
3º	75,3	1,58	impureza do alumínio
4º	84,8	1,44	1,431
5º	91,7	1,35	impureza do alumínio
6º	104,8	1,22	1,221
7º	111,6	1,17	1,169

TABELA 8

RAIO X DO Al_2O_3 COLORIDO COM COBRE

PICOS	2θ	d_E	d_T
1º	48,8	2,34	(alumínio) 2,338
2º	55,2	2,09	(cobre) 2,088
3º	57,0	2,03	(alumínio) 2,024
4º	64,7	1,81	(cobre) 1,808
5º	75,5	1,58	impureza do alumínio
6º	85,0	1,43	(alumínio) 1,431
7º	91,9	1,35	impureza do alumínio
8º	98,4	1,28	(cobre) 1,278
9º	104,9	1,22	(alumínio) 1,221

Da tabela 8 observa-se que além dos picos referentes ao alumínio, há também 3 picos do cobre.

O espectro de raio X da amostra anodizada é similar ao do substrato de alumínio (tabela 7), não indicando portanto nenhuma cristalinidade do filme de óxido de alumínio.

O espectro de Raio X da amostra colorida com níquel tam tém é similar ao do substrato de alumínio com excessão de um único pico com possibilidade de ser devido ao níquel, porém sua intensidade é muito pequena. Conclui-se que nessa amostra o Raio X não indicou a presença do níquel, talvez devido a pouca quantidade deste metal presente no filme anodizado.

C A P Í T U L O V

C O N C L U S Õ E S

A estrutura do filme de Al_2O_3 , é determinada na anodização e o diâmetro dos poros formados é função direta do potencial aplicado. Assim principalmente quando o potencial é baixo (14 - 15V), como o diâmetro dos poros é menor do que os obtidos a potenciais próximos a 20V, a coloração eletrolítica torna-se mais difícil e evidencia-se o fato de que as condições de anodização que permitem uma posterior coloração estão estritamente relacionadas com a composição e concentração do banho onde é feita tal coloração.

Verificou-se que os aspectos mais importantes que devem ser observados são a temperatura durante a anodização e o potencial em que ocorre a coloração. Este potencial é função dos íons metálicos depositados e pode ser alterado variando-se a composição e/ou a concentração dos mesmos na solução. A reprodutibilidade visual das amostras torna-se mais fácil quando controla-se a densidade de corrente de deposição e não somente o potencial .

Quanto à caracterização, dentro dos objetivos propostos, é essencial conhecer-se a espessura do filme, o método gravimétrico mostrou-se o mais indicado, porém teve-se que fazer uso da densidade do filme constante na literatura.

É possível usar-se a técnica de difração de Raio-X para determinar qual o íon metálico depositado durante a coloração, desde que a quantidade deste seja suficiente. Uma experiência preliminar mostrou a possibilidade de se determinar a quantidade

de de metal no filme através de uma dissolução galvanostática.

A refletância espectral das amostras mostra que as propriedades óticas do filme dependem de qual é o íon metálico utilizado na coloração.

Apesar das suposições feitas para se estimar as constantes óticas do filme, os valores obtidos são compatíveis com os encontrados na literatura. Este estudo possibilitou uma certa visão que contribuirá para estudos futuros nesta área baseados em teoria de meio efetivo.

O trabalho de uma maneira geral, contribuiu para a familiarização com algumas das propriedades de formação e com a caracterização de estruturas típicas do alumínio anodizado colorido.

A P Ê N D I C E

REFLETÂNCIA TEÓRICA DE UM FILME PLANO

SOBRE UM SUBSTRATO REFLETOR

Consideremos um sistema de 3 fases 1, 2 e 3 de extensão semi-infinita e interfaces planas (26).

A refletância do sistema é a razão da intensidade da on da eletromagnética refletida e incidente sobre o sistema e po de ser obtida através do módulo quadrado do coeficiente de Fresnel, que é definido como a razão das amplitudes complexas dos vetores campo elétrico das ondas eletromagnéticas refleti das e incidentes sobre o sistema.

Neste trabalho estudou-se o caso onde este sistema de três fases é composto pelo ar (fase 1), filme de óxido de alu mínio sem coloração ou colorido (fase 2) e substrato de alumí nio (fase 3). Podemos escrever para essas três fases, res pectivamente:

$$\tilde{n}_1 = n_1 \quad (1)$$

$$\tilde{n}_2 = n_2 - i k_2 \quad (2)$$

$$\tilde{n}_3 = n_3 - i k_3 \quad (3)$$

onde n_1, n_2, n_3 são seus índices de refração e k_2, k_3 seus coeficientes de extinção.

$$r_{123} = r_{123//} = r_{123\perp} = \frac{r_{12} + r_{23} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12} r_{23} e^{-2i\beta}} \quad (4)$$

onde

$$r_{12} = r_{12//} = r_{12\perp} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} = \frac{n_1 - n_2 + ik_2}{n_1 + n_2 - ik_2} \quad e \quad (5)$$

$$r_{23} = r_{23//} = r_{23\perp} = \frac{\hat{n}_2 - \hat{n}_3}{\hat{n}_2 + \hat{n}_3} = \frac{(n_2 - n_3) - i(k_2 - k_3)}{(n_2 + n_3) - i(k_2 + k_3)} \quad (6)$$

são os coeficientes de Fresnel na interface 12 e 23 respectivamente pois neste caso de incidência normal $r_{12} = r_{12//} = r_{12\perp}$ e $r_{23} = r_{23//} = r_{23\perp}$.

$$\beta = \frac{2\pi\hat{n}_2 d}{\lambda} \quad (7)$$

é a mudança de fase ocorrida quando o feixe de luz atravessa o filme de espessura d . Há também uma mudança de fase na interface 12 e 23:

$$\delta_{12} = \text{arc tg} \left[\frac{\text{Im}(\hat{r}_{12})}{\text{Re}(\hat{r}_{12})} \right] \quad (8)$$

$$\delta_{23} = \text{arc tg} \left[\frac{\text{Im}(\hat{r}_{23})}{\text{Re}(\hat{r}_{23})} \right] \quad (9)$$

A partir de (5) e (6), obtemos a refletância devido as fases 12 e as fases 23 respectivamente:

$$R_{12} = |r_{12}|^2 = \frac{|r_{12//}|^2 + |r_{12\perp}|^2}{2} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2} \quad (10)$$

$$R_{23} = |r_{23}|^2 = \frac{|r_{23//}|^2 + |r_{23\perp}|^2}{2} = \frac{(n_2 - n_3)^2 + (k_2 - k_3)^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2} \quad (11)$$

Assim a refletância para um sistema de três fases é dado

por (26):

$$R_{123} = |r_{123}|^2 = \frac{|r_{123//}|^2 + |r_{123\perp}|^2}{2}$$

$$R_{123} = \frac{R_{12} + R_{23} e^{4\text{Im}(\beta)} + 2R_{12}^{1/2} R_{23}^{1/2} e^{2\text{Im}(\beta)} \cos[\delta_{12} - \delta_{23} + 2\text{Re}(\beta)]}{1 + R_{12}R_{23} e^{4\text{Im}(\beta)} + 2R_{12}^{1/2} R_{23}^{1/2} e^{2\text{Im}(\beta)} \cos[\delta_{12} + \delta_{23} - 2\text{Re}(\beta)]}$$
(12)

Na fase 1 (ar), $\hat{n}_1 = n_1 = 1$ e na fase 3 (substrato de alumínio) os dados foram considerados os da referência 29 onde na faixa $0,40\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,70\mu\text{m}$ n_3 varia de 0,40 a 1,55 e k_3 varia de 4,45 a 7.

Os cálculos teóricos foram feitos para espessuras de $7\mu\text{m}$ e $8\mu\text{m}$ pois as amostras cujas espessuras foram obtidas experimentalmente se encontram nessa faixa. Tais cálculos foram feitos utilizando-se o computador VAX - 11 do IFGW.

a) Alumínio Anodizado ($k_2 = 0$)

No estudo da refletância teórica do alumínio anodizado considerou-se o índice de refração n_2 do filme como constante na faixa $0,4\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,7\mu\text{m}$ e os cálculos foram feitos para $1,7 \leq n_2 \leq 2,5$. Tais valores estão compatíveis com os encontrados na literatura (27).

Através da análise dos resultados observa-se que a refletância teórica é alta (acima de 60%). Isto está compatível com o fato do filme de Al_2O_3 ser transparente e portanto a refletância total apresenta uma grande influência do substrato refletor. Constata-se ainda oscilações significativas, isto é, muitos máximos e mínimos na refletância teórica em função do comprimento de onda.

Através da análise da equação 12, foi feita a determina

ção analítica do número de máximos e mínimos da refletância em função do comprimento de onda, supondo-se $R_{2,3}$ e $\delta_{2,3}$ constantes, espessura de $7\mu\text{m}$, $k_2 = 0$ e o caso particular em que $n_2 = 1,7$. Verificou-se que na faixa $0,4\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,7\mu\text{m}$, $R_{2,3}$ e $\delta_{2,3}$ variam menos de 10%.

Nessas condições para que ocorra um máximo ou um mínimo na refletância devemos ter:

$$\lambda = \frac{4\pi n_2 d}{n\pi - \delta_{2,3}} \quad ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Para os valores acima citados obteve-se 25 pontos de máximos e 25 pontos de mínimos na faixa $0,4\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,7\mu\text{m}$. Portanto para esse sistema de três fases e interfaces planas ocorrem muitas oscilações na refletância em função do comprimento de onda. Tais oscilações ocorrem pois a teoria supõe que o filme seja plano. Para filmes que apresentam rugosidade e não são homogêneos, não observa-se tal efeito (19 e 28).

Como exemplo apresentamos a refletância teórica considerando-se $n_2 = 1,70$ e $n_2 = 2,00$ e a reta média traçada a partir dos valores de refletância média nos pontos $\lambda = 0,4; 0,5; 0,6$ e $0,7\mu\text{m}$ (Fig. I).

b) Alumínio Anodizado Colorido (k_2 muito pequeno)

No estudo da refletância teórica do alumínio anodizado colorido considerou-se o índice de refração n_2 e o coeficiente de extinção k_2 do filme de Al_2O_3 poroso como constantes na faixa $0,4\mu\text{m} \leq \lambda \leq 0,7\mu\text{m}$, n_2 também variando de 1,7 a 2,5 e k_2 muito pequeno ($0,002 \leq k_2 \leq 0,5$). Tais valores estão compatíveis com os encontrados na literatura tanto para filme de Al_2O_3 coloridos com níquel quanto com os coloridos com cobre (27).

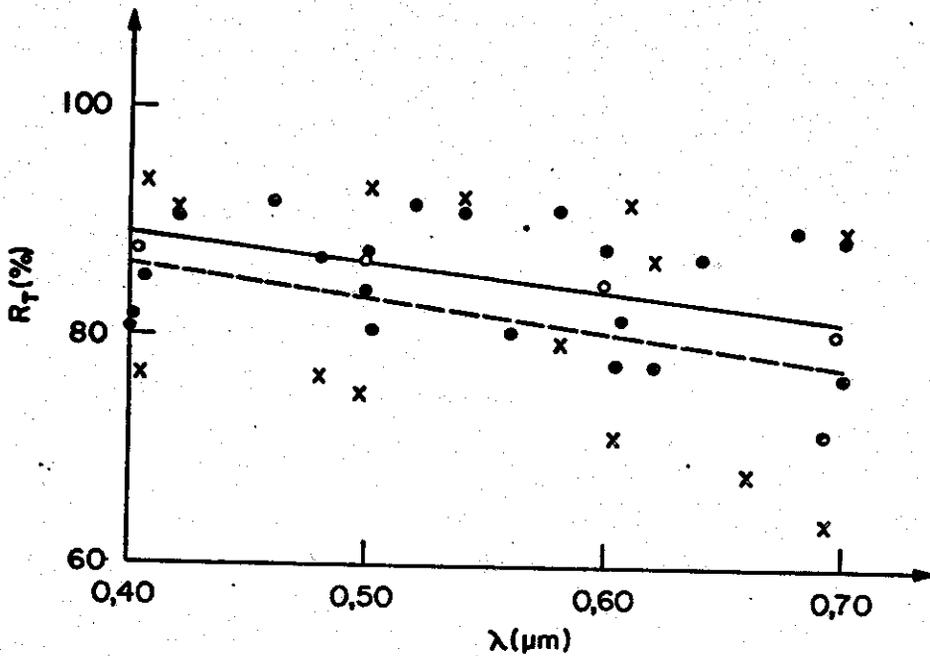


Fig. (I) - Refletância do filme ($k_2 = 0$) sobre o substrato de Al.

a) $n_2 = 1,7$; $k_2 = 0$; $d = 7$ m

● refletância teórica

○ refletância média

— refletância média

b) $n_2 = 2,0$; $k_2 = 0$; $d = 7$ m

x refletância teórica

● refletância média

--- refletância média

Através da análise dos resultados obtém-se:

1) que o fato do coeficiente de extinção ser diferente de zero faz com que a refletância teórica diminua quando comparada com as refletâncias teóricas de a).

2) que para k_2 até aproximadamente 0,04 - 0,06, a refletância teórica ainda oscila em função do comprimento de onda. Tais oscilações vão sendo minimizadas a medida que k_2 aumenta.

3) Para k_2 maior que 0,04, observa-se mais claramente que um aumento de n_2 de 1,7 a 2,5 acarreta também

um aumento na refletância teórica.

4) que ainda com o aumento de k_2 , diferenças entre os valores da refletância teórica devido a variações de espessura de 7 e $8\mu\text{m}$ vão tornando-se cada vez menores até que em torno de $k_2 = 0,06 = 0,08$ não se percebe mais nenhuma diferença ocasionada pela variação de espessura nessa faixa de 7 a $8\mu\text{m}$.

Nas figuras II e III apresentamos para alguns valores de n_2 e k_2 , a refletância teórica espectral. Nessas figuras aparecem também as retas de refletância média traçadas a partir dos valores de refletância média nos pontos $\lambda = 0,4$ e $0,7\mu\text{m}$.

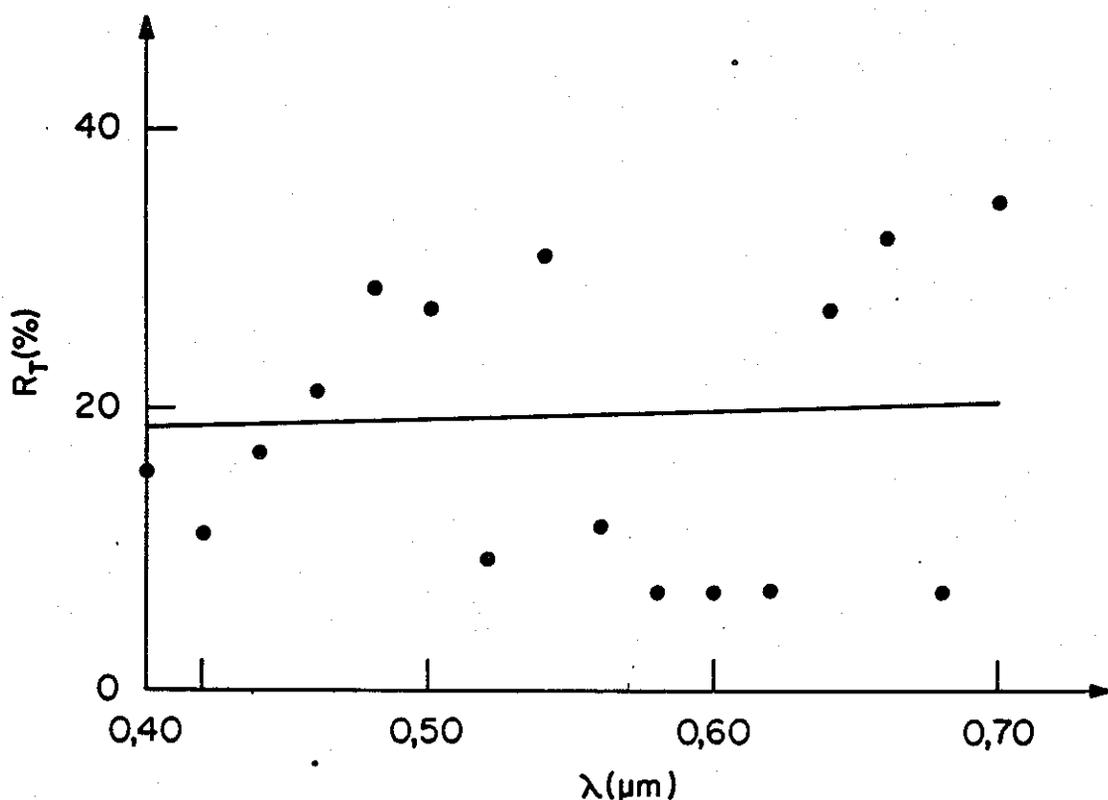


Fig. (II) - Refletância do Filme sobre o Substrato de Al.

$$n_2 = 2,5 ; k_2 = 0,01 ; d = 7\mu\text{m}.$$

● refletância teórica

— refletância média.

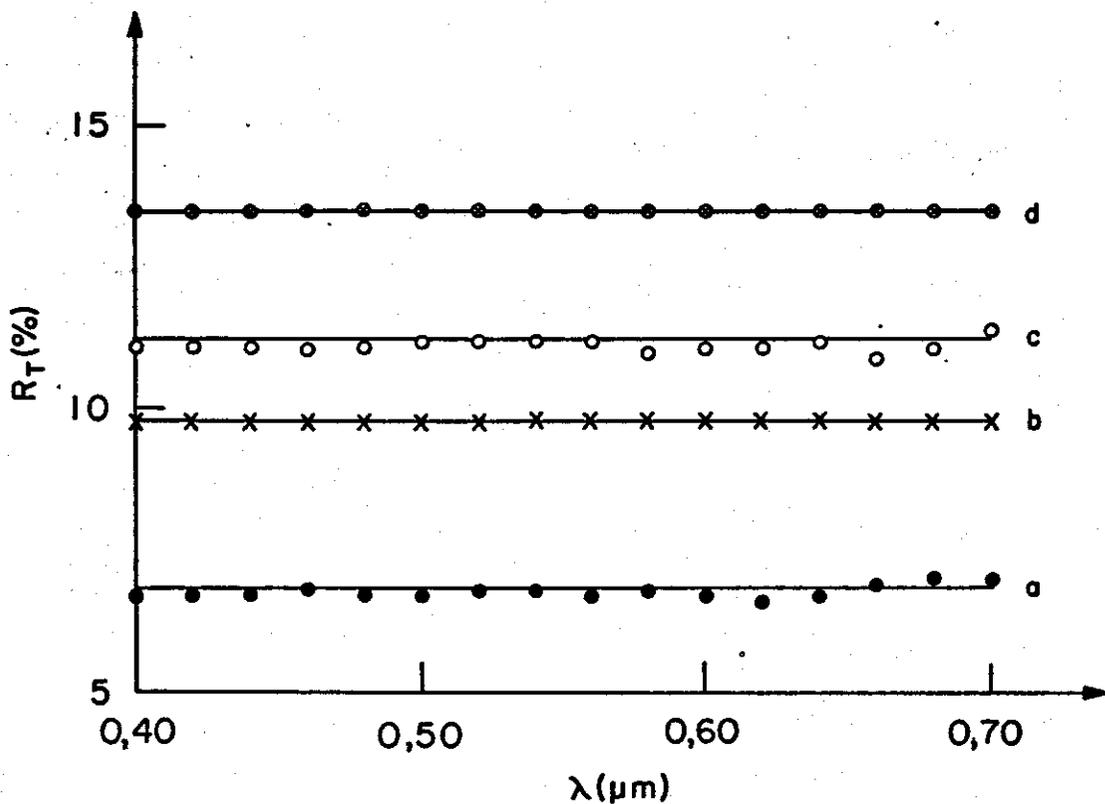


Fig. (III) - Refletância do Filme sobre o Substrato de Al.

a) $n_2 = 1,70$; $k_2 = 0,04$; $d = 7\mu\text{m}$; ●

b) $n_2 = 1,70$; $k_2 = 0,5$; $d = 7\mu\text{m}$; x

c) $n_2 = 2,00$; $k_2 = 0,04$; $d = 7\mu\text{m}$; ○

d) $n_2 = 2,00$; $k_2 = 0,5$; $d = 7\mu\text{m}$. ☒

— refletância média.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - F. Keller, M.S. Hunter and D.L. Robinson. J. Electrochem. Soc., 100, 411 (1953).
- 2 - J.W. Diggle, T.C. Downie and C.W. Goulding. Chem. Rev., 69, 365 (1969).
- 3 - L. Young, "Anodic Oxide Films", Acad. Press (1961).
- 4 - J.P. O'Sullivan and G.C. Wood. Proc. Roy. Soc. Lond. A, 317, 511 (1970).
- 5 - J.A. Davies, B. Domeij, J.P.S. Pringle and F. Brown. J. Electrochem. Soc., 112, 675 (1965).
- 6 - C. Cherki and J. Siejka. J. Electrochem. Soc., 120, 784 (1973).
- 7 - J. Siejka and C. Ortega. J. Electrochem. Soc., 124, 883 (1977).
- 8 - C.J. Dell'Oca and P.J. Fleming. J. Electrochem. Soc., 123, 1487 (1976).
- 9 - E. Palibroda. Electrochem. Acta, 28, 1185 (1983).
- 10 - J. A. Davies and B. Domeij. J. Electrochem. Soc., 110, 849 (1963).
- 11 - J. A. Davies, J.P.S. Pringle, R. L. Graham and F. Brown. J. Electrochem. Soc., 109, 999 (1962).
- 12 - R.B. Mason and P.E. Fowle. J. Electrochem. Soc., 101, 53, (1954).
- 13 - R.C. Spooner. J. Electrochem. Soc., 102, 156 (1955).
- 14 - S. Anderson. J. Applied Physics, 15, 477 (1944).

- 15 - M.L. Domingues e V.C. Lêpore. Anais do EBRATS'85, 244-264 (1985).
- 16 - W. Bibikoff. Anais do EBRATS'85, 265-274 (1985).
- 17 - P.G. Sheasby and W.E. Cooke. Trans. Inst. Metal Fin. , 52, 103 (1974).
- 18 - C.A. Gervasi, S. Juanto, S.G. Real and J.R. Vilche. Anais do IV Simp. Bras. Eletrog. Eletroan, 185 - 191 (1984).
- 19 - D.G. W. Goad and M. Moskovits. J. Appl. Phys., 49, 2929 (1978).
- 20 - P.G. Sheasby, J. Patrie, M. Badia and G. Cheetham. Trans. Inst. Metal Fin., 58, 41 (1980).
- 21 - P.G. Sheasby and E.P. Short. Trans. Inst. Metal Fin. , maio, 47 (1985).
- 22 - S. John, V. Balasubramanium and B.A. Shenoi . Finishing Industries, 2, 32 (1978).
- 23 - P.A. Tipler. Física Moderna. Editora Guanabara Dois (1981).
- 24 - Powder Diffraction File, organizado pelo Joint Committe on Powder Diffraction Standards.
- 25 - Anodic Oxidation Coatings on Aluminum-Norma BS-1615/72.
- 26 - J.D.E. Mc Intyre and D.E. Aspnes. Surface Science, 24, 417 (1971).
- 27 - H.G. Craighead, R. Bartynski and R.A. Buhrman. Solar Energy Materials, 1, 105 (1979).
- 28 - A. Andersson, O. Hunderi and C.G. Grangvist. J. Appl. Phys., 51, 754 (1980).
- 29 - Dwight E. Gray, Coordinating Editor American Institute of Physics-Handbook 3ª edition - Mc Graw-Hill (1972).

30 - Lj. D. Zeković, V.V. Urosévić and B.R. Jovanić. Thin
Solid Films, 139, 109 (1986).