

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO FENÔMENO DE ENRIQUECIMENTO
EM LIGAS DE Al-Mg

Rafael Oliveira da Mota

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Oscar Rosa Mattos, D. Sc.

Prof.^a Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos, D. Sc.

Dr. Frederico de Carvalho Nunes, D. Sc.

Prof.^a Renata Antoun Simão, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
DEZEMBRO DE 2007

MOTA, RAFAEL OLIVEIRA DA

Caracterização Morfológica do Fenômeno
de Enriquecimento em Ligas de Al-Mg [Rio
de Janeiro] 2007

IX, 59 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Anodização

2. Enriquecimento

I. COPPE/ UFRJ II. Título (Série)

AGRADECIMENTOS

A dissertação de mestrado é um produto coletivo, embora sua redação, responsabilidade e tensão inerente sejam predominantemente individuais. Nesse momento cabe registrar minha eterna gratidão às pessoas que de certa forma contribuíram para a conclusão desse trabalho.

Um agradecimento especialíssimo deve ser feito aqui a todos os meus familiares e, em particular, aos meus pais, Joaquim e Rita, e meu irmão Bruno, pelo apoio e confiança ao longo dos meus anos de vida.

Aos meus orientadores, Professores Doutores Oscar Rosa Mattos e Isabel Pereira Margarit-Mattos, pela liberdade de ação que permitiu que esse trabalho contribuísse para o meu amadurecimento pessoal e profissional.

Ao meu parceiro profissional e amigo “Mestre” Flávio Vieira Vasques de Sousa, pelo incentivo incansável que foi fundamental para me manter motivado durante a elaboração desse trabalho.

Agradeço a todos os amigos do Laboratório de Ensaio Não Destrutivo e Corrosão Manuel de Castro (LNDC) por tornarem a minha jornada diária de trabalho mais prazerosa: Susana Diaz, Ediléa Mendes, Hélio Resende, Susana Modiano, Walter Andrade, Jeferson Oliveira, Rafael Gama, Cintia Wanick, Rogaciano Moreira, Michelle Cardinale, Ana Isabel de Carvalho, Cosmelina da Silva, Anderson Salustiano, Nívea Glória, Frederico Nunes, Toseli Matos, Cristian Rodriguez, Kioshy Assis.

Aos Professores Doutores George Thompson e Peter Skeldon, pela receptividade e transmissão de conhecimento.

A minha companheira, Priscila que com paciência, compreensão, carinho e amor me incentivou durante a elaboração dessa dissertação.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO FENÔMENO DE ENRIQUECIMENTO EM LIGAS DE Al-Mg

Rafael Oliveira da Mota

Dezembro/2007

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O enriquecimento em ligas de alumínio consiste no acúmulo de elementos de liga em uma camada abaixo do filme anódico durante a anodização, em geral de 1-2 nm de espessura, até que uma concentração crítica seja atingida nesta camada e uma subsequente oxidação dos elementos de liga ocorra, levando a incorporação desses elementos ao filme anódico.

O mecanismo de enriquecimento em ligas de alumínio e ligas de magnésio foi e continua sendo estudado por diversos pesquisadores, sendo que estes se limitam a estudar ligas com quantidades dilutas de elementos de liga. No entanto, não existem muitos trabalhos referentes à interação entre elementos suscetíveis a enriquecimento e elementos com maior mobilidade que o alumínio.

Neste trabalho, os comportamentos de algumas ligas de alumínio durante a anodização são apresentados, tendo como enfoque principal a interação entre elementos suscetíveis ao enriquecimento (Cu, W) e elementos com mobilidade maior que o alumínio (Mg). O tungstênio tem influência significativa no tempo para início de crescimento do filme anódico em NaOH, atuando como obstáculo à migração de Mg^{2+} para a superfície. O mesmo não ocorre no caso do cobre, provavelmente devido ao seu menor raio atômico.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF THE ENRICHMENT
PHENOMENON IN Al-Mg ALLOYS

Rafael Oliveira da Mota

December/2007

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Isabel Cristina Pereira Margarit-Mattos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The enrichment in aluminium alloys consists in the accumulation of alloying elements in a layer beneath the anodic film during anodization, generally from 1 to 2 nm of thickness, until a critical concentration is reached in this layer and a subsequent oxidation of these alloying elements takes place, leading to the incorporation of these elements to the anodic film.

The enrichment mechanism in aluminium alloys and magnesium alloys is being studied by several researchers, but they are limited to the investigation of alloys with dilute quantities of alloying elements. However, there isn't too much work concerning the interaction between elements susceptible to enrichment and elements with greater mobility than the aluminium.

In this work the behaviours of some aluminium alloys during anodization are presented, with main approach to the interaction between alloying elements susceptible to enrichment (Cu, W) and elements with greater mobility than the aluminium (Mg). The tungsten has great influence on the time to the beginning of anodic film growth in NaOH, acting as an obstacle to the Mg^{2+} migration to the surface. The same does not occur for copper, probably due to its lower atomic radius.

Índice

I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	5
II.1. Anodização de ligas de Alumínio	5
II.1.1. Mecanismo de crescimento de filmes anódicos de alumina do tipo barreira	5
II.1.2. Efeito de elementos de liga no crescimento de filmes anódicos de alumina	8
II.1.2.1. Grupo 1	9
II.1.2.2. Grupo 2	10
II.1.2.3. Grupo 3	11
II.1.2.4. Grupo 4	12
II.1.3. Camadas Enriquecidas	13
II.2. <i>Magnetron Sputtering</i>	14
II.3. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS).....	15
III. Materiais e Métodos	19
IV. Resultados e Discussão	22
IV.1. Al puro.....	22
IV.2. Al-1at.%Mg.....	25
IV.3. Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg.....	29
IV.4. Al-26at.%Mg-1at.%W.....	34
IV.5. Al-31at.%Mg-7at.%Cu.....	41
V. Análise Crítica da Literatura.....	49
VI. Considerações Finais.....	51
VII. Conclusões	52
VIII. Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	53
IX. Referências Bibliográficas (ordem alfabética).....	54

Lista de Figuras

Figura 1: Desenho esquemático da formação de um filme anódico de alumina (THOMPSON <i>et al.</i> , 1999).	5
Figura 2: Diagrama esquemático mostrando a incorporação de espécies derivadas do eletrólito. (a) cátions móveis, (b) ânions móveis e (c) contaminantes imóveis. (THOMPSON <i>et al.</i> , 1999).	6
Figura 3: Taxas de migração relativas de cátions em alumina como função da energia de ligação metal-oxigênio	7
Figura 4: Diagramas esquemáticos mostrando a formação de filmes anódicos sobre ligas de alumínio quando (a) $\Delta G_0/n$ é menor que $(\Delta G_0/n)Al_2O_3$; (b) $\Delta G_0/n$ é similar, ou maior que $(\Delta G_0/n) Al_2O_3$; (c) $\Delta G_0/n$ é menor que $(\Delta G_0/n) Al_2O_3$ e quando ocorre a geração de oxigênio no interior do filme anódico; (d) ocorre formação de vazios na interface filme/liga devido a uma razão <i>Pilling-Bedworth</i> reduzida (THOMPSON <i>et al.</i> , 1999).10	
Figura 5: Imagem de MET de uma seção de um filme poroso de alumina.....	13
Figura 6: Diagrama esquemático do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2	16
Figura 7: a) Representação esquemática de um espectro de RBS de uma bicamada de material A/B sobre um substrato S. O elemento B é o mais pesado, o A possui massa intermediária e S é o elemento mais leve; b) esquema de um espectro de RBS associado à amostra sem a camada intermediária B; c) esquema do espectro de RBS da amostra sem a camada superficial A. LA e LB são as larguras dos sinais do absorvedor A e B, respectivamente	18
Figura 8: Disposição dos substratos na câmara de <i>sputtering</i>	19
Figura 9: Resposta Voltagem x Tempo obtida durante a anodização de alumínio puro em 0,1 mol/L APB até 150 V.	22
Figura 10: Imagens de MET do filme de Al puro depositado por <i>sputtering</i> (A) não anodizado e (B) anodizado até 150 V em 0,1 mol/L APB.	23
Figura 11: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) para Al puro (A) antes da anodização e (B) após a anodização até 150 V em 0,1 mol/L APB.....	24
Figura 12: Comportamento da voltagem em relação ao tempo durante a anodização da liga Al-1at.%Mg em 0,1 mol/L APB.....	25
Figura 13: Diagrama de Pourbaix (Potencial-pH) para o magnésio em água a 25°C (ASM METALS HANDBOOK VOLUME 13A, 2003).	26

Figura 14: Imagem de MEV obtida através de elétrons secundários da amostra Al-1at.%Mg (A).....	27
Figura 15: Imagem de MEV obtida através de elétrons retroespalhados da amostra Al-1at.%Mg (A).....	27
Figura 16: Imagens de MET de amostras da liga Al-1at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 115V, (B) após o primeiro “break-down”, (C) 150 V e (D) não anodizada.	28
Figura 17: Voltagem x Tempo para amostras das ligas Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L APB. Amostras em duplicata.	29
Figura 18: Voltagem x Tempo para amostras das ligas Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L NaOH.	30
Figura 19: Imagens de MET das ligas Al-27at.%Mg anodizada até (A) 100 V em 0,1 mol/L APB e (C) 150 V em 0,1 mol/L NaOH, e Al-32at.%Mg anodizada até (B) 100 V em 0,1 mol/L APB e (D) 150 V em 0,1 mol/L NaOH.	31
Figura 20: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) para Al-27at.%Mg anodizada até (A) 100 V em 0,1 mol/L APB, (C) 150 V em 0,1 mol/L NaOH e (E) não anodizada, e Al-32at.%Mg anodizada até (B) 100 V em 0,1 mol/L APB, (D) 150 V em 0,1 mol/L NaOH e (F) não anodizada.	33
Figura 21: Resposta Voltagem x Tempo obtida durante a anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W em 0,1 mol/L APB até 150 V, quatro amostras.....	34
Figura 22: Imagens de MET de amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 15V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 150 V.....	35
Figura 23: Imagens de microscópio óptico da amostra da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizada até 150 V em 0,1 mol/L APB.....	36
Figura 24: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 15V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 150 V e (E) não anodizada.	37
Figura 25: Comportamento da voltagem durante a anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W em 0,1 mol/L NaOH.	38
Figura 26: Imagens de MET de amostras.....	39
Figura 27: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras...	40
Figura 28: Mudança no número de átomos de tungstênio na camada enriquecida em função da voltagem de anodização.....	41

Figura 29: Curva de anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L APB até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 180 s.	42
Figura 30: Imagens de MET de amostras.....	43
Figura 31: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 180 s.	44
Figura 32: Curva de anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V, (D) 105 V e (E) 125 V.	45
Figura 33: Imagens de MET de amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20V, (B) 45 V, (C) 60 V, (D) 105 V e (E) 125 V.	46
Figura 34: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20V, (B) 45 V, (C) 60 V, (D) 105 V, (E) 125 V e (F) não anodizada.....	48
Figura 35: Diagrama de Ellingham de alguns elementos (fonte: ELLINGHAM DIAGRAM WEB TOOL).	50

I. Introdução

O alumínio quando exposto ao ar forma, espontaneamente, uma película de óxido protetor de 1 a 2 nm de espessura. A fim de aumentar a resistência à corrosão do alumínio, através da polarização anódica do alumínio essa camada de óxido é aumentada. A anodização do alumínio data do início do século XX. O tratamento anódico do alumínio foi intensivamente investigado para a obtenção de filmes protetores e decorativos na sua superfície. Mais recentemente, aplicações para alumina porosa com uma grande área superficial e uma distribuição relativamente estreita de tamanhos de poros tem sido explorada (MASUDA *et al.*, 1995). Como por exemplo: armazenamento magnético (NIELSCH *et al.*, 2001 e CHE *et al.*, 1998a), células solares (KARMHAG *et al.*, 2000) e catalisadores (CHE *et al.*, 1998b). Atualmente, a alumina porosa é um dos mais proeminentes materiais de molde para síntese de nanofios ou nanotubos com diâmetros uniformes controlados e elevada razão de aspecto (CHE *et al.*, 1998a e ZHANG *et al.*, 1999).

Diversas patentes foram publicadas antes dos anos 50, relativas à anodização de alumínio para coloração. Nesse período, processos anódicos baseados em correntes DC ou AC em eletrólito de ácidos crômico, sulfúrico ou oxálico tiveram bastante atenção. Conseqüentemente foi observado que aditivos, tais como: sais metálicos de cobre, níquel, prata, arsênio, antimônio, bismuto, telúrio, selênio ou estanho levam a modificação das propriedades físicas e mecânicas assim como das cores dos óxidos. A patente de BENGOUGH e STUART (1923) é reconhecida como a primeira patente para a proteção contra corrosão de alumínio e suas ligas por meio de um tratamento anódico. Em 1936, CARBONI inventou o famoso método de coloração que consiste de dois processos seqüenciais: anodização em ácido sulfúrico e posterior aplicação de uma corrente alternada numa solução de sal metálico.

O desenvolvimento da microscopia eletrônica levou a um conhecimento mais aprofundado das estruturas de alumina proveniente de processos de anodização. Em 1953, KELLER *et al.* descreveram a camada anodizada como uma estrutura hexagonal compacta duplex, consistindo de uma camada porosa e outra barreira. Os autores também demonstraram a relação entre potencial aplicado e características geométricas das estruturas porosas hexagonais, como por exemplo, a distância entre poros. Este

modelo foi a base para estudos iniciais que objetivavam uma melhor compreensão das propriedades físicas e químicas da camada de anodização.

A partir de 1970, estudos conduzidos pelo grupo da Universidade de Manchester (liderados pelos professores THOMPSON e WOOD) resultaram em um aprofundamento nos mecanismos de crescimento de filmes de alumina e fenômenos relativos, tais como o enriquecimento de elementos de liga. Isto foi possível através da utilização de novas técnicas tais como seccionamento por ultramicrotomia (FURNEAUX *et al.*, 1978; SHIMIZU *et al.*, 1998) e métodos com marcadores (SHIMIZU *et al.*, 1982).

A anodização de ligas de alumínio contendo elementos cujas energias livres de Gibbs por equivalente ($\Delta G^0/n$, a 298,15 K) para a formação dos óxidos dos elementos de liga sejam maiores do que para a formação da alumina resulta no enriquecimento dos elementos de liga (HABAZAKI *et al.*, 1997a).

O enriquecimento consiste no acúmulo desses elementos de liga em uma camada abaixo do filme anódico, em geral de 1-2 nm de espessura, até que uma concentração crítica seja atingida nesta camada e uma subsequente oxidação dos elementos de liga ocorra, levando a incorporação desses elementos ao filme anódico (SKELDON *et al.*, 1997b).

No caso do magnésio e lítio, que possuem energias livres de Gibbs por equivalente para a formação dos seus óxidos menores do que a energia para a formação da alumina, por possuírem maior mobilidade do que o alumínio, migram mais rapidamente através do filme anódico em direção à solução utilizada para a anodização, formando uma camada de óxido externa com menor concentração de alumina, quando o óxido de magnésio ou lítio for estável no eletrólito, ou sendo ejetados para a solução quando seus óxidos não forem estáveis.

As ligas de magnésio são muito interessantes para estruturas que necessitem de baixo peso. Comparadas com outros materiais leves, elas possuem vantagens técnicas e econômicas substanciais devido a sua baixa densidade (Mg: 1,74 g/cm³, Al: 2,7 g/cm³, Ti: 4,5 g/cm³), maior vida útil dos moldes metálicos e ferramenta de corte, além da possibilidade de taxas de produção maiores (KURZE *et al.*, 1996, OLBERTZ *et al.*, 1989). No entanto, devido à sua pouca resistência à corrosão, a utilização de camadas protetoras, tais como anodização, se torna indispensável. Porém, filmes anódicos em magnésio raramente atingem a resistência à corrosão comparável aos filmes anódicos formados em alumínio. Enquanto que a anodização de alumínio é possível em um

grande número de eletrólitos neutros ou ácidos di- ou tri-valentes, a anodização de magnésio requer soluções mais complexas, utilizando misturas de diversos sais inorgânicos (KURZE *et al.*, 1996, METALS HANDBOOK, 1979).

A ruptura dielétrica de filmes anódicos em ligas de magnésio ocorre para voltagens baixas (BARTON *et al.*, 1995). Como consequência dos eventos de ruptura dielétrica, centelhas ou micro-arcos são formados na superfície (YEROKHIN *et al.*, 1999). A elevada densidade de corrente local passando através desses defeitos causa a evaporação local do eletrólito, e o elevado campo elétrico leva à ionização desse vapor. Nesse sentido, um número significativo de espécies iônicas pode ser formado na superfície e participar do processo de formação do filme. Conseqüentemente, a anodização do magnésio não é um processo bem conhecido (BARBOSA *et al.*, 2003).

O mecanismo de enriquecimento em ligas de alumínio e ligas de magnésio foi e continua sendo estudado por diversos pesquisadores, sendo que estes se limitam a estudar ligas com quantidades dilutas de elementos de liga (BONILLA *et al.*, 2002, DAVIS *et al.*, 1993 e 1995, STREHBLOW *et al.*, 1978a e 1978b, HABAZAKI *et al.*, 1997c). No entanto, não existem muitos trabalhos referentes à interação entre elementos suscetíveis a enriquecimento e elementos com maior mobilidade que o alumínio. O presente trabalho tem como objetivo apresentar o comportamento de algumas ligas de alumínio durante a anodização, tendo como enfoque principal a interação entre elementos suscetíveis ao enriquecimento (Cu, W) e elementos com mobilidade maior que o alumínio (Mg). Sendo assim, foram estudadas ligas binárias metaestáveis produzidas por *magnetron sputtering* de Al-Mg (1at.%, 27at.% e 32at.% Mg) e ligas ternárias de Al-26at.%Mg-1at.%W e Al-31at.%Mg-7at.%Cu.

As ligas produzidas por *magnetron sputtering* apresentam uma quantidade reduzida de segundas fases quando comparadas às produzidas por fundição, além de apresentarem muito menos impurezas. A presença de segundas fases e impurezas nas ligas estudadas pode mascarar o comportamento dos elementos de liga estudados, pois o desempenho mostrado não seria devido ao efeito isolado do elemento de liga. Desta forma, optou-se por estudar as ligas depositadas por *magnetron sputtering*. Além disso, para efeito comparativo entre ligas produzidas por *magnetron sputtering*, utilizadas neste trabalho, e ligas produzidas por fundição, utilizou-se um filme de alumínio puro depositado por *magnetron sputtering*.

Na indústria, os filmes anódicos mais utilizados são do tipo poroso. No entanto, a fim de estudar o comportamento de segundas fases de forma isolada, optou-se

por estudar a formação de filmes do tipo barreira. Com esses materiais adicionais pretende-se elucidar alguns aspectos relacionados ao mecanismo de enriquecimento superficial das ligas de Al.

II. Revisão Bibliográfica

II.1. Anodização de ligas de Alumínio

II.1.1. Mecanismo de crescimento de filmes anódicos de alumina do tipo barreira

O filme anódico de alumina pode ser categorizado em dois tipos: barreira e poroso. Filmes barreira em alumínio consistem de uma camada de alumina amorfa de espessura uniforme. O crescimento de um filme barreira (mostrado esquematicamente na figura 1) é possível a partir da migração no estado sólido de íons Al^{3+} e O^{2-} , que se movem para fora e para dentro do filme, respectivamente. Sendo esse transporte induzido por um campo elétrico de aproximadamente $8 \times 10^8 \text{ V.m}^{-1}$, fornecido por uma fonte de energia externa. O crescimento do filme ocorre devido à oxidação de átomos de alumínio na interface metal/filme, para formar íons Al^{3+} , e à adição de íons O^{2-} derivados do eletrólito, interface filme/eletrólito. Como resultado da contra-migração de íons Al^{3+} e O^{2-} , um novo material de filme é formado em ambas as interfaces, 40% na interface metal/filme e 60% na interface filme/eletrólito, como demonstrado na figura 1 pela linha tracejada. A espessura dos filmes barreira é limitada a $1 \mu\text{m}$ devido à ruptura dielétrica do filme (*film breakdown*), que ocorre em uma voltagem determinada dependente das condições de anodização (THOMPSON *et al.*, 1999).

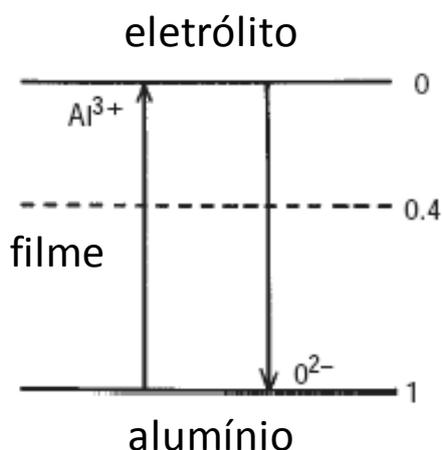


Figura 1: Desenho esquemático da formação de um filme anódico de alumina (THOMPSON *et al.*, 1999).

Em geral, embora os filmes sejam compostos principalmente de Al_2O_3 , as regiões externas são frequentemente contaminadas com baixas concentrações de espécies derivadas de ânions do eletrólito (McNEIL e GUSS, 1963). A razão da espessura da camada do filme contaminada e do total da espessura do filme depende se as espécies contaminantes, em especial, se estas se apresentam como ânions ou cátions, e suas taxas de migração relativas as dos íons Al^{3+} e O^{2-} (figura 2). Estes cátions e ânions geralmente migram mais lentamente que o Al^{3+} e o O^{2-} , respectivamente, resultando nas distribuições (a) e (b) da figura 2, respectivamente.

Alguns contaminantes são imóveis no interior do filme resultando na distribuição (c) da figura 2. Neste caso, já que são incorporados na interface filme/eletrólito, estão presentes na parcela externa de 40% da espessura do filme, desde que o filme seja formado com elevada eficiência. Espécies catiônicas móveis estarão presentes em uma camada de filme externa inferior a 40% da espessura do filme, enquanto que espécies aniônicas móveis vão estar presentes em uma camada de filme externa superior a 40% da espessura do filme. A incorporação da espécie como um cátion ou um ânion está relacionada com a estabilidade do ânion do eletrólito na vizinhança do filme na presença de um campo elétrico elevado.

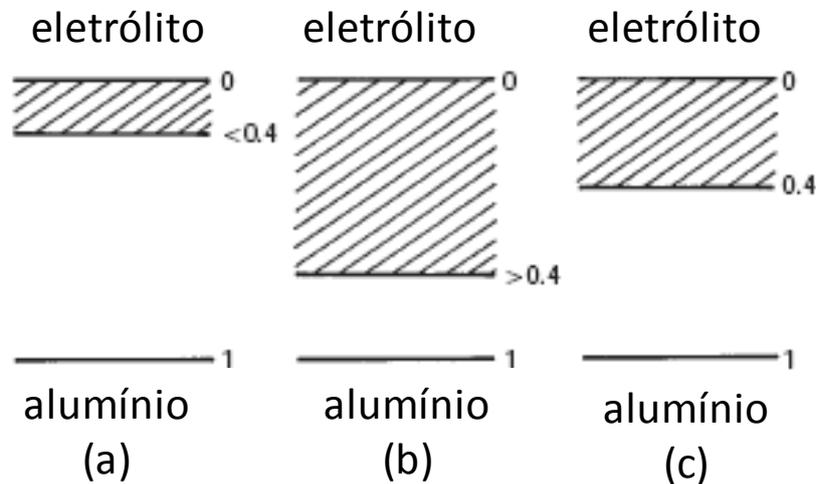


Figura 2: Diagrama esquemático mostrando a incorporação de espécies derivadas do eletrólito. (a) cátions móveis, (b) ânions móveis e (c) contaminantes imóveis.

(THOMPSON *et al.*, 1999).

As taxas de migração de espécies catiônicas no filme, relativas à taxa de migração de íons Al^{3+} , podem ser correlacionadas com as energias de ligação metal-

oxigênio da alumina e do óxido associado com a espécie catiônica (SHIMIZU e KOBAYASHI, 1995). A figura 3 mostra as taxas de migração relativas de cátions; os dados incluem resultados para espécies incorporadas na alumina tanto pelo eletrólito quanto pelo substrato. Evidências indicam que a taxa de migração relativa dos cátions independe da taxa de crescimento do filme; desta forma, a razão entre a espessura da camada contaminada e a espessura total não muda significativamente com as condições de crescimento (THOMPSON *et al.*, 1995). As taxas de migração relativas aproximadamente constantes são devido à natureza cooperativa do transporte iônico nos filmes de alumina anódica, tal que as movimentações dos íons no filme estão intimamente ligadas.

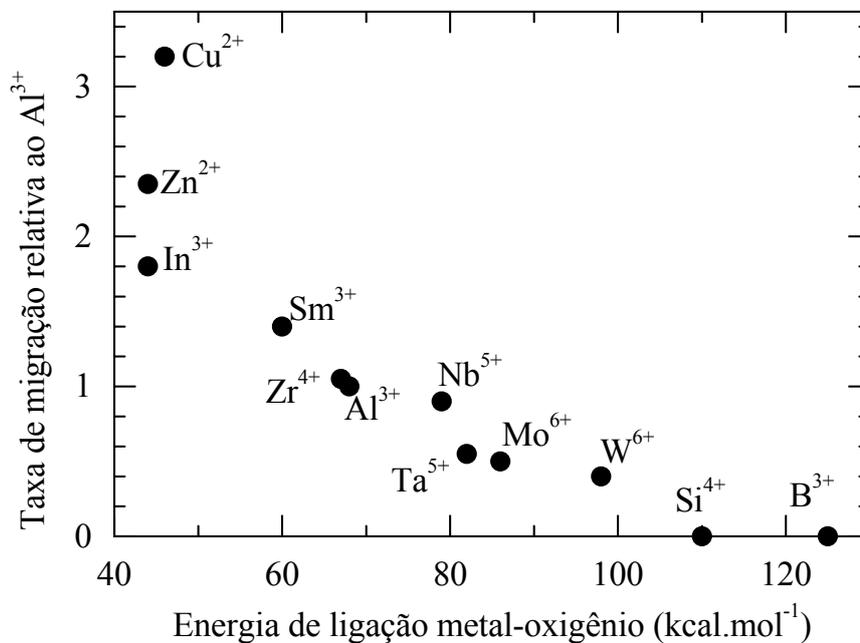


Figura 3: Taxas de migração relativas de cátions em alumina como função da energia de ligação metal-oxigênio (THOMPSON *et al.*, 1995).

Além das impurezas oriundas do eletrólito, os filmes anódicos também contêm imperfeições associadas a defeitos e impurezas do substrato (RICHARDSON e WOOD, 1970). Estas estão presentes em populações relativamente pequenas, aproximadamente 10^8 defeitos/m² para filmes formados em substratos altamente puros e, em geral, não influenciam o crescimento global do filme. No entanto, as imperfeições são extremamente importantes como sítios de degradação local do metal, como por

exemplo, por pite ou ruptura dielétrica do filme; seus efeitos podem ser interpretados em termos do comportamento em anodização de alguns tipos de partículas de segunda fase.

Na anodização de alumínio puro à temperatura ambiente com elevada eficiência de corrente, o filme se desenvolve simultaneamente na interface filme/eletrólito pela migração de íons Al^{3+} para o exterior do filme, e na interface depósito/filme pela migração para o interior de O^{2-}/OH^- , sob um campo elétrico elevado. Sendo 40 % da espessura do filme associada à migração dos íons Al^{3+} , e o restante associada à migração de O^{2-}/OH^- .

II.1.2. Efeito de elementos de liga no crescimento de filmes anódicos de alumina

A influência de elementos de liga na anodização pode ser estudada de forma sistemática por meio de ligas binárias modelo, preparadas de forma convencional (fundição) ou por *magnetron sputtering*, pois os elementos de liga se encontram em solução sólida; isto é, a liga possui composição homogênea e desta forma, contém quantidade desprezível de segundas fases. Esses estudos revelam a importância de ambos os fatores termodinâmicos e as propriedades do óxido do elemento de liga no comportamento global da anodização (HABAZAKI *et al.*, 1997a).

Os elementos de liga podem ser classificados, quanto aos seus efeitos na anodização, em quatro grupos, Grupo 1, 2, 3 e 4, que serão descritos mais adiante (THOMPSON *et al.*, 1999). Os fatores termodinâmicos relevantes são as energias livre de Gibbs por equivalente, $\Delta G_0/n$, pela formação do óxido do elemento de liga e pela formação de Al_2O_3 , $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$. As propriedades principais do óxido são o seu comportamento como semicondutor ou isolante durante a anodização da liga, e a razão entre o volume de óxido por íon metálico e o volume do metal por átomo metálico (razão *Pilling-Bedworth*).

II.1.2.1. Grupo 1

Esse grupo é formado por elementos de liga para os quais $\Delta G_0/n$ é menor que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$ e que durante a anodização se comportam como isolantes e são oxidados juntamente com os átomos de alumínio desde o início da anodização (figura 4-a) (HABAZAKI *et al.*, 1997a). Exemplos de elementos deste grupo são lítio e magnésio. O filme anódico formado contém unidades do óxido do elemento de liga e de alumina. O cátion do elemento de liga é, geralmente, móvel no filme com uma velocidade diferente dos íons Al^{3+} . Devido a essas diferentes taxas de migração dos cátions, filmes de dupla camada são formados com a parte externa composta exclusivamente (descartando a presença insignificante de espécies oriundas de ânions do eletrólito) do óxido do cátion de migração mais rápida, e a camada interna composta de unidades do óxido do elemento de liga e alumina.

A figura 4 mostra diagramas esquemáticos da formação de filmes anódicos sobre ligas de alumínio. Nas figuras 4-a e 4-b, os elementos de liga migram respectivamente mais rapidamente e mais lentamente que os íons Al^{3+} . Desta forma, em 4-a, uma camada de óxido do elemento de liga, mostrada como uma faixa sólida, está presente na interface filme/eletrólito, enquanto que em 4b, as espécies de elementos de liga estão confinadas na parte interior do filme, indicadas pela hachura.

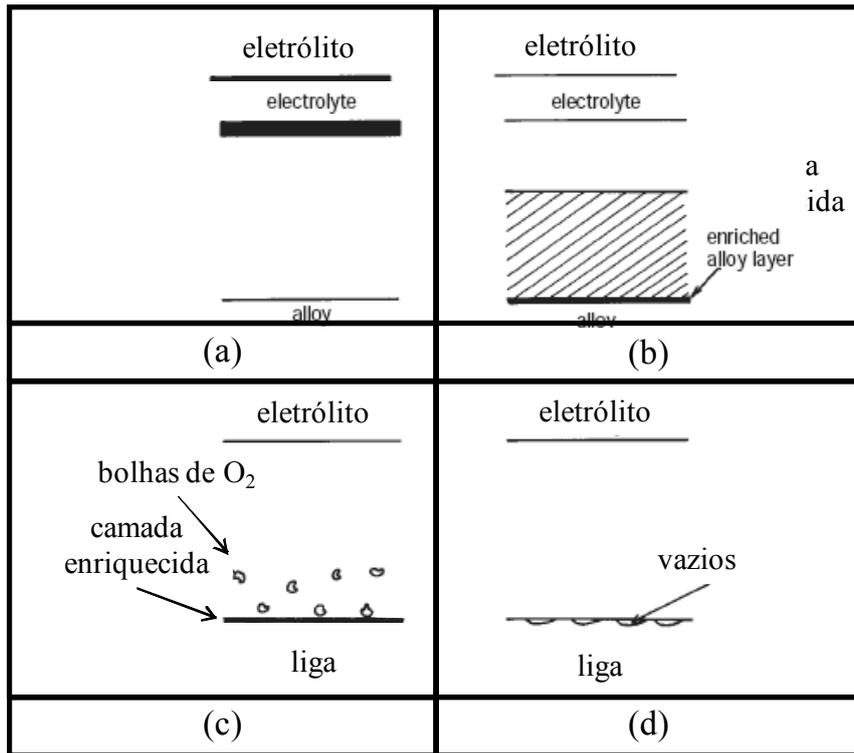


Figura 4: Diagramas esquemáticos mostrando a formação de filmes anódicos sobre ligas se alumínio quando (a) $\Delta G_0/n$ é menor que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$; (b) $\Delta G_0/n$ é similar, ou maior que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$; (c) $\Delta G_0/n$ é menor que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$ e quando ocorre a geração de oxigênio no interior do filme anódico; (d) ocorre formação de vazios na interface filme/liga devido a uma razão *Pilling-Bedworth* reduzida (THOMPSON *et al.*, 1999).

Ocasionalmente, os cátions do filme possuem taxas de migração similares e um filme monocamada é formado. As taxas de migração relativas dos cátions apresentam, geralmente, uma relação mútua com as energias de ligação metal-oxigênio. Também é possível que cátions imóveis possam ser incorporados ao filme anódico, se a energia de ligação metal-oxigênio for muito elevada quando comparada àquela do alumínio-oxigênio, como no caso do silício, por exemplo.

II.1.2.2. Grupo 2

Esse grupo é formado por elementos de liga para os quais $\Delta G_0/n$ é maior que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$ e que durante a anodização se comportam como isolantes. Esses elementos não são oxidados inicialmente junto com o alumínio (HABAZAKI *et al.*, 1997a). Exemplos de elementos deste grupo são molibdênio, titânio e tungstênio. Como

consequência da prévia oxidação dos átomos de alumínio, os elementos de liga ficam enriquecidos na interface filme/liga. O enriquecimento é confinado em uma camada de liga de 1 a 2 nm de espessura. A acumulação progressiva do elemento de liga cessa quando um nível crítico de enriquecimento é atingido. A partir daí, os átomos do elemento de liga e de alumínio são oxidados na interface filme/liga na presença de uma camada enriquecida aproximadamente constante. O crescimento subsequente do filme anódico se dá de forma análoga à discutida para o grupo 1. Desta forma, filmes barreira de dupla camada são observados (figura 4-b).

O nível crítico de enriquecimento da liga, no qual a oxidação do elemento de liga pode ocorrer, é expresso em termos do número de átomos do elemento de liga por unidade de área da interface filme/liga. Esta razão aumenta linearmente com a diferença entre $\Delta G_0/n$ e $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$ (HABAZAKI *et al.*, 1997a). Enriquecimentos relativamente pequenos são encontrados se esta diferença for pequena. Portanto, o período de formação apenas de alumina pode ser limitado ou mesmo não existente se a composição original da liga for igual ou exceder a composição crítica equivalente da camada de liga enriquecida. De forma oposta, grandes enriquecimentos podem ocorrer para elementos de liga com elevados valores de $\Delta G_0/n$. Por exemplo, o enriquecimento crítico para o cobre é equivalente a aproximadamente 40% at. Cu em uma camada de 2 nm. Sendo assim, o enriquecimento do cobre é esperado antes de sua oxidação para ligas de Al-Cu contendo teores significativos de cobre em solução sólida.

II.1.2.3. Grupo 3

Alguns elementos de liga que se comportam como semicondutores durante a anodização podem levar a geração de oxigênio (gás) no interior do filme anódico (figura 4-c) (SKELDON *et al.*, 1997a). Exemplos de elementos deste grupo são cromo, cobre e ferro. As ligas geralmente apresentam o comportamento anódico semelhante às ligas do grupo 2, no qual $\Delta G_0/n$ é maior que $(\Delta G_0/n)_{Al_2O_3}$. A influência da geração de oxigênio se torna maior à medida que o teor de elementos de liga aumenta. Assim, para ligas relativamente diluídas, o crescimento do filme anódico é pouco influenciado pela geração de oxigênio. Enquanto que para ligas mais concentradas, a geração de oxigênio é tão intensa que o filme anódico sofre mais danos mecânicos e a espessura do filme fica limitada a valores menores.

A geração de oxigênio ocorre no interior do filme anódico, próximo ou mesmo na interface filme/liga. A fonte de oxigênio são os íons O^{2-} do filme de alumina, que são provavelmente oxidados em regiões semicondutoras do óxido. O gás forma bolhas no interior do filme anódico amorfo, estas podem crescer e coalescer à medida que o filme cresce. No caso de ligas diluídas, o oxigênio gasoso pode ficar retido no interior do filme, em função das tensões serem insuficientes para causar ruptura. Tamanhos de bolha típicos estão na faixa de 10 a 100 nm. A formação das bolhas obstrui a migração iônica e o filme cresce com as interfaces filme/liga e filme/eletrolito relativamente irregulares e espessura não uniforme. A combinação entre essa irregularidade e tensões geradas pelo crescimento das bolhas pode eventualmente levar à ruptura mecânica do filme com liberação do oxigênio (THOMPSON *et al.*, 1999); a liga re-anodiza nas regiões descobertas e a morfologia irregular é desenvolvida com a continuação da anodização, sendo grande parte do filme constituída de fragmentos residuais do filme rompido que não suporta o campo elétrico.

II.1.2.4. Grupo 4

Elementos de liga que formam óxidos com razão *Pilling-Bedworth* inferior àquela para Al_2O_3/Al , podem levar à formação de pequenos vazios na interface filme/liga (figura 4-d) (HABAZAKI *et al.*, 1997a). Exemplos de elementos desse grupo são lítio e magnésio. Estes vazios, observáveis por microscopia eletrônica, são tipicamente de alguns nanômetros. Os vazios podem coalescer resultando no destacamento do filme anódico do substrato. O filme anódico destacado é geralmente encontrado em pedaços relativamente grandes, com tamanhos da ordem de até 100 μm ou mais.

A formação de vazios na interface liga/filme e o descolamento do filme anódico da liga (figura 5) têm sido observados tanto em ligas que apresentam enriquecimento quanto em ligas que não apresentam (HABAZAKI *et al.*, 1997a). A formação de vazios parece ocorrer em circunstâncias de volumes reduzidos de filme se desenvolvendo na interface liga/filme. No crescimento de alumina, a quantidade de filme formado na interface metal/filme, associada com a migração para dentro do filme de íons O^{2-} , é aproximadamente igual ao volume total de metal consumido pela oxidação.

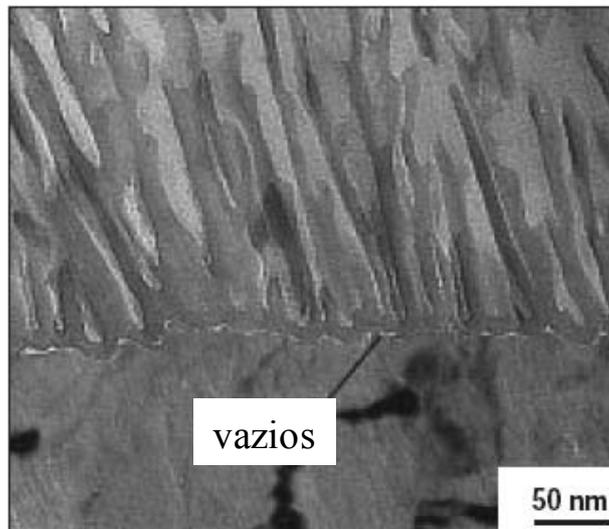


Figura 5: Imagem de MET de uma seção de um filme poroso de alumina (HABAZAKI *et al.*, 1997a).

II.1.3. Camadas Enriquecidas

Enriquecimentos semelhantes àqueles desenvolvidos pela anodização são observados após polimentos eletrolíticos, decapagens, tratamentos de conversão e corrosão de ligas de alumínio.

Segundo HABAZAKI *et al.* (1996a), existem fortes evidências que, pelo menos para algumas ligas, a camada enriquecida seja uma região heterogênea com os elementos de liga sendo concentrados em pequenos sítios, chamados de *clusters*. Os formatos, tamanhos e orientações dos *clusters* não são conhecidos precisamente, mas presume-se que os tamanhos sejam da ordem da espessura da camada, com *clusters* contendo de 100 a 1000 átomos no enriquecimento crítico na interface liga/filme. Entre esses *clusters*, o filme é, provavelmente, composto de alumina pura. As pequenas variações na composição do filme, associadas à heterogeneidade da camada enriquecida, diminuem com o aumento da distância da interface liga/filme, pois o processo de transporte iônico na estrutura amorfa do filme reduz, por mistura iônica, as diferenças de composição locais.

Quanto aos formatos e orientações dos *clusters*, estes podem ser relacionados com a orientação do grão da liga, como no caso de precipitados em ligas de alumínio. No entanto, também é possível que sob condições dinâmicas de crescimento do filme, a

camada enriquecida seja uma região de relativa desordem, contendo elevadas concentrações de vazios (HABAZAKI *et al.*, 1996a).

Os *clusters*, provavelmente, desempenham um papel importante na geração de oxigênio gasoso, que pode ocorrer em *clusters* de tamanho crítico ou após a oxidação dos mesmos e formação de regiões de óxidos semicondutores na interface liga/filme. Para algumas ligas, há evidências de que a geração de oxigênio esteja estritamente relacionada com a oxidação dos *clusters*, ocorrendo geração de oxigênio desprezível no período inicial de enriquecimento (HABAZAKI *et al.*, 1996b). Para ligas de Al-Au, a geração de gás ocorre nas partículas de ouro na camada enriquecida que é, subsequente, incorporado ao filme anódico (HABAZAKI *et al.*, 1997b). Sendo assim, a condição crítica para a geração de oxigênio é diferente para diferentes ligas.

II.2. Magnetron Sputtering

Essa técnica foi utilizada para a obtenção de ligas de soluções sólidas dos elementos em estudo, ou seja, sem a presença de segundas fases.

Sputtering é o mecanismo de ejeção de material de uma superfície (alvo) pelo seu bombardeamento com partículas com alta energia. O material ejetado se deposita sobre o substrato e seu suporte, colocados em oposição à superfície bombardeada. Esta técnica apresenta uma série de vantagens sobre a evaporação (SANCHES, 2003):

- Permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grande diâmetro;
- Controle preciso da espessura pelo controle dos parâmetros de processo;
- Controle das propriedades dos filmes como estrutura de grão;
- Cobertura de desníveis;
- Limpeza da superfície da amostra por *Sputtering* antes da deposição sem exposição ao ambiente;
- Deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos;
- Deposição de ligas por co-deposição;
- Não produz raios-X.

As desvantagens são:

- Alto custo do equipamento;
- A taxa de deposição de alguns materiais pode ser bastante baixa;
- Alguns materiais degradam pelo bombardeamento de alta energia;

As partículas de alta energia que bombardeiam o alvo, normalmente íons de argônio (plasma), são geradas pela aplicação de um campo elétrico DC (com tensão em torno de 1,5 kV) entre dois eletrodos (o alvo negativo, catodo, e o suporte da amostra positivo, anodo) dispostos em oposição dentro de uma câmara. O argônio é colocado na câmara com pressão inicial de aproximadamente 1 torr. O espaçamento entre os eletrodos é da ordem de 15 cm. (SANCHES, 2003).

A ionização dos átomos de argônio no plasma se processa pelas colisões com elétrons. Para se aumentar a eficiência desta ionização, pode-se confinar o plasma próximo à superfície do alvo por meio de um campo magnético. Desta forma, a probabilidade de ionização é aumentada e a densidade do plasma na região adjacente ao alvo é aumentada de mais de uma ordem de grandeza. Neste caso, a técnica é denominada *Magnetron Sputtering*. Existem diversas vantagens em confinar o plasma: (1) aumento das taxas de deposição; (2) redução de *sputtering* do substrato e das paredes da câmara; (3) redução do aquecimento do substrato durante a deposição; e (4) redução da pressão de trabalho do gás (ROHDE e MÜNZ, 1991).

II.3. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS)

Noções sobre RBS serão apresentadas a seguir porque esta é a principal técnica de análise empregada nesta tese.

O método de análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) faz parte de um conjunto maior de métodos nucleares-espectroscópicos denominados de análise de materiais por feixes iônicos (*IBA - Ion Beam Analysis*). Com esses métodos podemos determinar a composição ou perfil elementar em profundidade de um material ou filme fino (da ordem de algumas centenas de nanômetros). Estes métodos normalmente utilizam feixes monoenergéticos de H^+ , He^+ ou He^{++} que incidem sobre a amostra com energias de alguns MeV e correntes da ordem de nA. A energia dos íons de alguns MeV limita a profundidade analisada em alguns μm , sendo então estas

técnicas aplicada para análise de filmes finos. A técnica de RBS pode identificar e quantificar todos os elementos da tabela periódica exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de porcentagem a ppm (DAMIANI E TATSCH, 2000).

Basicamente o método consiste em medir a energia de partículas de um feixe monoenergético que sofreram colisões com os átomos do alvo que queremos analisar e que foram retroespalhadas (*Backscattered*). Durante a colisão os íons incidentes perderão energia por colisões com os átomos do material, a taxa de redução de energia da partícula retroespalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Isto permite identificar a massa dos átomos do alvo e, portanto o elemento químico correspondente (PERRIÈRE, 1987). Um diagrama esquemático do processo de colisão entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2 é mostrado na figura 6 (CHU, 1978).

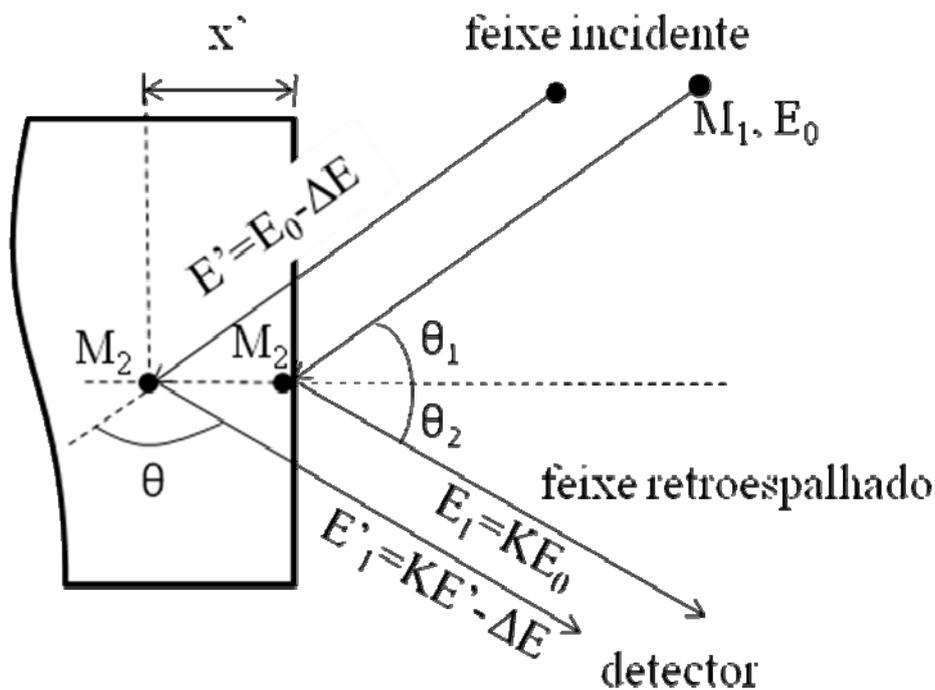


Figura 6: Diagrama esquemático do processo de colisão frontal entre um feixe de íons de massa M_1 e energia E_0 com átomos de massa M_2 (CHU, 1978).

A distância relativa à superfície onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula durante seu trajeto dentro da amostra. Quando um íon se move dentro da matéria, ele perde energia por colisões com os elétrons do material, portanto a perda de energia no percurso é diretamente proporcional à distância

percorrida no interior da amostra. Desta maneira é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas retroespalhadas, sendo que as partículas que foram retroespalhadas na superfície possuem maior energia que as retroespalhadas no interior do filme (DAMIANI E TATSCH, 2000).

A energia da partícula retroespalhada então depende:

- Da energia do feixe incidente;
- Da razão das massas da partícula incidente e alvo (que vamos chamar posteriormente de fator cinemático)
- Do local onde ocorreu a colisão (superfície - maior energia, interior do filme - menor energia).

A figura 7 ilustra de forma bastante simplificada a interpretação de três diferentes espectros de RBS. Na figura 7-a está esquematizado um espectro de RBS para uma bicamada de material A/B sobre um substrato S. Nesta situação, na técnica de RBS, é sempre conveniente que a massa dos átomos componentes do substrato S seja significativamente inferior à massa dos átomos dos elementos A e B. O sinal correspondente ao elemento A surge para a energia $K_A E_0$, porém os sinais correspondentes aos elementos B são desviados para energias menores, em relação ao valor de $K_B E_0$. Este fato deve-se à energia perdida na camada superficial A. O sinal correspondente ao substrato S se apresenta ainda mais desviado, em relação ao valor de $K_S E_0$, pois agora as partículas incidentes retroespalhadas pelo elemento S perdem energia ao atravessar as camadas A e B (TAVARES, 1997).

De modo a ilustrar estes pontos discutidos no parágrafo anterior, na figura 7-b está representado o espectro de uma amostra sem a camada B, onde o sinal de A permanece inalterado, já que o espectro da camada superficial não é influenciado pelas camadas subseqüentes (ausentes). Adicionalmente, o sinal de S aparece menos desviado em relação a $K_S E_0$, pois agora as partículas incidentes retroespalhadas pelo substrato perdem energia apenas ao atravessar o material A (TAVARES, 1997).

No caso de uma amostra de onde é retirada a camada A mostrada na figura 7-c, o sinal de B já aparece em $K_B E_0$ porque B se encontra na superfície. Em primeira aproximação, os sinais de B e S estão desviados para energias superiores (em relação ao espectro mostrado na figura 7-a de um valor aproximadamente igual à largura do sinal do absorvedor A) (TAVARES, 1997).

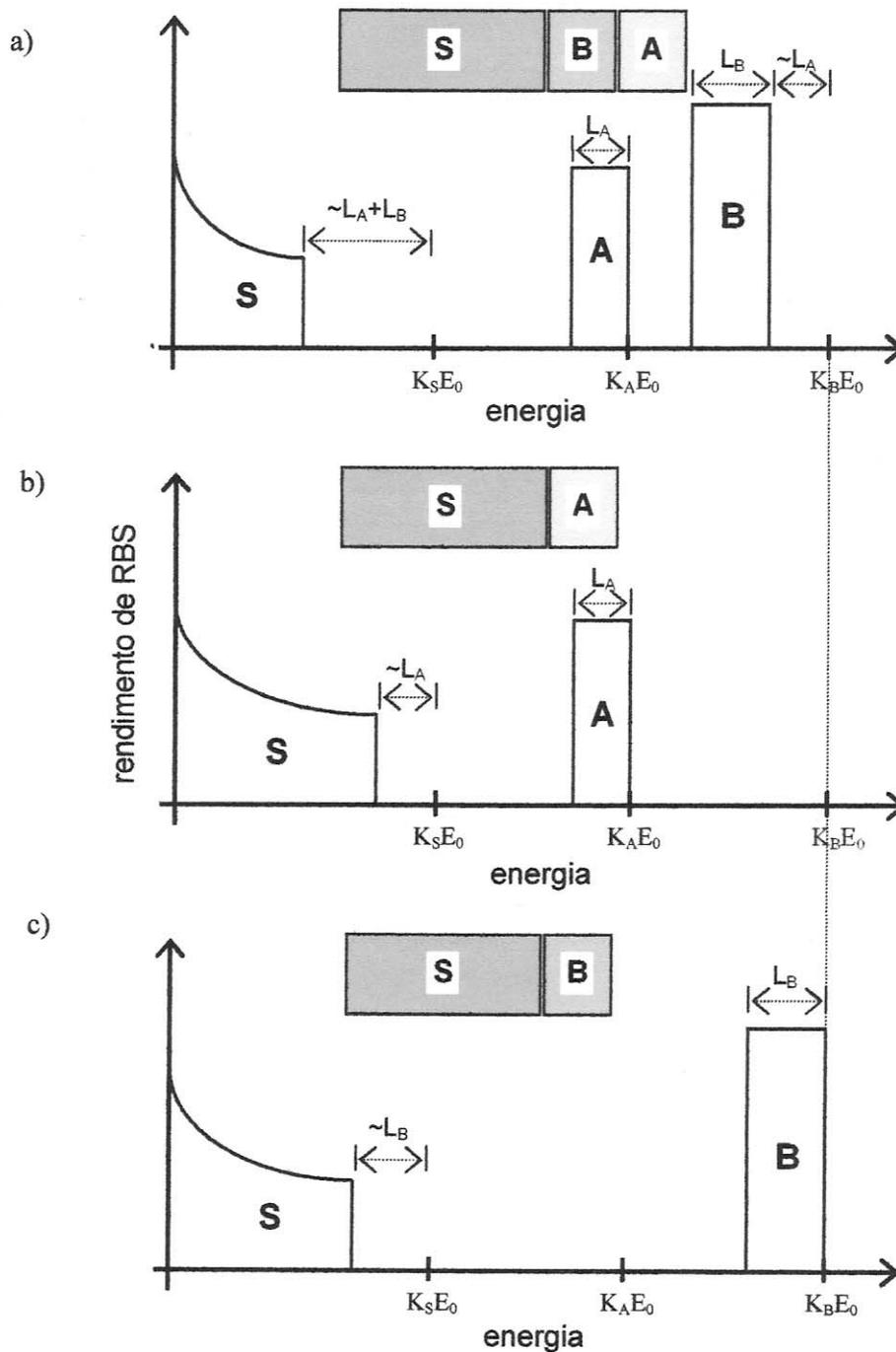


Figura 7: a) Representação esquemática de um espectro de RBS de uma bicamada de material A/B sobre um substrato S. O elemento B é o mais pesado, o A possui massa intermediária e S é o elemento mais leve; b) esquema de um espectro de RBS associado à amostra sem a camada intermediária B; c) esquema do espectro de RBS da amostra sem a camada superficial A. L_A e L_B são as larguras dos sinais do absorvedor A e B, respectivamente (TAVARES, 1997).

III. Materiais e Métodos

Substratos de alumínio de alta pureza (99,99% Al – 8 ppm Fe – 8 ppm Si - 50 ppm Cu), medindo 4 x 1,5 cm, foram polidos eletroliticamente a 20 V durante 180 s em solução de etanol / ácido perclórico, 80 / 20 em volume, a aproximadamente 4 °C. Em seguida foram anodizados a 5 mA.cm⁻² até cerca de 150 V em solução 0,1 mol/L de amônio pentaborato (APB) à temperatura ambiente; formando um filme do tipo barreira de aproximadamente 180 nm de espessura. O motivo da anodização do substrato, antes da deposição das ligas foi criar uma referência para a posterior observação em MET. Pois sem esse filme anódico seria impossível distinguir o filme depositado do substrato. Além disso, a utilização dessa referência possibilita a análise quantitativa do consumo de material na anodização e possibilita também uma melhor calibração dos dados obtidos por RBS.

As ligas foram depositadas por Magnetron Sputtering em um Magnetron Sputtering da ATOM TECH®, utilizando alvos de 99,99% de pureza adquiridos da Goodfellow®. Primeiro, a câmara foi evacuada até aproximadamente 5x10⁻⁷ mbar, em seguida, a deposição foi realizada a 5,2x10⁻³ mbar com fluxo constante de argônio. Durante a deposição, o disco (Figura 8) no qual os substratos estavam distribuídos foi rotacionado a velocidade constante, de modo a obter-se um depósito de composição e espessura uniformes.

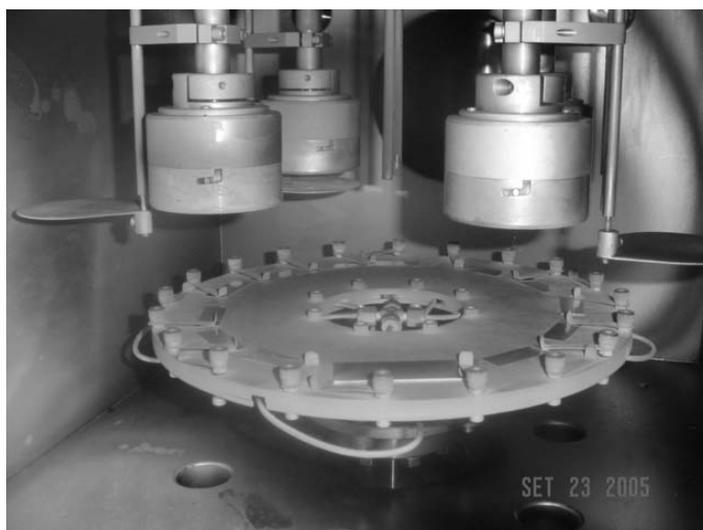


Figura 8: Disposição dos substratos na câmara de *sputtering*.

As composições das ligas foram determinadas por difração de raios-x realizada em lâminas de vidro colocadas juntamente com os substratos para a deposição. Além disso, as composições foram confirmadas por RBS.

As composições das ligas estudadas podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição das composições das ligas depositadas.

Liga	Composição
1	100%Al
2	Al-1at.%Mg
3	Al-27at.%Mg
4	Al-32at.%Mg
5	Al-26at.%Mg-1at.%W
6	Al-31at.%Mg-7at.%Cu

A escolha das ligas visou estudar a interação de um elemento com maior mobilidade que o alumínio (Mg) durante a anodização e dois elementos susceptíveis ao enriquecimento (Cu e W). O estudo se inicia por um filme de Al puro para fins de ajuste das técnicas de análise a serem utilizadas. Posteriormente três ligas de Al-Mg com diferentes composições foram estudadas para avaliar o efeito do aumento do teor de Mg na formação do filme anódico. A quinta (Al-Mg-W) e a sexta (Al-Mg-Cu) ligas visam avaliar o efeito de elementos susceptíveis ao enriquecimento na migração do Mg para a superfície do filme anódico através da comparação com as ligas 3 e 4, por possuírem teores de magnésio semelhantes.

Cada amostra foi cortada em duas partes. Uma das partes foi guardada como referência. A outra teve as bordas e a área não depositada recoberta por duas camadas de verniz, definindo uma área de trabalho de aproximadamente $2,5 \text{ cm}^2$. A anodização foi realizada em célula de dois eletrodos em modo galvanostático com densidade de corrente de 5 mA.cm^{-2} à temperatura ambiente, a resposta em voltagem foi gravada durante a anodização. Os eletrólitos estudados foram $0,1 \text{ mol/L APB}$ e $0,1 \text{ mol/L NaOH}$. O catodo utilizado foi um cilindro de alumínio de alta pureza. Após a anodização, as amostras foram imediatamente rinsadas com etanol e posteriormente com água deionizada e secas com fluxo de ar frio. Todas as amostras foram armazenadas em dessecador.

Parte das amostras anodizadas e não anodizadas foi embutida em resina para o preparo de seções transversais por ultramicrotomia para o microscópio eletrônico de transmissão (MET) JEOL FX 2000 II®. O equipamento utilizado foi um

ultramicrotomo Leika Ultracut® e uma navalha de diamante Diatome®. As seções possuíam 15 nm de espessura e foram recolhidas em grades de cobre e armazenadas em dessecador. A energia para a aceleração dos elétrons no MET foi de 120 kV.

As amostras nas quais ocorreu mudança significativa no aspecto visual foram observadas em microscópio ótico ZEISS® e/ou Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para posterior comparação com as imagens de MET.

Amostras anodizadas e não anodizadas com 0,5 x 0,5 cm foram analisadas por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) utilizando íons He⁺ com 2.0 MeV fornecidos pelo acelerador Van der Graaff da Universidade de Paris.

A simulação numérica dos espectros de RBS foi realizada utilizando o programa RUMP®, no qual, a partir dos dados dimensionais das imagens de MET e da composição química obtida no MEV, utiliza-se uma metodologia heurística para ajuste dos espectros simulados aos espectros experimentais.

IV. Resultados e Discussão

IV.1. Al puro

A resposta Voltagem x Tempo obtida durante a anodização do filme de alumínio puro em 0,1 mol/L APB até 150 V é mostrado na figura 9.

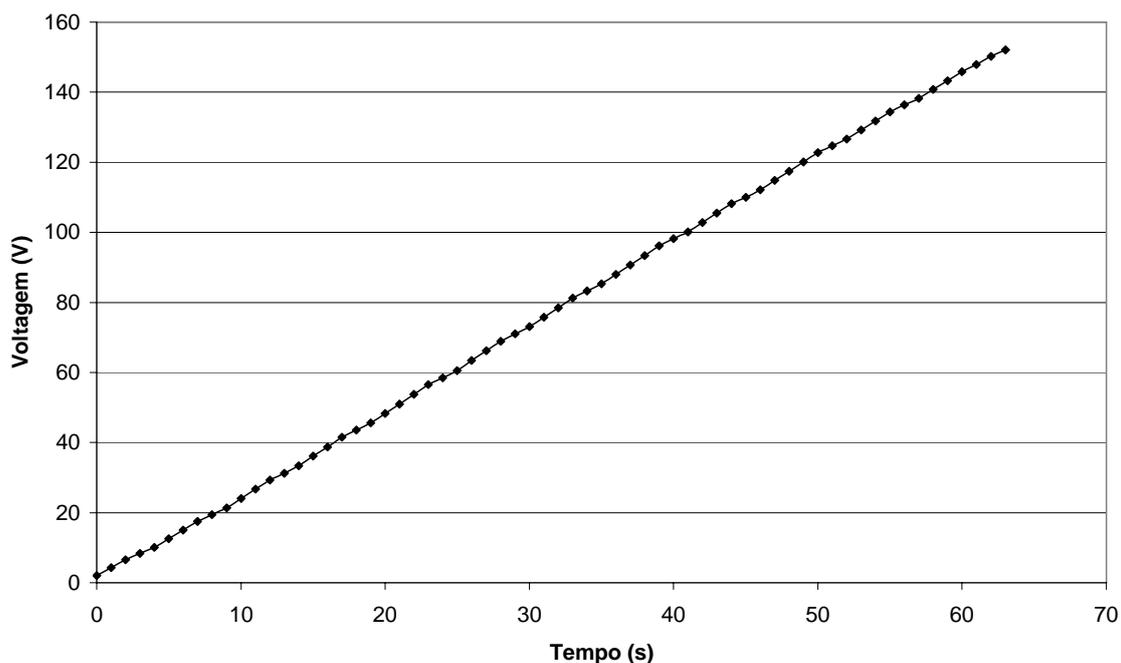


Figura 9: Resposta Voltagem x Tempo obtida durante a anodização de alumínio puro em 0,1 mol/L APB até 150 V.

A figura 9 mostra, como era esperada, uma resposta linear, com inclinação de $2,4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, semelhante à resposta de alumínio puro produzido por fundição, anodizado nas mesmas condições, cuja inclinação é de aproximadamente $2,3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Sendo assim, esta possível diferença de cerca de 4%, pode estar associada a um erro de calibração do equipamento de aquisição de dados, sendo esta desprezível. Pode ser observado que a voltagem no tempo zero é de aproximadamente 2 V. Essa voltagem inicial está relacionada à uma camada de alumina de aproximadamente 2 nm formada naturalmente.

A figura 10 mostra imagens de MET de seções preparadas por ultramicrotomia de amostras não anodizadas e anodizadas. Comparando as duas imagens, pode-se observar que a espessura total resultante (filme anódico + depósito) é maior ao final do processo de anodização, coerente com a literatura (THOMPSON *et al.*, 1999).

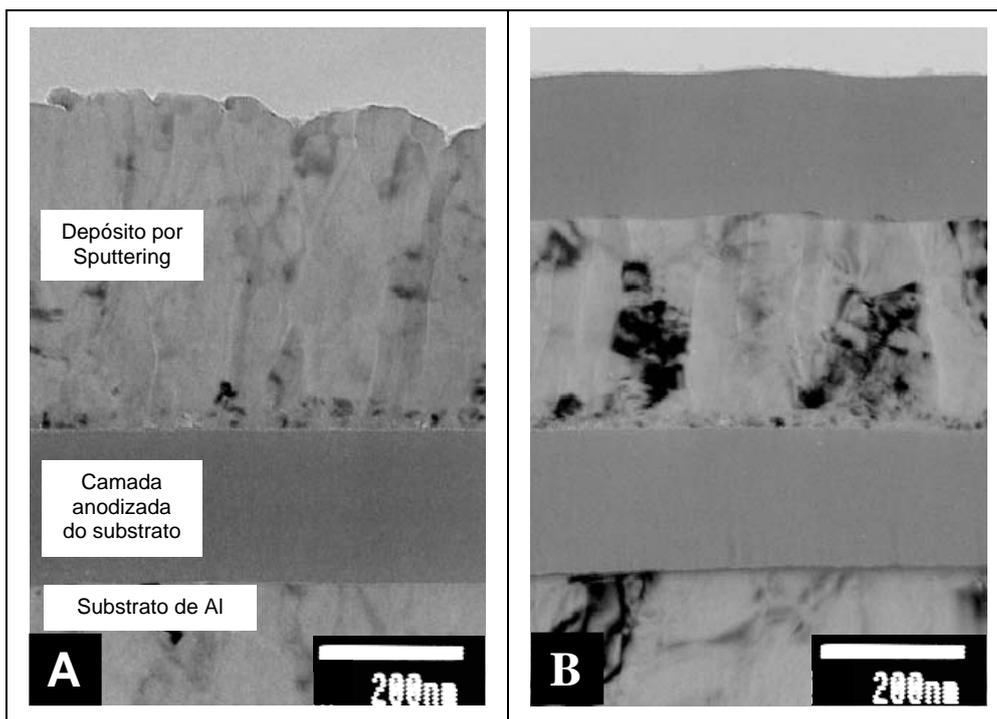


Figura 10: Imagens de MET do filme de Al puro depositado por sputtering (A) não anodizado e (B) anodizado até 150 V em 0,1 mol/L APB.

Os espectros de RBS das amostras não anodizada e anodizada, figura 11, mostram os campos esperados para camadas de Al puro de composição uniforme. A simulação dos espectros foi validada pelas imagens de MET, fornecendo uma espessura de filme depositado de aproximadamente 500 nm e espessura de filme anódico de aproximadamente 180 nm. Este fato já era esperado, pois, sabendo que a taxa de formação de alumina é de $1,2 \text{ nm.V}^{-1}$ e que a anodização foi interrompida a aproximadamente 150 V, temos que o filme de alumina esperado era de 180 nm.

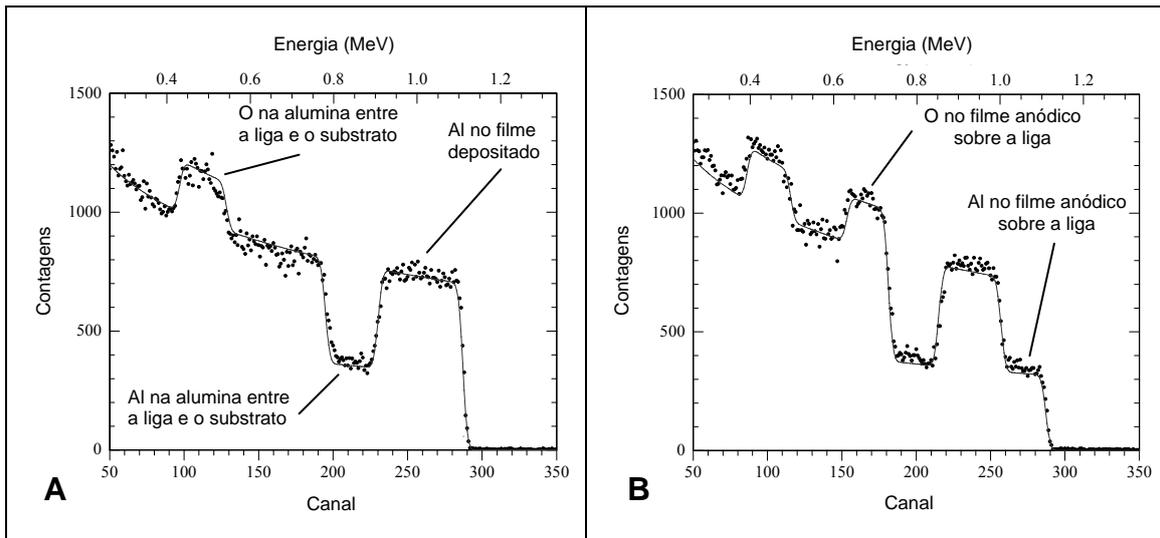


Figura 11: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) para Al puro (A) antes da anodização e (B) após a anodização até 150 V em 0,1 mol/L APB.

Os resultados obtidos para o filme de Al puro estão coerentes com a literatura (THOMPSON *et al.*, 1999). A razão da utilização de um filme de Al puro se deve apenas à verificação das técnicas utilizadas, além de servir como um padrão para observações dos efeitos das presenças de outros elementos no alumínio.

IV.2. Al-1at.%Mg

Na figura 12 está mostrado o comportamento da voltagem em relação ao tempo durante a anodização de 3 amostras da liga Al-1at.%Mg em 0,1 mol/L APB.

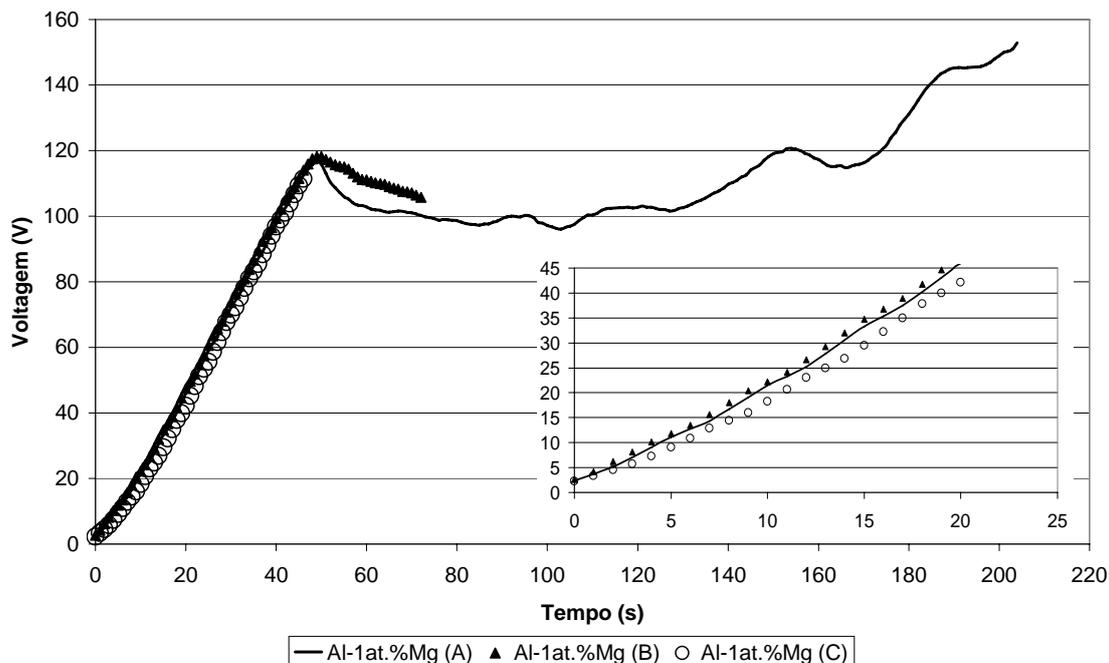


Figura 12: Comportamento da voltagem em relação ao tempo durante a anodização da liga Al-1at.%Mg em 0,1 mol/L APB.

O comportamento inicial da liga é bastante semelhante ao alumínio puro, sendo linear até aproximadamente 50 s (118 V), com inclinação de $2,45 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Após 50 s de anodização, ocorre o primeiro “break-down” no filme; e a partir de então se inicia um processo de competição entre a delaminação e o crescimento do filme anódico. No entanto, como sugere o comportamento da amostra Al-1at.%Mg (A), a taxa de crescimento do filme para a densidade de corrente utilizada ($5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) é maior que a taxa de delaminação.

Uma possível explicação para a delaminação do filme deve-se ao óxido de magnésio não ser estável na solução de 0,1 mol/L APB (pH 8,3), fato esse que pode ser observado no diagrama de Pourbaix para o magnésio na figura 13. Segundo esse diagrama a região de estabilidade para o óxido de magnésio se inicia para pHs acima de aproximadamente 11. Além disso, o pH interfacial deve ser ainda mais baixo, pois em

paralelo com a oxidação da liga pode estar ocorrendo também a oxidação da água. Uma sugestão para trabalhos futuros é que essas anodizações sejam acompanhadas por medidas de pH local (DÍAZ *et al.*, 2002, SILVA *et al.*, 2005, NOBIAL *et al.*, 2007) a fim de obter-se dados cinéticos associados ao processo de enriquecimento.

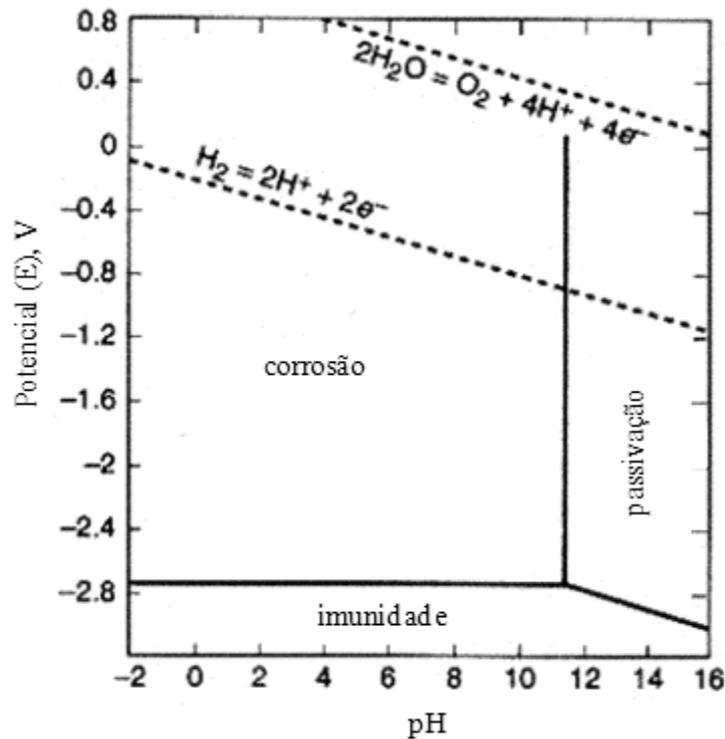


Figura 13: Diagrama de Pourbaix (Potencial-pH) para o magnésio em água a 25°C (ASM METALS HANDBOOK VOLUME 13A, 2003).

Observa-se que após o primeiro “break-down”, o comportamento das amostras Al-1at.%Mg (A) e (B) se diferencia um pouco. Esta diferença pode ser explicada pelo fato do processo de delaminação não ocorrer de forma uniforme na superfície das amostras, como pode ser observado nas imagens de elétrons secundários e retroespalhados da amostra Al-at.1%Mg (A) nas figuras 14 e 15, respectivamente. As imagens foram obtidas por MEV com aumento de 100 vezes.

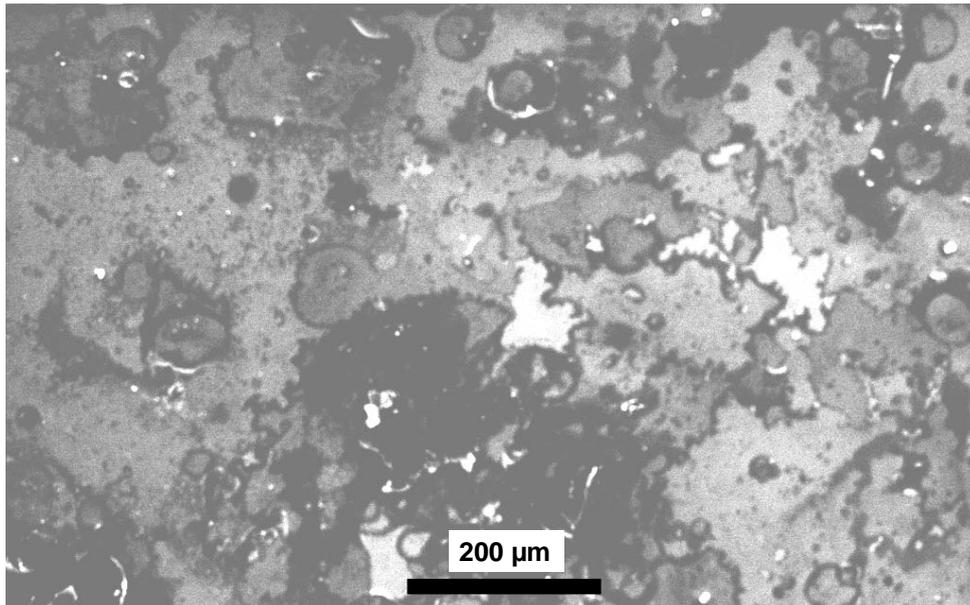


Figura 14: Imagem de MEV obtida através de elétrons secundários da amostra Al-1at.% Mg (A).

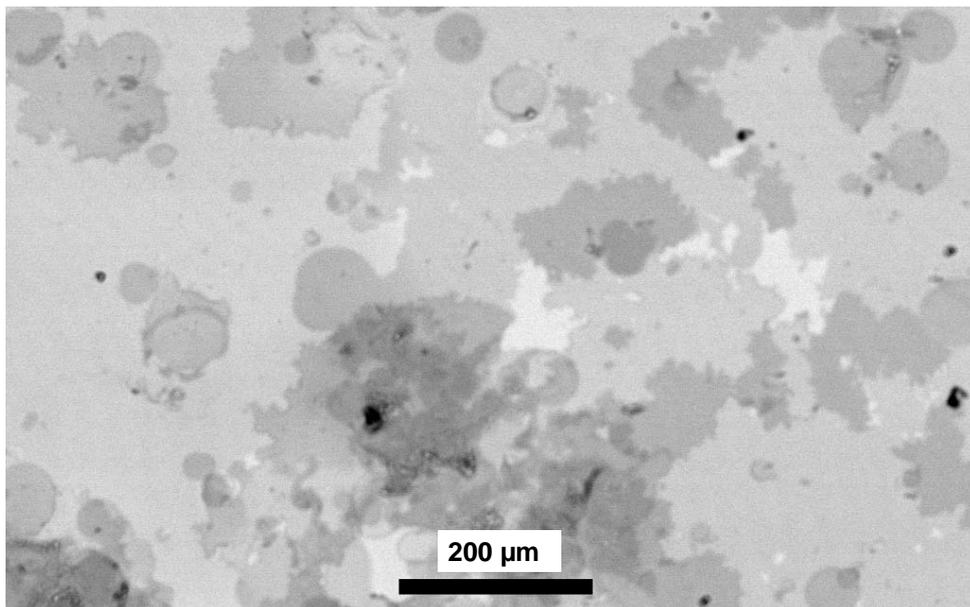


Figura 15: Imagem de MEV obtida através de elétrons retroespalhados da amostra Al-1at.%Mg (A).

As figuras 14 e 15 mostram a mesma região da amostra. A opção de exibir as duas imagens da mesma região se deve ao fato de que a imagem obtida através de elétrons secundários fornece maior contraste topográfico da superfície, ao passo que a imagem de elétrons retroespalhados fornece maior contraste de composição (número atômico) da superfície. Na figura 14 observa-se que a superfície da amostra Al-1at.%Mg (A) é bastante irregular, devido ao constante destacamento do filme anódico formado.

As imagens de MET das amostras podem ser observadas na figura 16. Observa-se que no início da anodização a superfície do filme anódico e a interface filme anódico/depósito são bastante irregulares (A), no entanto, com o avanço da anodização ocorre uma suavização dessas irregularidades (B). Nota-se que ao final da anodização, houve grande consumo de material até que a voltagem desejada fosse alcançada (C).

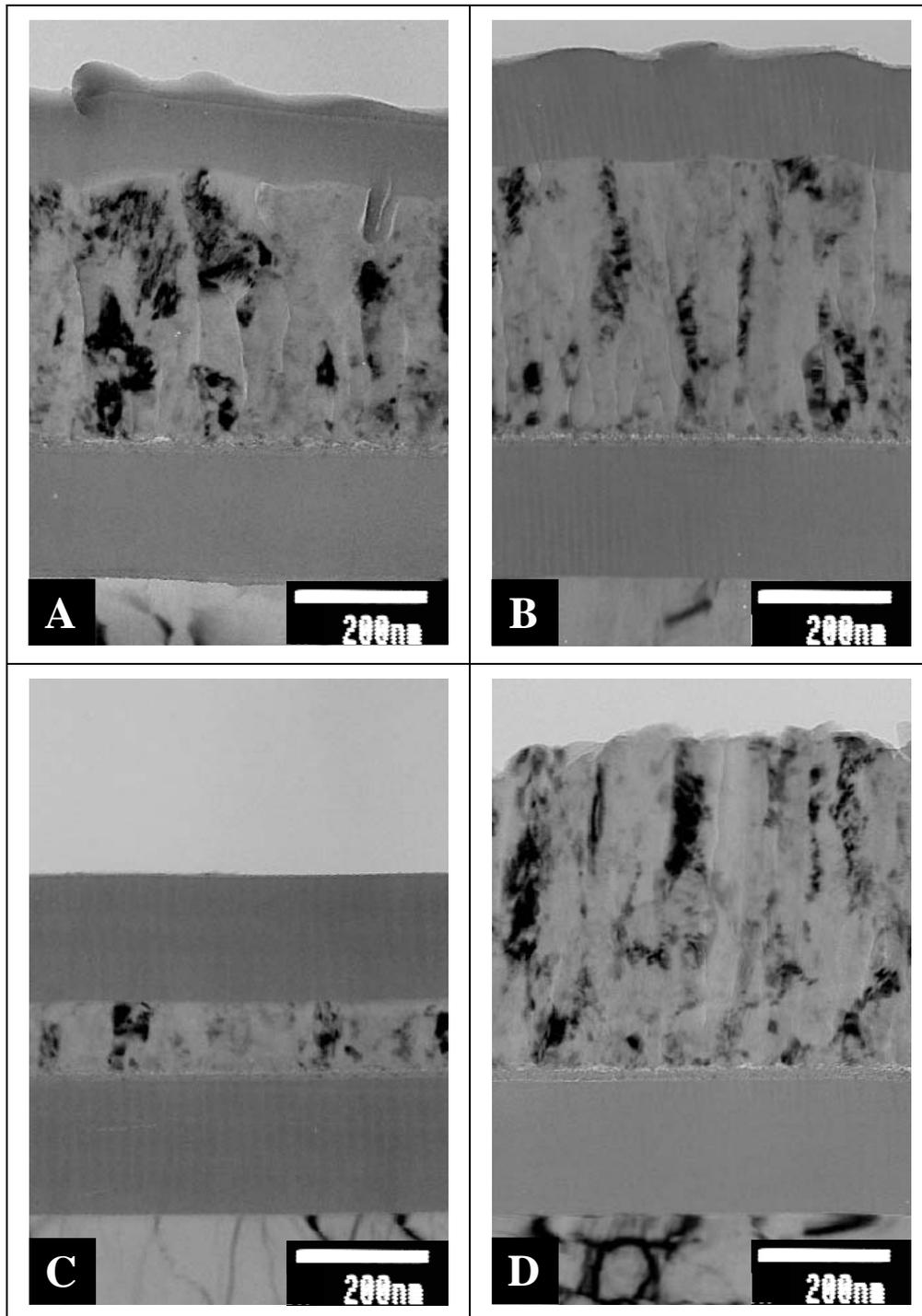


Figura 16: Imagens de MET de amostras da liga Al-1at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 115V, (B) após o primeiro “break-down”, (C) 150 V e (D) não anodizada.

Segundo LIU *et al.* (2002 e 2006), o filme anódico formado em ligas com baixo Mg possui aderência baixa, no entanto, nas amostras investigadas, pela observação da interface filme anódico/depósito não se encontra justificativa morfológica para isso. Sugerimos para um trabalho complementar medidas de aderência durante ensaios de corrosão.

IV.3. Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg

O aumento da voltagem em função do tempo de anodização das ligas Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg em 0,1 mol/L APB e 0,1 mol/L NaOH pode ser observado nas figuras 17 e 18, respectivamente.

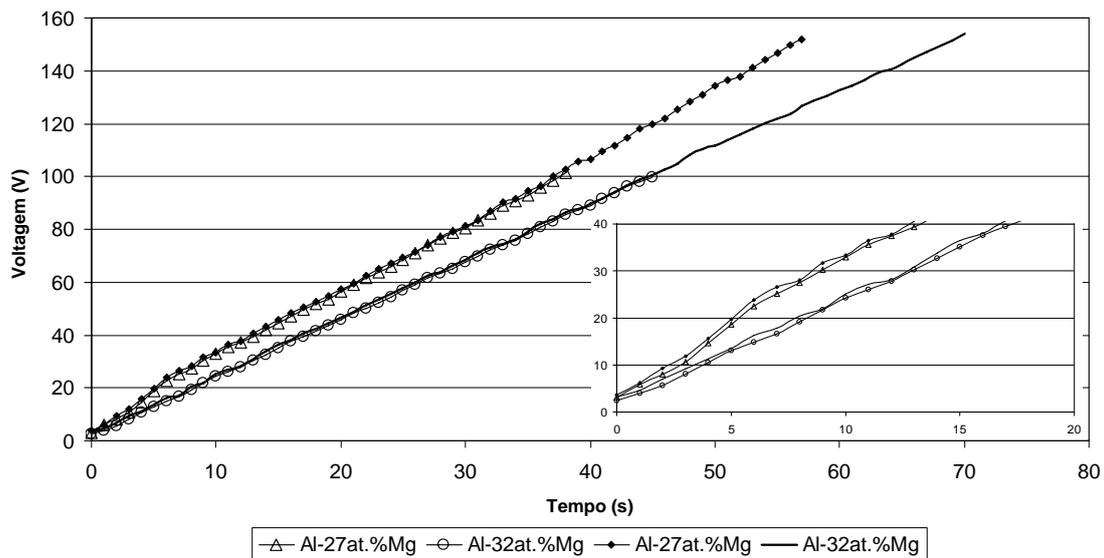


Figura 17: Voltagem x Tempo para amostras das ligas Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L APB. Amostras em duplicata.

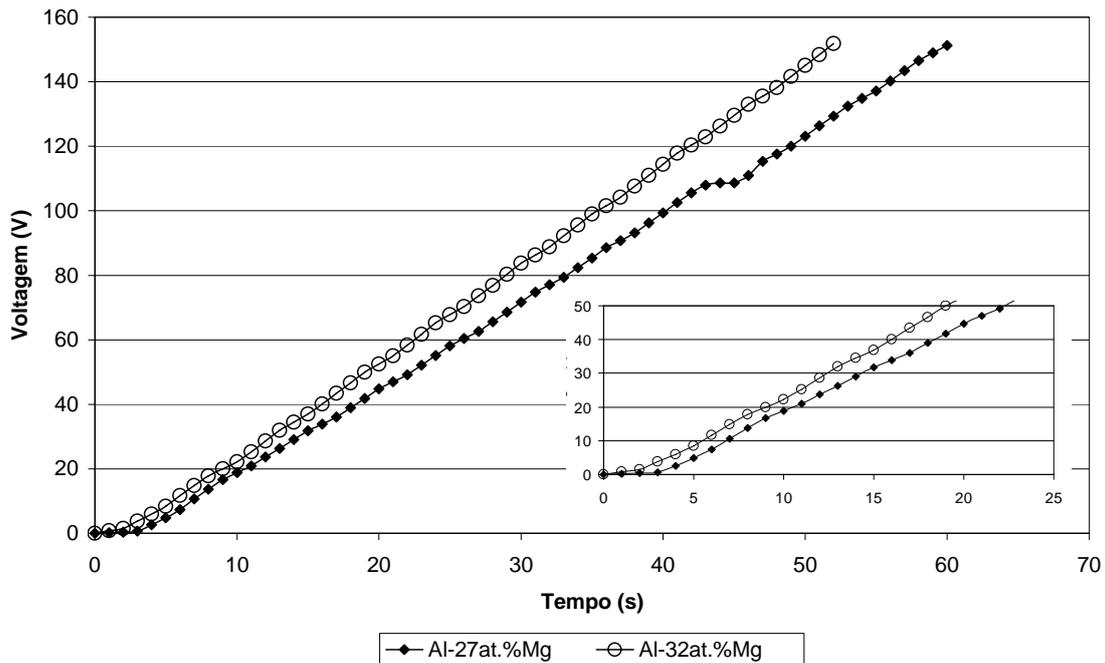


Figura 18: Voltagem x Tempo para amostras das ligas Al-27at.%Mg e Al-32at.%Mg anodizadas em 0,1 mol/L NaOH.

O comportamento da voltagem durante a anodização em APB foi linear, com inclinações de $2,56 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para Al-27at.%Mg e $2,12 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para Al-32at.%Mg.

Em particular, a resposta da voltagem durante a anodização em NaOH foi caracterizada por duas regiões distintas. Inicialmente, a voltagem aumentou até 2,5 V após 4 s para Al-27at.%Mg e até 1,5 V depois de 2 s para Al-32at.%Mg. Posteriormente, as voltagens de formação aumentaram linearmente com o tempo a uma taxa de $2,62 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para Al-27at.%Mg e $3,01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ para Al-32at.%Mg. A primeira região das curvas está relacionada com a formação de uma camada protetora de $\text{MgO}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ que evita a perda de alumínio para a solução, e subsequente permite o crescimento do filme anódico sob esta camada rica em magnésio. Nota-se que o tempo para o início da região linear de formação de filme é menor para a liga com maior teor de magnésio, o que é coerente, considerando que quanto maior o teor de magnésio, mais rápida será a formação do filme protetor rico em magnésio.

A Figura 19 mostra as imagens de MET das amostras anodizadas em 0,1 mol/L APB e 0,1 mol/L NaOH.

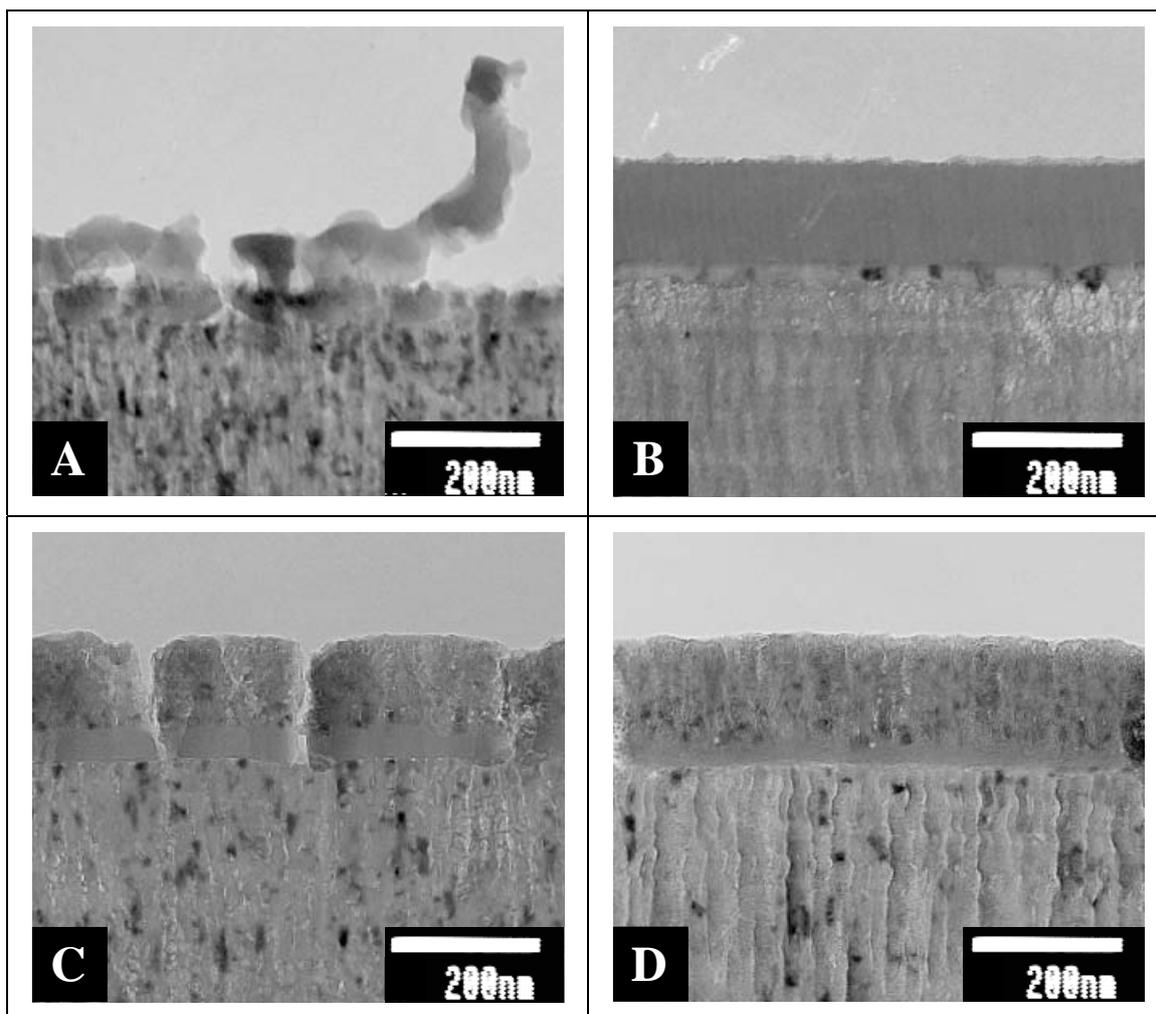


Figura 19: Imagens de MET das ligas Al-27at.%Mg anodizada até (A) 100 V em 0,1 mol/L APB e (C) 150 V em 0,1 mol/L NaOH, e Al-32at.%Mg anodizada até (B) 100 V em 0,1 mol/L APB e (D) 150 V em 0,1 mol/L NaOH.

Como pode ser observado na Figura 19, a anodização em APB e NaOH formou filmes anódicos com duas camadas bem distintas, sendo a camada externa associada a um filme com maior concentração de alumínio para o caso da anodização em APB, e maior concentração de magnésio para a anodização em NaOH. Em especial para a anodização em APB, a aderência entre as duas camadas foi muito baixa, tornando a observação dos filmes anodizados até 150 V impossível, pois durante o seccionamento das amostras o filme externo se desprendia, e o que se observava no MET era apenas a camada mais interna do filme anódico.

Na figura 19-C observa-se a presença de trincas no filme anódico, essas trincas são formadas durante o processo de seccionamento e não tem nenhuma relação com o

processo de anodização, sendo inerente à técnica utilizada para a preparação das amostras para observação em MET.

A diferenciação entre as camadas de óxido na figura 19 só foi possível devido ao ataque da água no processo de seccionamento por ultramicrotomia, sem essa “revelação” do óxido, não seria possível observar a diferença entre os óxidos.

Os espectros de RBS da figura 20 mostram que para as amostras anodizadas em APB, ocorreu uma queda na concentração de magnésio no filme externo, ao passo que para as amostras anodizadas em NaOH, ocorreu um pico de magnésio na região mais externa do filme anódico. Esse pico está relacionado com a formação da camada de MgO/Mg(OH)_2 , estável na solução de 0,1 mol/L NaOH.

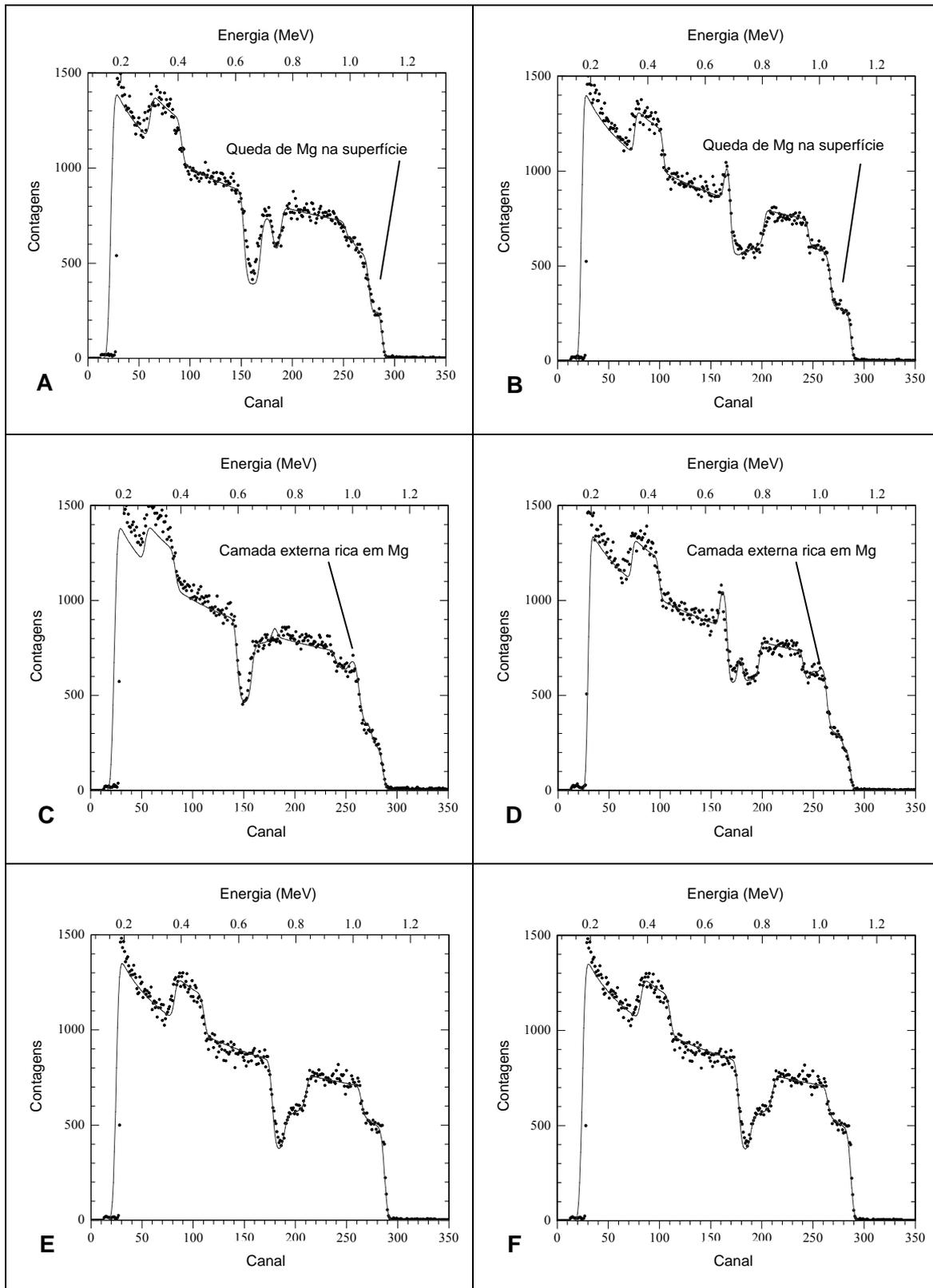


Figura 20: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) para Al-27at.%Mg anodizada até (A) 100 V em 0,1 mol/L APB, (C) 150 V em 0,1 mol/L NaOH e (E) não anodizada, e Al-32at.%Mg anodizada até (B) 100 V em 0,1 mol/L APB, (D) 150 V em 0,1 mol/L NaOH e (F) não anodizada.

IV.4. Al-26at.%Mg-1at.%W

As respostas em voltagem durante a anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W em 0,1 mol/L APB estão mostradas na figura 21.

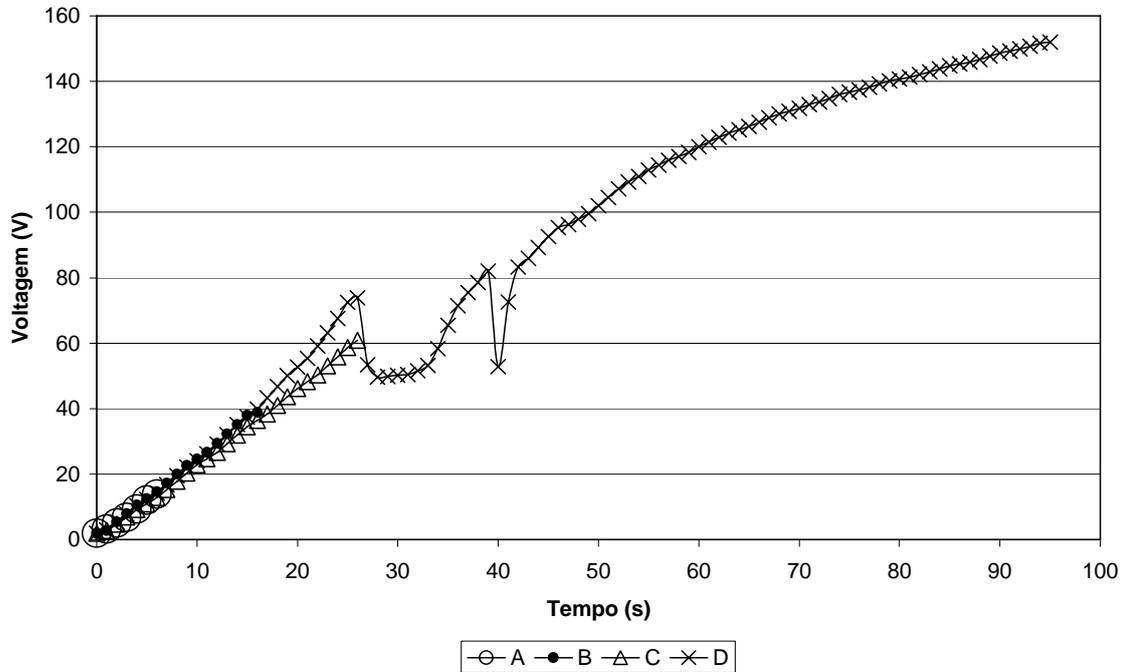


Figura 21: Resposta Voltagem x Tempo obtida durante a anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W em 0,1 mol/L APB até 150 V, quatro amostras.

Durante a anodização em APB a liga apresentou um comportamento linear até aproximadamente 25 s, com taxa de formação de filme de $2,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Entre 25 e 45 s ocorreram duas quedas de voltagem, comportamento esse associado à delaminação do filme anódico, oriunda da oxidação do tungstênio enriquecido, como pode ser observado nas imagens de MET da figura 22 e na imagem de microscópio óptico da figura 23.

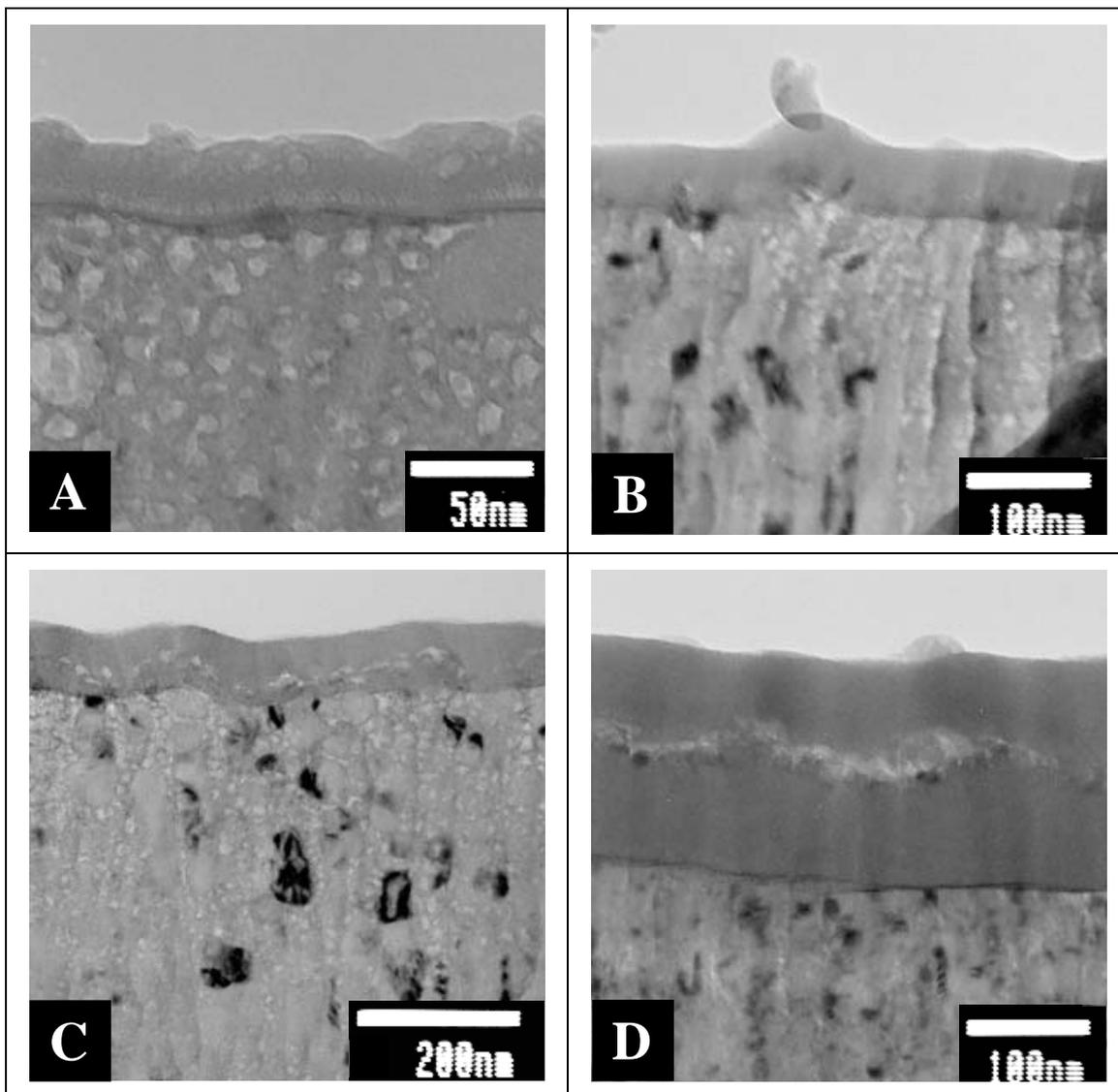


Figura 22: Imagens de MET de amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 15V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 150 V.

As imagens das seções ultramicrotomadas das amostras anodizadas em 0,1 mol/L APB podem ser observadas na figura 22. No início da anodização (figura 22-A), observa-se a presença de uma camada escura na interface filme anódico/depósito. Esta é a camada enriquecida de tungstênio que, após atingida uma concentração crítica, se oxida, sendo incorporada ao filme anódico. Como pode ser visto na figura 22-C, a oxidação do tungstênio gerou oxigênio, sendo este responsável pela presença de vazios no interior do filme anódico. Ao final da anodização (figura 22-D), observa-se que o processo de enriquecimento continuou, pois novamente se observa uma camada escura na interface com o substrato. Nota-se que essa camada praticamente não é observada na figura 22-C, em função de a imagem ter sido obtida pouco tempo após a oxidação da camada enriquecida.

A Figura 23 mostra imagens de microscópio óptico da superfície da amostra anodizada até 150 V em 0,1 mol/L APB. Observa-se a presença de bolhas de aspecto semelhante a erupções por toda a superfície, através das quais ocorreu saída de material de coloração amarelada. Uma análise de EDS pontual mostrou que a composição atômica deste material é WO_3 . Essa estequiometria do óxido já era esperada, tendo em vista que o WO_3 é amarelo.

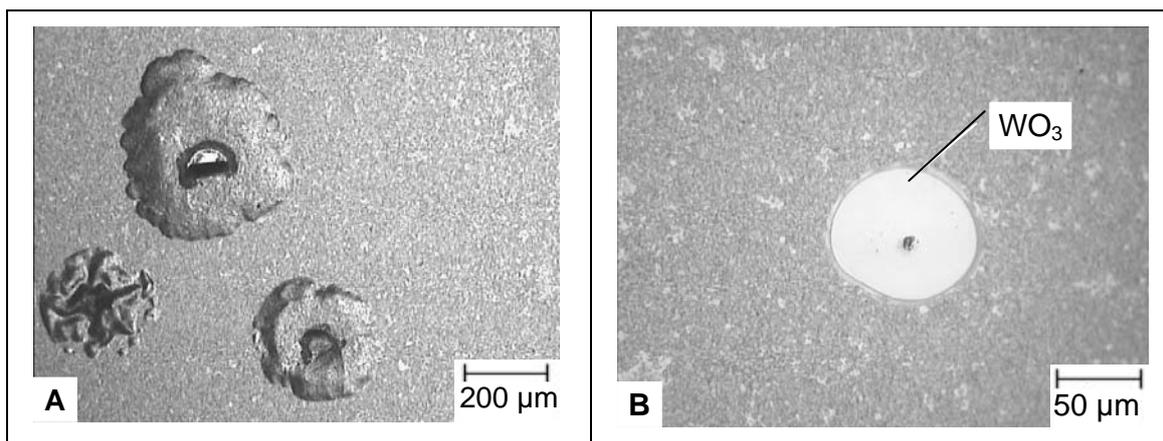


Figura 23: Imagens de microscópio óptico da amostra da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizada até 150 V em 0,1 mol/L APB.

Os espectros de RBS experimentais e simulados estão mostrados na figura 24. Observa-se que à medida que a voltagem de anodização aumenta o pico relativo à camada de enriquecimento aumenta, além disso, podemos observar o surgimento de um pico de alumínio entre os canais 260 e 300, mais evidente ao final da anodização (figura 24-D). Observa-se também, que ao final da anodização, o pico de tungstênio desaparece, restando apenas uma distribuição ao longo de parte do filme anódico; mostrando a incorporação do tungstênio ao filme após o início da oxidação do tungstênio da camada enriquecida.

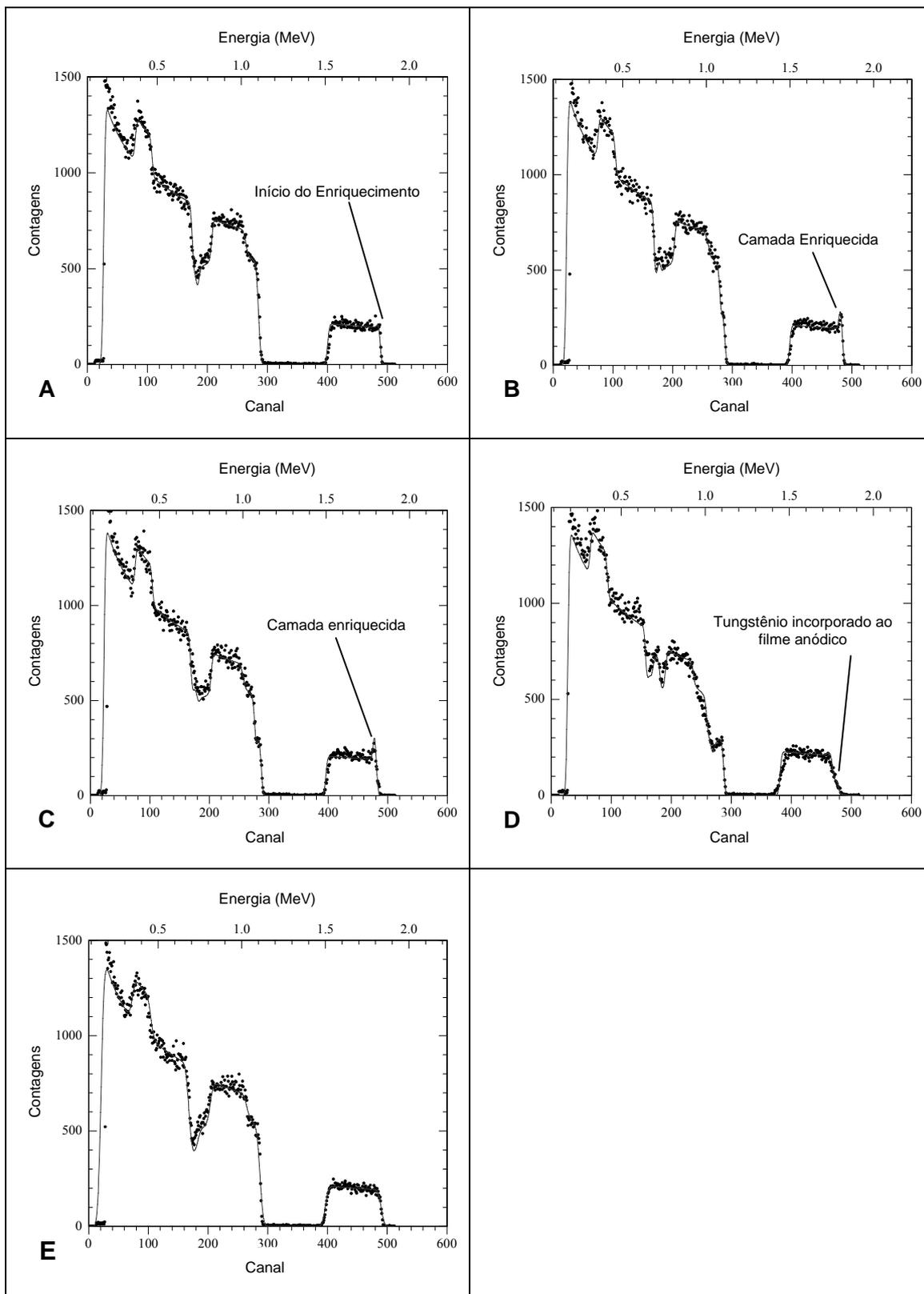


Figura 24: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 15V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 150 V e (E) não anodizada.

Como pode ser observado na figura 25, o comportamento da liga anodizada em NaOH é caracterizado por duas regiões distintas, de forma análoga à liga Al-27at.%Mg. No entanto, a região inicial da curva, associada à formação de uma camada exterior rica em magnésio, é maior para a liga contendo tungstênio. Isto mostra que o tungstênio, funciona como um obstáculo à migração do magnésio para a região exterior do filme anódico.

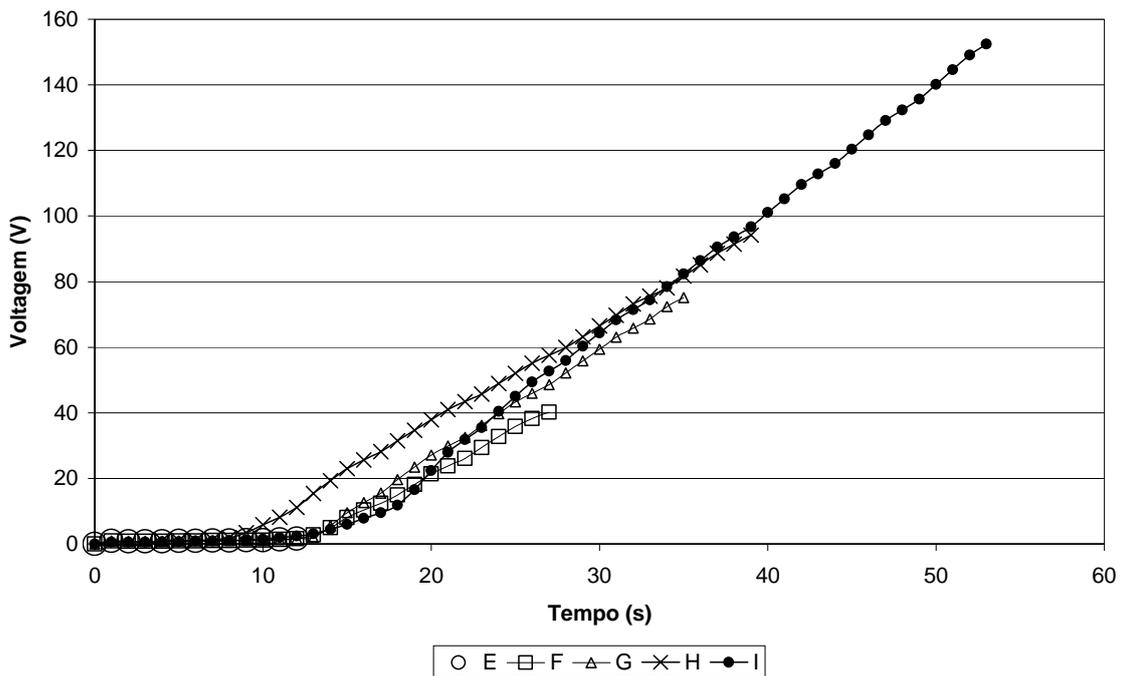


Figura 25: Comportamento da voltagem durante a anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W em 0,1 mol/L NaOH.

As imagens de MET das amostras anodizadas em 0,1 mol/L NaOH podem ser observadas na figura 26. Observa-se que a presença dos vazios já ocorre para as amostras anodizadas até 40 V. À medida que a voltagem aumenta, percebe-se a separação do filme anódico em duas camadas, assim como ocorre na liga sem a presença de tungstênio.

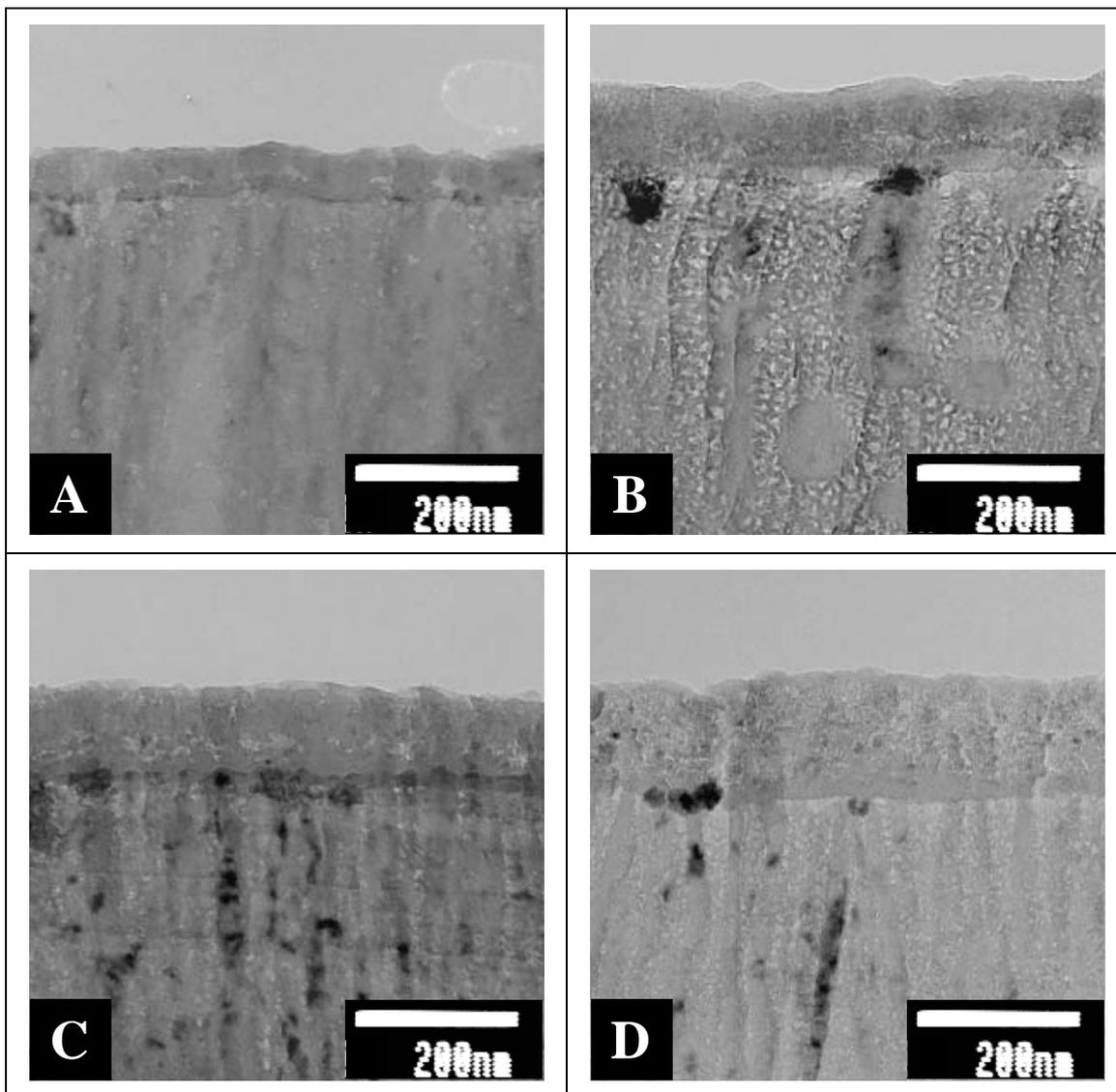


Figura 26: Imagens de MET de amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 40V, (B) 75 V, (C) 100 V e (D) 150 V.

A figura 27 exibe os espectros de RBS experimentais e simulados das ligas anodizadas em 0,1 mol/L NaOH. Novamente, observa-se o aumento no número de átomos de tungstênio na camada enriquecida ao longo da anodização. No entanto, diferentemente da situação final para a amostra anodizada até 150 V em APB; no caso da anodização em NaOH, a incorporação de tungstênio ao filme anódico se mostrou maior, além disso, a presença do pico de enriquecimento persiste ao final da anodização.

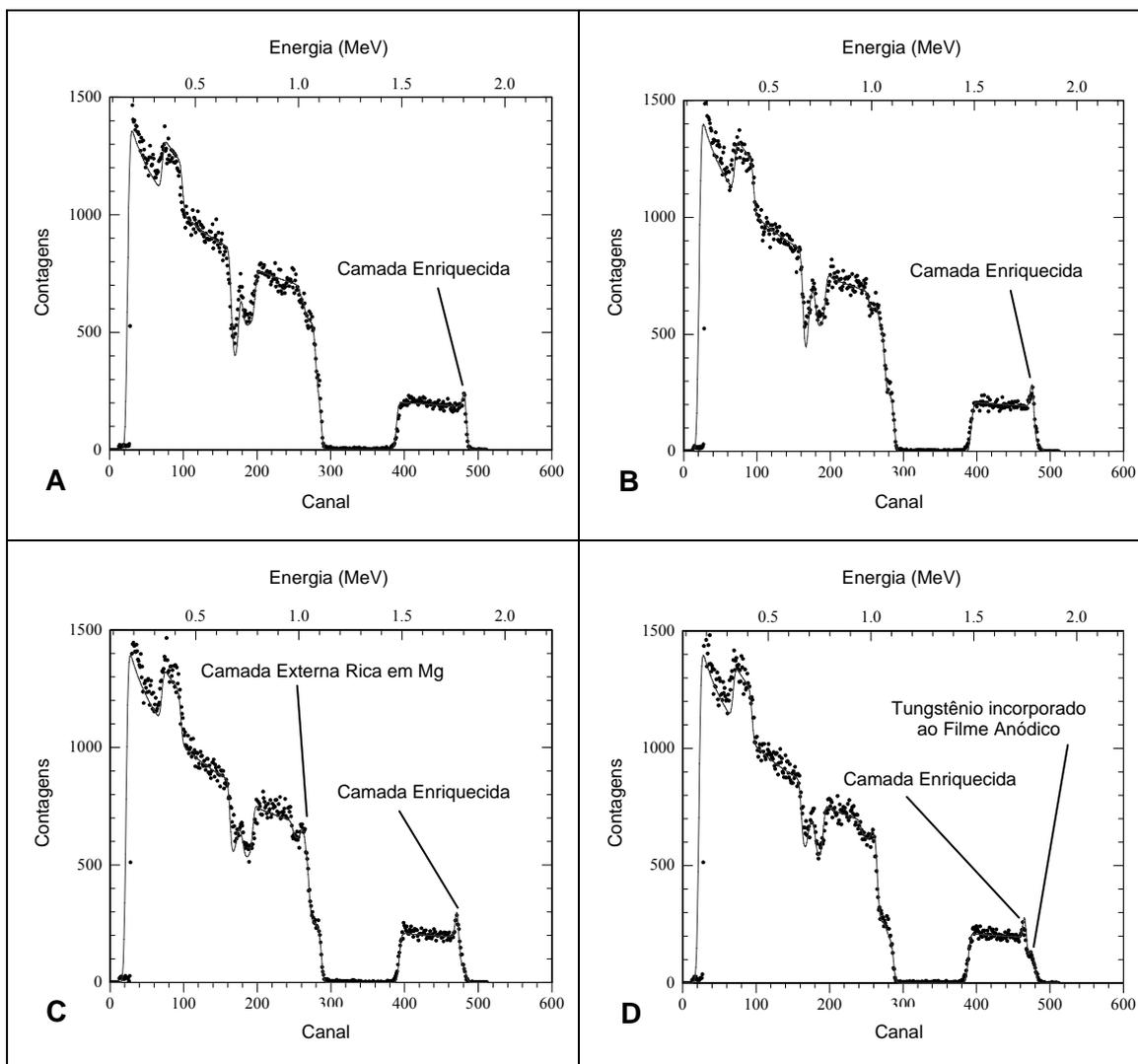


Figura 27: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-26at.%Mg-1at.%W anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 40V, (B) 75 V, (C) 100 V e (D) 150 V.

Na figura 28 está mostrada a mudança no número de átomos de tungstênio presentes na camada enriquecida em função da voltagem de anodização, obtida através da simulação dos espectros de RBS. O número de átomos de tungstênio na camada enriquecida para a anodização em 0,1 mol/L NaOH aumenta linearmente até 75 V, mostrando que até essa voltagem praticamente não ocorreu incorporação de tungstênio ao filme anódico. Entre 100 e 150 V, não há variação no número de átomos enriquecidos, mostrando que o estado estacionário foi atingido e que para anodizações posteriores, a incorporação do tungstênio ao filme anódico será proporcional à composição da liga. Para a anodização em 0,1 mol/L APB, ocorre um aumento significativo no número de átomos de tungstênio presentes na camada enriquecida até

40 V, após, o processo de incorporação do tungstênio ao filme anódico se inicia e até 150 V o estado estacionário não foi atingido.

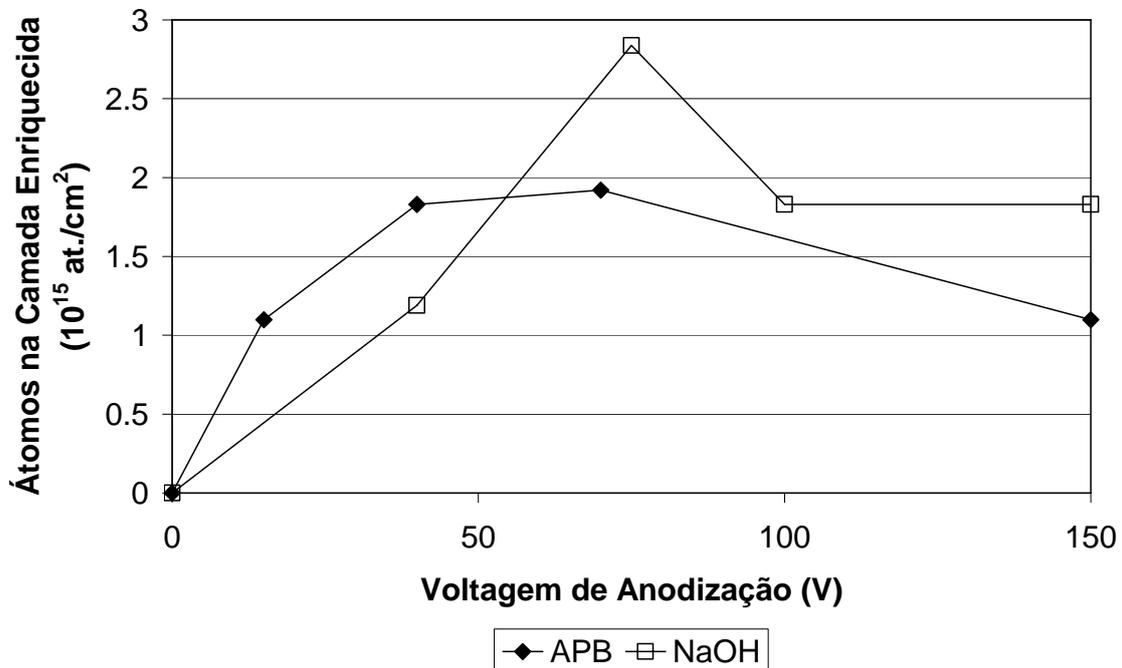


Figura 28: Mudança no número de átomos de tungstênio na camada enriquecida em função da voltagem de anodização da liga Al-26at.%Mg-1at.%W, obtidos através da simulação dos espectros de RBS.

IV.5. Al-31at.%Mg-7at.%Cu

A figura 29 mostra o comportamento durante a anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L APB. Observa-se que o comportamento inicial é linear, com inclinação de $2,6 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Após aproximadamente 25 s, há uma queda na voltagem de formação do filme anódico e a anodização prossegue à voltagem constante de 59 V. Essa estagnação da voltagem está relacionada ao início da oxidação da camada enriquecida de cobre, cuja oxidação gera oxigênio que destrói o filme anódico formado anteriormente.

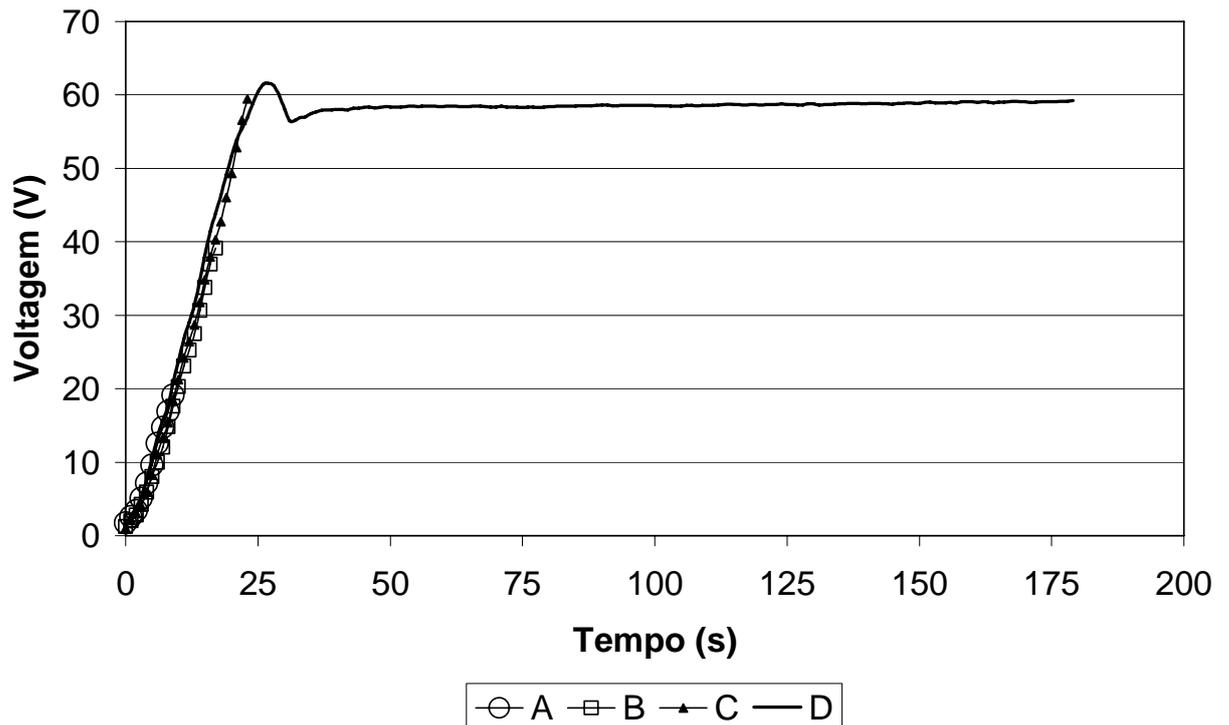


Figura 29: Curva de anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L APB até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 180 s.

As imagens obtidas por MET das amostras anodizadas em 0,1 mol/L APB estão mostradas na figura 30. No início da anodização observa-se o acúmulo de cobre na interface filme anódico/depósito. Na figura 30-B é evidente a presença de vazios no filme anódico causados pela oxidação do cobre enriquecido. Para a amostra anodizada até 60 V, figura 30-C, nota-se a presença de pequenas bolhas referentes ao oxigênio no filme anódico; além disso, observa-se um aumento da espessura da camada enriquecida.

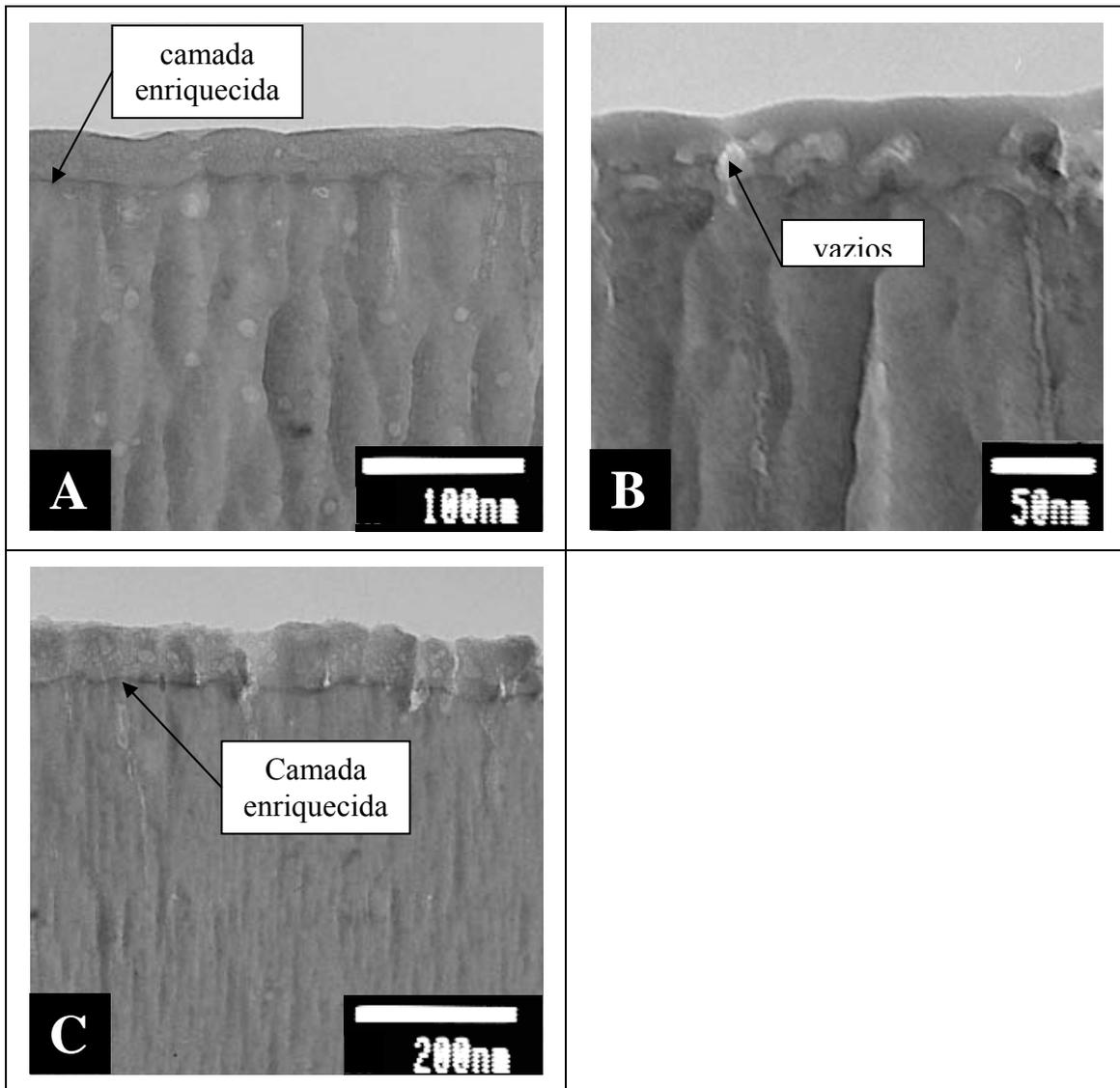


Figura 30: Imagens de MET de amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 20V, (B) 40 V e (C) 60 V.

Na figura 31 estão presentes os espectros experimentais e simulados de RBS das amostras anodizadas em 0,1 mol/L APB. Observa-se que ao longo da anodização ocorre uma queda na concentração de magnésio na interface em contato com o eletrólito. Um pico na concentração de cobre, relativo à camada enriquecida pode ser observado ao longo da anodização. Ao final da anodização, observa-se a incorporação do cobre no filme anódico e uma diminuição na concentração de cobre na camada enriquecida.

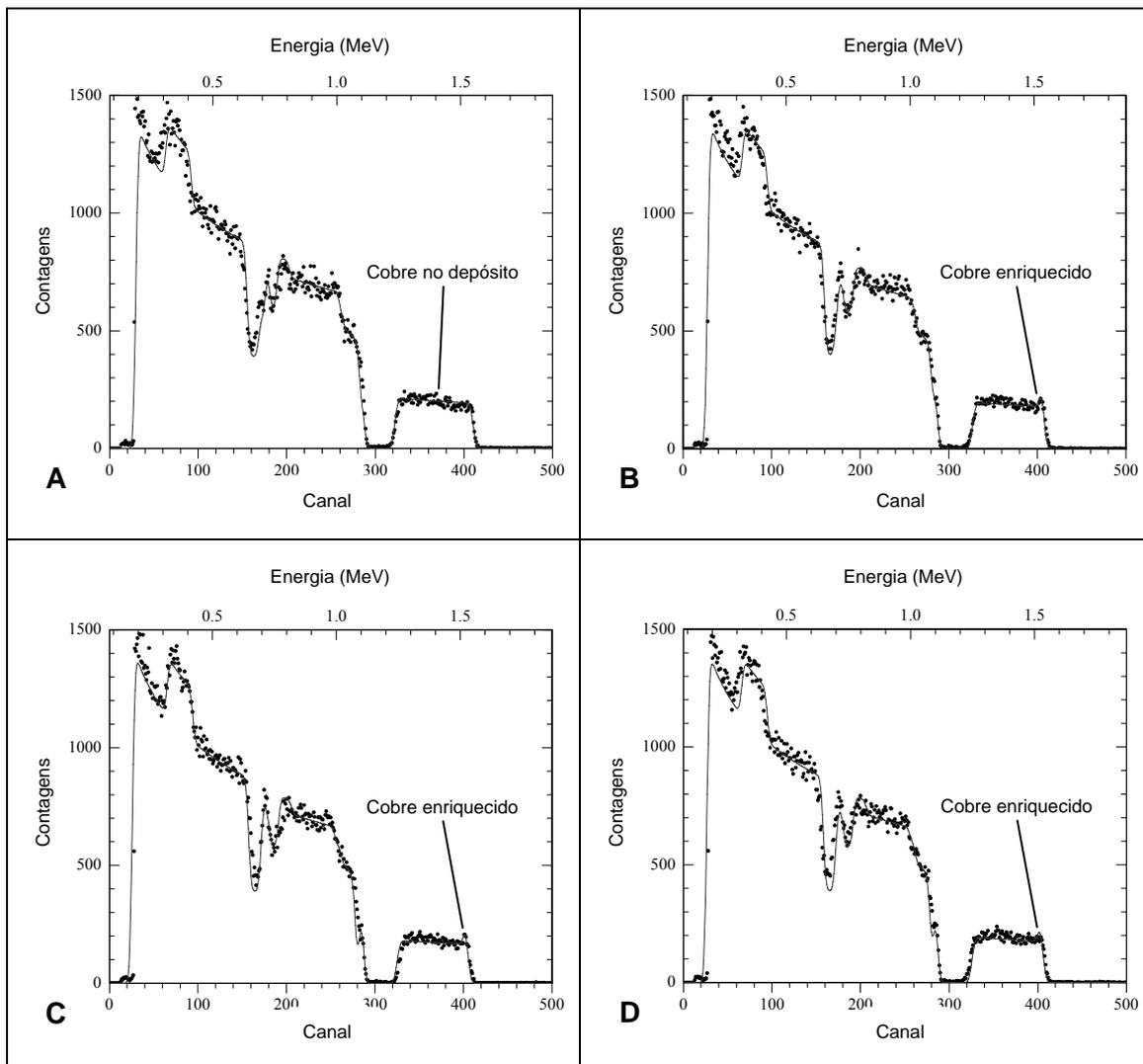


Figura 31: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L APB até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V e (D) 180 s.

As curvas Voltagem x Tempo para a anodização das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L NaOH estão mostradas na figura 32. A liga se comporta linearmente até aproximadamente 70 V, com taxa de formação de filme anódico de $3,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Após 70 V, a taxa de formação do filme diminui gradativamente até que a voltagem se torna constante ao longo do tempo de anodização. Como mencionado anteriormente, esse comportamento está relacionado com a oxidação do cobre na interface filme anódico/depósito.

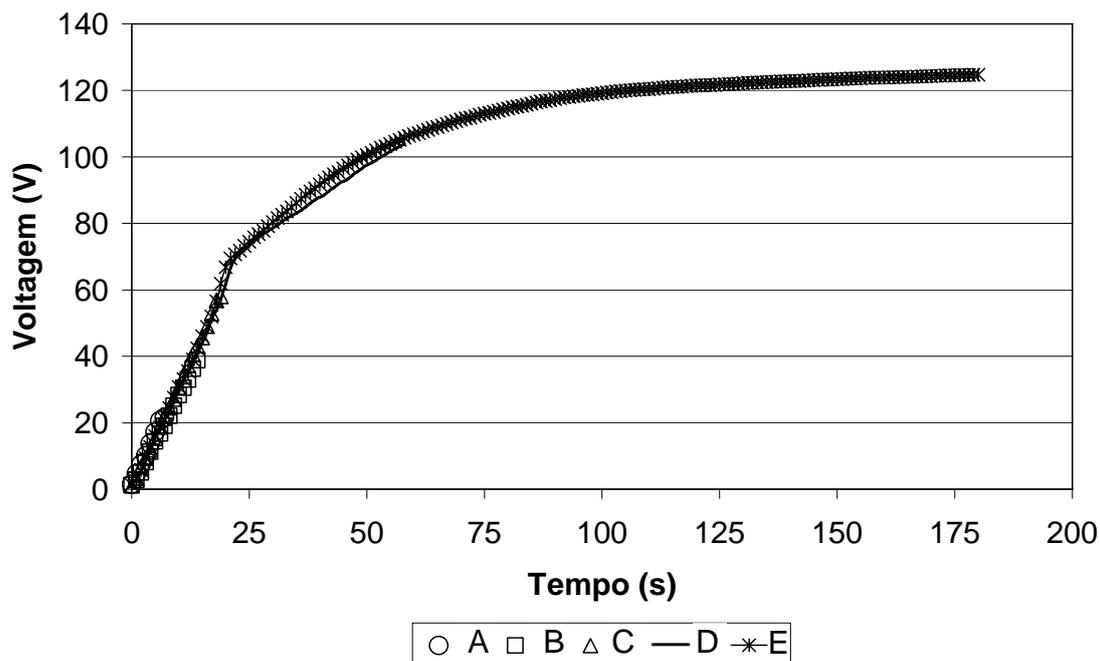


Figura 32: Curva de anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20 V, (B) 40 V, (C) 60 V, (D) 105 V e (E) 125 V.

A figura 33 exibe as imagens de MET obtidas das seções ultramicrotomadas das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L NaOH. A evolução do comportamento do filme anódico ao longo da anodização em NaOH é bastante semelhante à anodização em APB. Observa-se inicialmente o acúmulo de cobre em uma camada abaixo do filme anódico, como pode ser visto nas figuras 33-E e 33-F. Após atingir uma concentração crítica de cobre nessa camada, inicia-se o processo de oxidação da mesma, gerando bolhas de oxigênio que podem ser observadas nas Figuras 33-G e 33-H. Em especial na figura 33-H, é evidente o início da incorporação do cobre no filme anódico, como pode ser notado pela presença de uma camada de filme anódico mais escura abaixo das bolhas de oxigênio. Ao final da anodização, figura 33-I, é evidente a degradação do filme anódico em função da geração de oxigênio durante a oxidação do cobre acumulado na camada enriquecida.

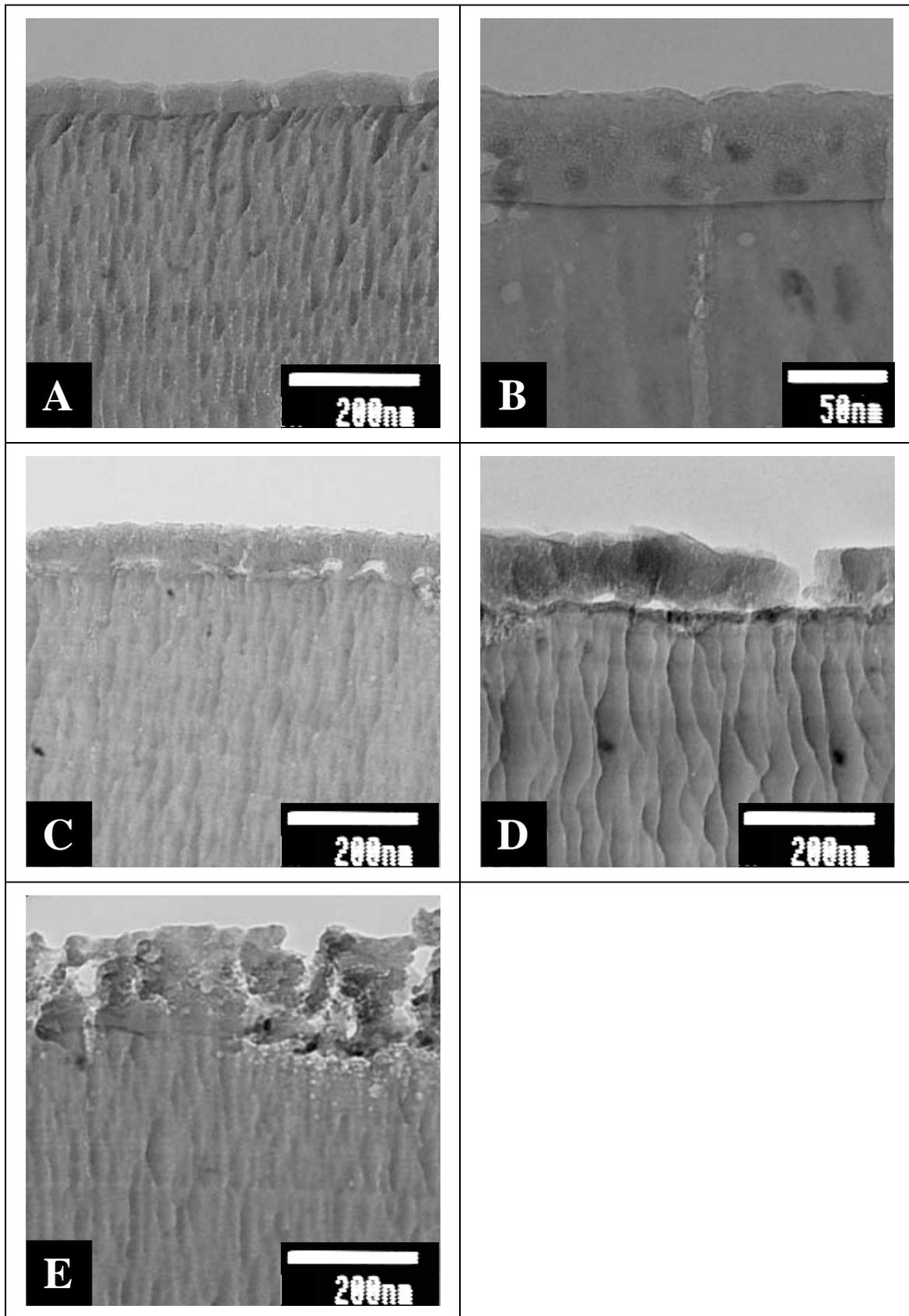


Figura 33: Imagens de MET de amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20V, (B) 45 V, (C) 60 V, (D) 105 V e (E) 125 V.

Os espectros de RBS experimentais e simulados das amostras anodizadas em 0,1 mol/L NaOH podem ser observados na figura 34. Como observado nas demais ligas anodizadas em NaOH, o pico relativo à camada enriquecida não aparece para voltagens baixas. Com a evolução da anodização a quantidade de átomos de cobre presentes na interface filme anódico/depósito aumenta. Na figura 34-E observa-se que o pico referente ao enriquecimento desaparece, dando origem a uma distribuição ao longo do filme anódico, confirmando a incorporação do cobre ao filme.

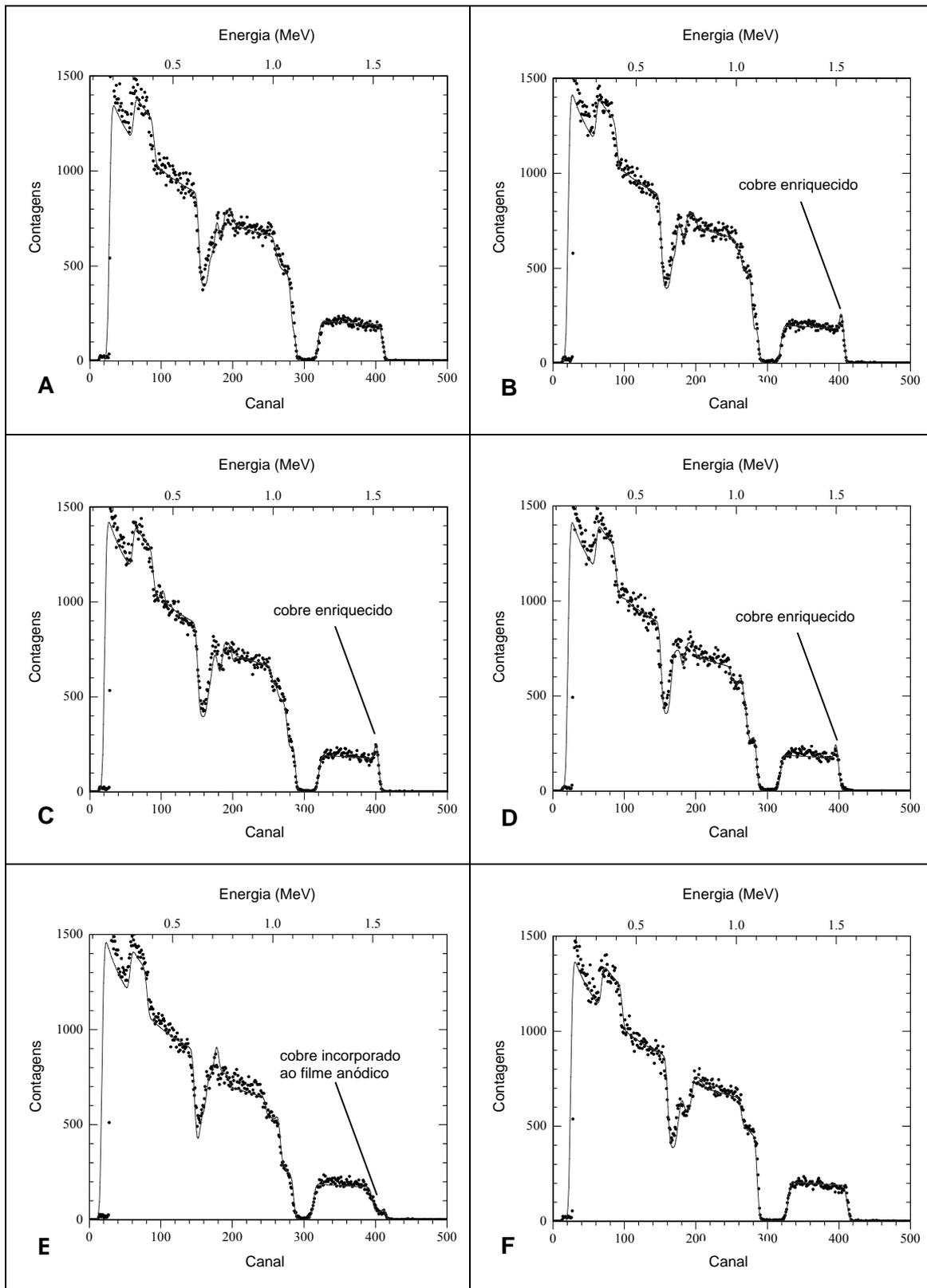


Figura 34: Espectro de RBS experimental e simulado (linha contínua) das amostras da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu anodizadas em 0,1 mol/L NaOH até (A) 20V, (B) 45 V, (C) 60 V, (D) 105 V, (E) 125 V e (F) não anodizada.

V. Análise Crítica da Literatura

O mecanismo de enriquecimento é explicado, em todos os artigos consultados, por uma abordagem meramente termodinâmica (a anodização de ligas de alumínio contendo elementos cujas energias livres de Gibbs por equivalente, $\Delta G^0/n$, para a formação dos óxidos dos elementos de liga sejam maiores do que para a formação da alumina resulta no enriquecimento dos elementos de liga). No entanto, essa teoria é conceitualmente falsa, já que o fato de uma reação ser termodinamicamente favorável, não significa que a mesma seja cineticamente viável. Apenas BONILLA *et al.* (2002), após utilizar a teoria termodinâmica como parte da revisão de seu artigo, se questiona quanto a suficiência dessa teoria para elucidar o mecanismo de enriquecimento.

Um fato interessante é que não existem exceções que desbanquem a teoria até hoje utilizada. Ou seja, todos os elementos que apresentem $\Delta G^0/n$ para a formação de seus óxidos menores do que o $\Delta G^0/n$ para a formação de alumina enriquecem nas ligas de alumínio.

A série de reatividade dos elementos com o oxigênio, mostrada abaixo, também é um aspecto que pode ser utilizado para justificar a eficiência da explicação meramente termodinâmica para o fenômeno de enriquecimento. Quanto mais elevado o metal na série, mais reativo ele é, ou seja, mais rápida e mais exotérmica é a reação. Em um nível mais teórico, quanto mais reativo o metal, maior é a sua tendência de formar um íon positivo em uma reação química (DOC BROWN'S CHEMISTRY CLINIC).



Esta seqüência é a mesma se utilizarmos como parâmetro a energia livre de Gibbs para a formação dos óxidos desses elementos, como pode ser observado no diagrama de Ellingham da figura 35.

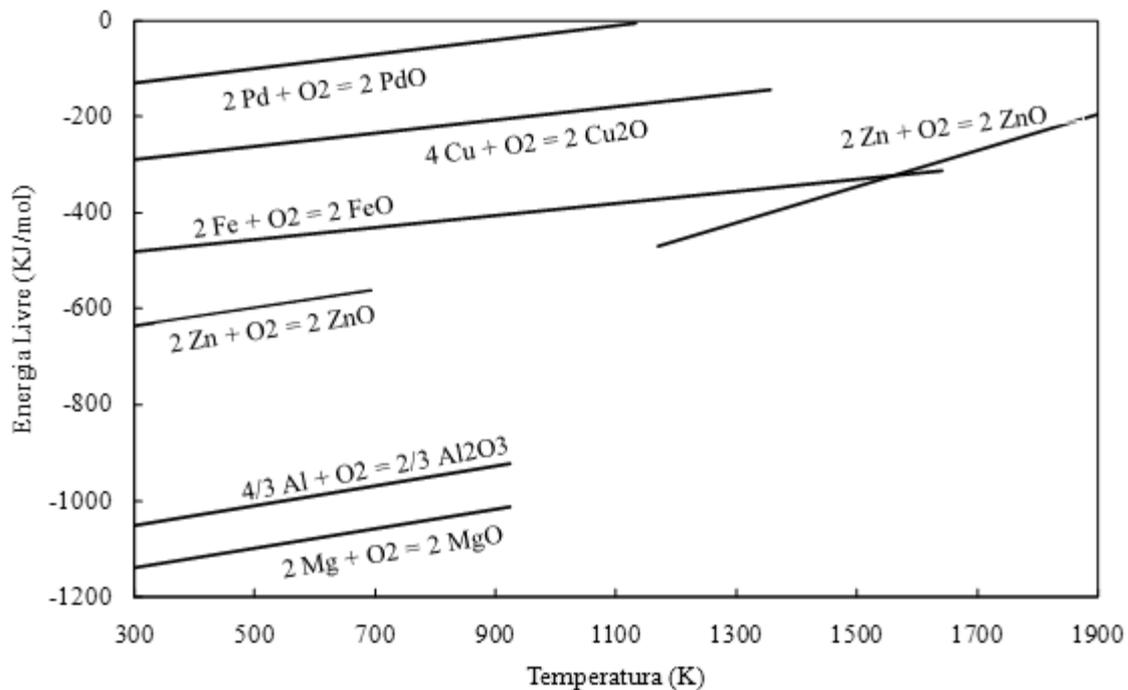


Figura 35: Diagrama de Ellingham de alguns elementos (fonte: ELLINGHAM DIAGRAM WEB TOOL).

Porém, vale ressaltar que os valores de $\Delta G^0/n$ utilizados são de reações entre metais no estado zero de oxidação e oxigênio gasoso, no entanto, os valores de $\Delta G^0/n$ que deveriam ser utilizados seriam os das reações entre íons metálicos e O^{2-} , pois estas são as reações que ocorrem na interface metal/filme.

A equação de Arrhenius relaciona a constante de velocidade de uma reação com a temperatura e a energia de ativação.

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}$$

Onde:

k = constante de velocidade;

k_B = constante de Boltzmann;

T = temperatura;

h = constante de Planck;

ΔG^* = energia de ativação;

R = constante dos gases;

Nesta equação observa-se que quanto maior a energia de ativação, maior a constante de velocidade da reação. Desta forma, torna-se mais aceitável uma explicação que utilize a energia de ativação para a oxidação dos elementos presentes na liga do que

a utilização da energia livre de Gibbs para a justificativa do fenômeno de enriquecimento. Esta justificativa cinética para o fenômeno de enriquecimento é, sem dúvida, mais plausível do que a justificativa simplesmente termodinâmica.

VI. Considerações Finais

Para a anodização de ligas de alumínio, o perfil de composição do filme anódico depende da mobilidade dos elementos de liga. Em especial o magnésio, por se tratar de um elemento mais leve que o alumínio, possui uma mobilidade maior. Sendo assim, observa-se a presença de mais magnésio na parte exterior do filme anódico do que a sua concentração na liga. Com o aumento do teor de magnésio na liga, observa-se a formação de um filme anódico caracterizado por duas camadas bem distintas. A mais externa associada a uma maior concentração de magnésio e a mais interna associada a um teor mais elevado de alumínio.

Observa-se para a liga Al-1at.%Mg a formação de um filme anódico com interface bastante homogênea e regular. Contudo, o filme apresenta descolamento durante a anodização. Como discutido anteriormente, esse descolamento está associado a não estabilidade do MgO em APB. Para a densidade de corrente utilizada, $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, a taxa de descolamento é menor do que a taxa de formação do filme. O aspecto final da superfície é bastante irregular e pouco brilhante.

A anodização das ligas de alumínio com 27 e 32 at.%Mg em NaOH formou filmes com boa aderência e caracterizados pela presença de duas camadas com contrastes diferentes no MET. A presença dessas duas camadas se dá em função da diferença entre os coeficientes de difusão através do filme anódico do magnésio e do alumínio. Quando a anodização foi realizada em APB, o filme anódico também se caracterizou pela formação de duas camadas distintas. No entanto, a aderência entre as duas camadas se mostrou bastante frágil para as amostras anodizadas até 150 V. As análises de RBS confirmaram a formação de uma camada externa rica em magnésio para as amostras anodizadas em NaOH, e rica em alumínio para as anodizadas em APB.

O comportamento da liga Al-26at.%Mg-1at.%W durante a anodização se mostrou bastante distinto do comportamento apresentado pela liga Al-27at.%Mg, mostrando que a presença do tungstênio teve influência significativa na formação do filme anódico. Na anodização em APB, observou-se a presença de bolhas de oxigênio

no interior do filme anódico. Além disso, com o início da oxidação do tungstênio na camada enriquecida, existe o aparecimento de “erupções” através das quais há o surgimento de WO_3 na superfície do filme. A anodização em NaOH exibiu um comportamento mais regular, sem a presença de trincas no filme anódico formado. A presença do tungstênio retardou a formação do filme externo rico em $MgO/Mg(OH)_2$ responsável pela proteção ao filme de alumina formado sob o mesmo. A morfologia do filme anódico formado em NaOH foi pouco modificada pelo tungstênio. Observa-se uma diminuição da espessura da camada mais interna do filme anódico, no entanto a presença das duas camadas é mantida. No caso da anodização em APB, observa-se apenas uma única camada de filme anódico, alterada pela presença de vazios referentes a bolhas de oxigênio no filme.

A anodização da liga Al-31at.%Mg-7at.%Cu apresentou um comportamento semelhante à formação de um filme poroso, no qual a voltagem se mantém quase constante ao longo de um grande período de anodização. Em ambos eletrólitos pôde-se verificar o enriquecimento de cobre sob o filme anódico, e sua posterior incorporação ao filme anódico a partir de 60 V para APB e 70 para NaOH. A partir de então, verifica-se a transformação do filme barreira formado em um filme poroso oriundo da saída do oxigênio gerado durante a oxidação do cobre.

VII. Conclusões

Apesar da pequena diferença de massa entre alumínio e magnésio, a técnica de RBS foi suficientemente sensível para definir o perfil de composição das ligas.

O filme anódico das ligas de Al-Mg em NaOH apresentam duas camadas, sendo a interna empobrecida em magnésio e a externa enriquecida em magnésio.

A espessura do filme interno relativa à espessura total do filme diminui com o aumento do teor de magnésio na liga.

O enriquecimento de elementos de liga pode ocorrer em ligas de Al-Mg, similar ao enriquecimento de Al e Mg de alta pureza.

O tungstênio tem influência significativa no tempo para início de crescimento do filme anódico. Possivelmente atua como obstáculo à migração do Mg^{2+} para a superfície. O mesmo não ocorre no caso do cobre, provavelmente devido ao seu menor raio atômico.

VIII. Sugestões Para Trabalhos Futuros

Uma sugestão para trabalhos futuros é que essas anodizações sejam acompanhadas por medidas de pH local (DÍAZ et al., 2002, SILVA et al., 2005, NOBIAL et al., 2007) a fim de obter-se dados cinéticos associados ao processo de enriquecimento.

A metodologia adotada nesta dissertação permite caracterizar a estrutura e a composição de filmes anódicos criteriosamente. Sua complementação com ensaios de corrosão se apresenta como uma ferramenta interessante para a otimização de ligas de alumínio amplamente utilizadas na indústria.

IX. Referências Bibliográficas (ordem alfabética)

ASM METALS HANDBOOK VOLUME 13A, “*Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*”, ASM International, 2003.

BARBOSA, D.P., KNÖRNSCHILD, G., STRUNK, H.P., 2003, "Electron Microscopy Studies of Anodic Oxide Films on the AZ91HP Alloy", *Materials Research*, v. 6, n. 1.

BARTON, T.F., JOHNSON, C.B., 1995, “The Effect of Electrolyte on the Anodized Finish of a Magnesium Alloy”, *Plating and Surface Finishing*, v. 82, pp. 138-141.

BENGOUGH, G.D., STUART, J.M., 1923, British Patent 223,994/5.

BONILLA, F.A., BERKANI, A., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., JOHN, C., STEVENS, K., 2002, “Enrichment of alloying elements in anodized magnesium alloys”, *Corrosion Science*, v. 44, n. 9 (Sep), pp. 1941-1948.

CARBONI, R., 1936, Italian patent specification No. 339 232.

CHE, G., LAKSHMI, B.B., FISHER, E.R., MARTIN, C.R., 1998a, "Carbon Nanotubule Membranes and Possible Applications to Electrochemical Energy Storage and Production", *Nature*, v. 393, pp. 346-347.

CHE, G., LAKSHMI, B.B., MARTIN, C.R., FISHER, E.R., RUOFF, R.S., 1998b, "Chemical Vapor Depositio (CVD)-Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method", *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 1, pp. 260-267.

CHU, W., MAYER, J.W., NICOLET, M., 1978, *Backscattering spectrometry*, New York, USA, New York Academic Press.

DAMIANI, F. E TATSCH, P.J., 2000, Notas de aula do curso IE 607A - Medidas para Caracterização e Análise de Materiais FEEC / UNICAMP 1o Semestre de 2000 - <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/RBS.pdf> último acesso 24/12/2006.

DAVIS, G.D., SHAW, B.A., REES, B.J., FERRY, M., 1993, “Mechanisms of Passivity of Nonequilibrium Al-W Alloys”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 140, n. 4 (Apr), pp. 951-959.

DAVIS, G.D., SHAW, B.A., REES, B.J., FERRY, M., 1995, “Electrochemical behavior and surface chemistry of non-equilibrium aluminum-tantalum alloys: solute-rich interphase mechanisms”, *Surface and Interface Analysis*, v. 23, n. 9, pp. 609-617.

DÍAZ, S.L., MATTOS, O.R., BARCIA, O.E., MIRANDA, F.J.F., 2002, “ZnFe anomalous electrodeposition: stationaries and local pH measurements”, *Electrochimica Acta*, v. 47, n. 25, pp. 4091-4100.

DOC BROWN'S CHEMISTRY CLINIC, Disponível em <<http://www.docbrown.info/page03/Reactivity.htm>>. Acesso em 13/11/2007.

ELLINGHAM DIAGRAM WEB TOOL, Disponível em <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/ellingham_tool_p1.php>. Acesso em 20/11/2007.

FURNEAUX, R.C., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., 1978, “The Application of Ultramicrotomy to the Electronoptical Examination of Surface Films on Aluminium”, *Corrosion Science*, v. 18, n. 10, pp. 853-881.

HABAZAKI, H., PAEZ, M.A., SHIMIZU, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C. AND ZHOU, X., 1996b, “The importance of surface treatment to the anodic oxidation behaviour of Al-Cu alloys”, *Corrosion Science*, v. 38, n. 7 (Jul), pp. 1033-1042.

HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E. AND WOOD, G.C., 1996a, “The incorporation of metal ions into anodic films on aluminium alloys”, *Philosophical Magazine Part B*, v. 73, n. 3, pp. 445-460.

HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C. AND ZHOU, X., 1997a, "Effects of alloying elements in anodizing of aluminium", *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, v. 75, n. 1, pp. 18-23.

HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C. AND ZHOU, X., 1997b, "Anodic film formation on Al-Au alloys: enrichment of gold in the alloy and subsequent evolution of oxygen", *Journal of Physics D*, v. 30, n. 13, pp. 1833-1841.

HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., 1997c, "The co-enrichment of alloying elements in the substrate by anodic oxidation of Al-Cu-W alloys", *Corrosion Science*, v. 39, n. 2 (Feb), pp. 339-354.

KARMHAG, R., TEFAMICHAEL, T., WACKELGARD, E., NIKLASSON, G.A., NYGREN, M., 2000, "Oxidation Kinetics of Nickel Particles: Comparison Between Free Particles and Particles in an Oxide Matrix", *Solar Energy*, v. 68, n. 4, pp. 329-333.

KELLER, F., HUNTER, M.S., ROBINSON, D.L., 1953, "Structure Features of Anodic Oxide Films on Aluminium", *Journal of Electrochemical Society*, v. 100, pp. 411.

KURZE, P., BANERJEE, D., 1996, "Eine neue anodische Beschichtung zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Magnesiumwerkstoffen", *Giesserei-Praxis*, Nr. 11/12, pp. 211-217.

LIU, Y., ARENAS, M.A., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., BAILEY, P., NOAKES, T.C.Q., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., 2006, "Anodic Behaviour of a Model Second Phase: Al-20at.%Mg-20at.%Cu", *Corrosion Science*, v. 48, n. 5, pp. 1225-1248.

LIU, Y., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., 2002, "Anodic Film Growth on an Al-21at.%Mg Alloy", *Corrosion Science*, v. 44, n. 5, pp. 1133-1142.

MASUDA, H., FUKUDA, K., 1995, "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina", *Science*, v. 268, pp. 1466-1468.

MCNEIL, W. AND GUSS, L.L., 1963, "Anodic Film Growth by Anion Deposition in Aluminate, Tungstate, and Phosphate Solutions", *Journal of Electrochemical Society*, v. 110, n. 8, pp. 853-855.

METALS HANDBOOK, 1979, *American Society for Metals*, Metals Park, Ohio, v. 2, 8th Ed., pp. 648-660.

NIELSCH, K., WEHRSPORN, R.B., BARTHEL, J., KIRSCHNER, J., GÖSELE, U., FISCHER, S.F., KRONMÜLLER, H., 2001, "Hexagonally Ordered 100 nm Period Nickel Nanowire Arrays", *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 9, pp. 1360-1362.

NOBIAL, M., DEVOS, O., MATTOS, O.R., TRIBOLLET, B., 2007, "The nitrate reduction process: A way for increasing interfacial pH", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 600, n. 1, pp. 87-94.

OLBERTZ, B., 1989, *Giesserei-Praxis*, v. 19, pp. 304-307.

PERRIÈRE, J., 1987, "Rutherford Backscattering Spectrometry", *Vacuum*, v. 37, n. 5-6, pp.; 429-432.

RICHARDSON, J.A. AND WOOD, G.C., 1970, "A study of the pitting corrosion of Al by scanning electron microscopy", *Corrosion Science*, v. 10, n. 5, pp. 313-323.

ROHDE, S.L. e MÜNZ, W.-D, 1991, "Sputter Deposition". In: Rickerby, D.S., Matthews, A. (eds), *Advanced Surface Coatings: A Handbook of Surface Engineering*, 1 ed., chapter 5, Glasgow, United Kingdom, Blackie Academic and Professional.

SANCHES, C.O.C.C., 2003, Crescimento e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Si, Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Física "Gleb Wataghin" -

http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2003/001417Camila-Chambouleyron_F809_RF10_0.pdf último acesso 27/02/2007.

SHIMIZU, K., BROWN, G.M., KOBAYASHI, K., SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., 1998, "Ultramicrotomy – A Route Towards the Enhanced Understanding of the Corrosion and Filming Behaviour of Aluminium and its Alloys", *Corrosion Science*, v. 40, n. 7, pp. 1049-1072.

SHIMIZU, K., KOBAYASHI, K., 1995, *Journal of Surface Finishing Society Japan*, v. 46, n. 5, pp. 402-409.

SHIMIZU, K., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., XU, Y., 1982, "Direct Observations of Ion-Implanted Xenon Marker Layers in Anodic Barrier Films on Aluminium", *Thin Solid Films*, v. 88, n. 3, pp. 255-262.

SILVA, C.G., CORREIA, A.N., LIMA-NETO, P., MARGARIT, I.C.P., MATTOS, O.R., 2005, "Study of conversion coatings obtained from tungstate-phosphoric acid solutions", *Corrosion Science*, v. 47, n. 3, pp. 709-722.

SKELDON, P., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., ZHOU, X., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., 1997a, "Evidence of oxygen bubbles formed within anodic films on aluminium – copper alloys", *Philosophical Magazine Part A*, v. 76, n. 4, pp. 729-741.

SKELDON, P., ZHOU, X., THOMPSON, G.E., WOOD, G.C., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., 1997b, "Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation", *Thin Solid Films*, v. 293, n. 1-2, pp. 327-332.

STREHBLOW, H.H., DOHERTY, C.J., 1978a, "Examination of Aluminum Copper Films during Anodic Oxidation", *Journal of Electrochemical Society*, v. 125, n. 1 (Jan), pp. 30-33.

STREHBLOW, H.H., MELLIAR-SMITH, C.M., AUGUSTYNIAK, W.mol/L., 1978b, "Examination of Aluminum-Copper Films during the Galvanostatic Formation of Anodic Oxide", *Journal of Electrochemical Society*, v. 125, n. 6 (Jun), pp. 915-919.

TAVARES, C.J.M., 1997, “Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD”, Dissertação de Mestrado em Física Aplicada, Departamento de Física, Universidade do Minho, Portugal.

THOMPSON, G.E., HABAZAKI, H., SHIMIZU, K., SAKAIRI, M., SKELDON, P., ZHOU, X., WOOD, G.C., 1999, “Anodizing of Aluminium Alloys”, *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, v. 71, n. 3, pp. 228-238.

THOMPSON, G.E., SKELDON, P., SHIMIZU, K. AND WOOD, G.C., 1995, “The Compositions of Barrier-Type Anodic Films Formed on Aluminium in Molybdate and Tungstate Electrolytes”, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 350, n. 1692, pp. 143-168.

YEROKHIN, A.L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S.J., 1999, “Plasma Electrolysis for Surface Engineering”, *Surface and Coatings Technology*, v. 122, pp. 73-93.

ZHANG, Z.B., GEKHTMANN, D., DRESSELHAUS, M.S., YING, J.Y., 1999, "Processing and Characterization of Single-Crystalline Ultrafine Bismuth Nanowires", *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 7, pp. 1659-1665.