

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR
ELIPSOMETRIA**

ALUNO: MARCUS VINÍCIUS CALDEIRA

ORIENTADOR: PROF. Dr. LADÁRIO DA SILVA

COORIENTADOR: PROF. Dr. ELIVELTON ALVES FERREIRA



VOLTA REDONDA

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA

MARCUS VINÍCIUS CALDEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR ELIPSOMETRIA

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica da
Universidade Federal Fluminense,
como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Metalúrgica.

Área de concentração:
Processamento e Caracterização de
materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

**Volta Redonda
2019**

MARCUS VINÍCIUS CALDEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO POR ELIPSOMETRIA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração: Processamento e Caracterização de materiais.

Aprovado em 15 de fevereiro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Ladário da Silva, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense – UFF



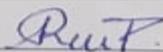
Prof. Elivelton Alves Ferreira, D. Sc. – Coorientador
Universidade Federal Fluminense – UFF



Prof. Carlos Vítor de Alencar Carvalho, D. Sc.
Centro Universitário da Zona Oeste - UEZO



Profa. Izabel de Oliveira Mota, D. Sc.
Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA



Profa. Geraldine Nancy Rodriguez Perea, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense – UFF

VOLTA REDONDA

2019

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais que são os maiores
exemplos de dedicação e amor!*

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Pró-Reitoria de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação (PROPI) da Universidade Federal Fluminense (UFF), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), à Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado do Rio de Janeiro Carlos Chagas Filho (FAPERJ) pelo comprometimento e suporte financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

Ao professor Dr. Ladário da Silva por sua orientação, paciência, profissionalismo, mostrando a cada dia o que é amor à profissão e a pesquisa, esse trabalho jamais sairia sem você. O senhor é uma inspiração a todos que desejam seguir essa profissão.

Ao professor Dr. Elivélton Alves Ferreira pelo auxílio na parte eletroquímica do processo, crucial no desenvolvimento do trabalho.

A Bhetina Cunha Gomes e Gerson Chaves de Almeida por ajudarem no experimento, agradeço muito, sem vocês não seria possível.

Ramona Rodrigues Santos por ajudar no experimento, medidas e modelamento.

A Joyce de Paula Cipriano e Bianca de Almeida Fortes que, além de companheiras de turma e estudos, ajudaram demais no processo de análise dos dados do trabalho.

Ao Marcello Passos, Glauco Machado e Paola Lazari pelas longas conversas sobre a rotina do mestrado e pela amizade antiga.

Meus pais, minhas irmãs e meus sobrinhos por sempre torcerem muito por mim, por todo apoio e tranquilidade para que eu pudesse seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis.

A todos que de alguma forma fizeram deste mestrado uma experiência incrível.

RESUMO

Tendo como ampla aplicação o uso da camada de óxido de alumínio para evitar a oxidação em ligas metálicas, torna-se necessário o estudo da interferência desta camada em diversas propriedades. A elipsometria é uma ferramenta poderosa para avaliar as propriedades ópticas e a espessura da camada de óxidos, possuindo a capacidade de avaliação a nível nanométrica com elevada precisão. A formação de óxido em uma liga de alumínio metálico é um processo natural quando em contato com meio ambiente devido à afinidade com o oxigênio. É possível promover o crescimento da camada de óxido de diversas maneiras. Neste trabalho foi utilizada a técnica de formação de camada anódica. O crescimento controlado e a análise dos parâmetros de elipsometria em diversas espessuras foram comparados à alteração das propriedades ópticas. Os parâmetros serão obtidos por meio de modelagem matemática adequada a morfologia da camada e do substrato.

Palavras-chave: Óxido de Alumínio; Elipsometria; Anodização; Propriedades Ópticas; Espessura da Camada de Óxido.

ABSTRACT

The aluminum oxide is highly used to avoid the oxidation in metallic alloys. It is necessary the study of the interference of this layer in different properties. The ellipsometry is a powerful tool to evaluate the optical properties as well as the oxide layer thickness with high precision. The oxide formation in metallic aluminum alloy is a natural process as aluminum bulk takes contact with the atmosphere due the affinity with the oxygen. It is possible to obtain the growth of the layer in different ways. In this work the technique of anodic layer formation was used. The controlled growth and the analysis of the parameters of ellipsometry in different thicknesses will be compared to the alteration of the optical properties. The parameters were obtained through mathematical modeling appropriate to the morphology of the layer and the substrate.

Key words: *Aluminum Oxide; Ellipsometry; Anodization; Optical Properties; Oxide Layer*

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABAL	- Associação Brasileira do Alumínio
SE	- Elipsometria Espectroscópica
ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas
Al_2O_3	- Óxido de Alumínio
$\text{Al}_2(\text{OH})_3$	- Hidróxido de Alumínio (bohemita)
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	- Hidróxido de Alumínio (bayerita)
O_2	- Oxigênio
Al	- Alumínio
H_2O	- Água
H_2	- Hidrogênio
$^\circ\text{C}$	- Grau Celsius
Al^0	- Alumínio Metálico
Al^{3+}	- Íon de Alumínio
e^-	- Elétron
NaCl	- Cloreto de Sódio
pH	- Potencial Hidrogeniônico
v	- Velocidade de Propagação da Onda
λ	- Comprimento de Onda
f	- Frequência
E	- Campo Elétrico
E_0	- Campo Elétrico no Vácuo
i	- Corrente
ω	- Frequência Angular
t	- Período
K	- Número de Propagação
x	- Posição
δ	- Fase Inicial
B	- Campo Magnético
B_0	- Campo Elétrico no Vácuo
n	- Índice de Refração
c	- Velocidade de Propagação da Onda no Vácuo

E_{t0}	- Campo Elétrico em Meio Transparente
N	- Índice Complexo de Refração
k	- Coeficiente de Extinção
ϵ	- Constante Dielétrica de um Meio
ϵ_1	- Componente real da função dielétrica
ϵ_2	- Componente imaginária da função dielétrica
δ_x	- Componente x da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
δ_y	- Componente y da fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas
E_{rp}	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção paralela ao plano de incidência
E_{rs}	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{ip}	- Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção paralela ao plano de incidência
E_{is}	- Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção perpendicular ao plano de incidência
E_{tp}	- Componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção paralela ao plano de incidência
r_p	- Índice complexo de reflexão de Fresnel para a componente paralela
r_s	- Índice complexo de reflexão de Fresnel para a componente perpendicular
ρ	- Parâmetro elipsométrico
θ	- Ângulo
θ_i	- Ângulo de incidência
θ_r	- Ângulo de reflexão
θ_t	- Ângulo de refração (transmissão)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do alumínio puro	17
Tabela 2: Nomenclatura Ligas de Alumínio.....	18
Tabela 3: Rugosidade média e desvio padrão de todas amostras.....	39
Tabela 4: Análise quantitativa EDS da amostra.....	41
Tabela 5: Espessura do óxido crescido naturalmente.....	44
Tabela 6: Índice de refração para comprimento de onda de 550nm, dados encontrados na literatura.....	51
Tabela 7: Espessura da camada de óxido anódico.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo anódico.....	21
Figura 2. Interface da reação.....	22
Figura 3: Representação esquemática de uma onda eletromagnética.....	23
Figura 4: Luz polarizada linearmente.....	24
Figura 5: Luz polarizada circularmente.....	25
Figura 6: Variação do estado de polarização de 0 a 2π	26
Figura 7: Luz polarizada elipticamente.....	26
Figura 8: Incidência de uma luz em um meio e suas componentes.....	27
Figura 9. Incidência de um feixe de luz por SE em uma amostra, alteração da polarização do feixe.....	29
Figura 10. Configuração do elipsometro.....	31
Figura 11: Lixatriz e lixa d'água.....	33
Figura 12: Politriz e pano de polimento.....	33
Figura 13: Amostras utilizadas no experimento.....	34
Figura 14: Microscópio Confocal Leica DCM3D.....	35
Figura 15: Elipsômetro Espectroscópico GES 5S da SEMILAB.....	36
Figura 16. Camadas na amostra em análise: interação do feixe de luz.....	37
Figura 17: Análise da amostra 1: a) Rugosidade na região central da amostra; b) Análise topográfica.....	38
Figura 18. Espectro EDS da amostra utilizada no experimento.....	41
Figura 19: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para a Amostra 1.....	42

Figura 20: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 1.....	43
Figura 21: Índice de refração em função do comprimento de onda para a camada de óxido da amostra 1.....	43
Figura 22: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$, amostra 1 em função do comprimento de onda para, após crescimento anódico.....	45
Figura 23: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 1, após crescimento anódico.....	45
Figura 24: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 2, após crescimento anódico.....	46
Figura 25: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 2, após crescimento anódico.....	46
Figura 26: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 3, após crescimento anódico.....	47
Figura 27: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 3, após crescimento anódico.....	47
Figura 28: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$, amostra 4 em função do comprimento de onda para após crescimento anódico.....	48
Figura 29: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$, em função do comprimento de onda para amostra 4, após crescimento anódico.....	48
Figura 30: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 5, após crescimento anódico.....	49
Figura 31: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$, em função do comprimento de onda para amostra 5, após crescimento anódico.....	49
Figura 32: Índice de refração das 5 amostras em função do comprimento de onda após crescimento anódico.....	50
Figura 33: Crescimento linear da camada de óxido anódico.....	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Alumínio e suas ligas.....	17
3.2	Corrosão e suas consequências	18
3.3	Óxidos de alumínio	19
3.4	Processo de Crescimento Anódico	20
3.5	Propagação das ondas eletromagnéticas	23
3.1	Incidência da Luz em um Meio	27
3.2	Elipsometria	29
3.3	Configurações do Equipamento	30
4	MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1	Preparo metalográfico das amostras.....	32
4.2	Análise confocal.....	35
4.3	Análise elipsometria	36
5	RESULTADOS	38
5.1	Análise confocal.....	38
5.2	Análise de Elipsometria	40
5.2.1	Análise da amostra em EDS.....	40
5.2.2	Análise óxido crescido naturalmente	42
5.2.3	Análise do óxido crescido após o processo de crescimento anódico	44
6	CONCLUSÕES	53
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

1 INTRODUÇÃO

Encontrado de forma abundante na crosta terrestre, porém de uso comercial em larga escala relativamente recente, o alumínio é um metal não ferroso de número atômico 13, com baixa densidade e resistente a corrosão (ABAL, 2017). Encontrando-se na forma de óxido na maioria das vezes na natureza, o processo de refino foi desenvolvido no final do século XIX por Bayer e Hall-Heroult (NAMBOOTHIRI et al, 2007), tornando a produção desse metal em escala comercial viável.

O desenvolvimento das primeiras ligas de alumínio tornou esse metal flexível a diversas aplicações, uma vez que uma das principais limitações do alumínio puro é com relação a sua baixa resistência mecânica (SHARMA et al, 2017).

Segundo Gomes e Bresciani (1987), a primeira liga que foi utilizada a nível comercial foi o chamado duralumínio que se trata de adições de cobre ao metal tornando possível o endurecimento do material através do tratamento térmico.. Há hoje uma grande gama de ligas de alumínio utilizadas em diferentes aplicações que vão desde aplicações em alta tecnologia como o uso em componentes aeronáuticos e navais até a indústria de alimentos e utensílios domésticos (ABAL, 2017).

De acordo com Gentil (1996), uma das características mais visadas deste metal e suas ligas é a resistência à corrosão em diversos tipos de ambiente, isso ocorre devido uma característica importante, a formação de uma camada de óxido superficial (camada de passivação). Em termos termodinâmicos, o alumínio deveria ser um metal com baixa resistência a corrosão (HABASHI et al, 2003), porém a formação de uma camada fina, na ordem de angstroms, e extremamente compacta e aderente de óxido de alumínio (Al_2O_3) é formada, tornando o material resistente a corrosão nas mais diversas aplicações (ZHANG et al, 2017).

O processo de formação da camada de passivação é um processo natural. No caso do alumínio se dá devido a grande afinidade com o oxigênio, isso o torna um dos metais mais utilizados para evitar a corrosão em diversos meios (GENTIL, 1996).

Há outras maneiras de promover o crescimento da camada de óxido de alumínio, uma das formas mais comuns é o crescimento anódico (WIATROWSKI et al, 2016; VAN GILS et al, 2004; STEIN et al, 2002; DE LAET et al, 1991; SCHNYDER E KOTZ, 1992). Este processo promove um crescimento de uma camada mais espessa que a crescida naturalmente, e como consequência com capacidade maior de proteção

contra corrosão. Outra característica do óxido de alumínio é ser transparente e condutor, além de ter espessura da ordem de nanômetros, podendo ser utilizado em circuitos elétricos e bateria de alta eficiência (SCHNYDER E KOTZ, 1992).

O processo de oxidação promovido pelo crescimento anódico pode se dar em diversas formas, mas o princípio básico é a presença de uma diferença de potencial com a liga metálica em contato com uma solução adequada (STEIN et al, 2002). Controlando a diferença de potencial é possível avaliar a taxa de crescimento, dessa forma prever a espessura da camada de óxido (DE LAET, 1991).

A formação de camadas de óxido de alumínio pode afetar as propriedades ópticas do material como, por exemplo, os valores dos índices de refração, e ainda alterar a morfologia da superfície, alterando a sua rugosidade original. A caracterização da formação das camadas de óxido torna-se então necessária para a garantia da qualidade das propriedades finais do produto.

Uma das formas de avaliar a espessura dos óxidos, rugosidade e as propriedades ópticas de uma amostra é através da elipsometria espectral ou espectroscópica (“*Spectroscopic Ellipsometer – SE*”), sendo uma técnica de alta precisão e não destrutiva (VEDAM, 1998). Através dessa técnica é possível avaliar as características do material através da mudança de polarização de um feixe de luz incidente em sua superfície (ASPNES, 2014). A interação da onda eletromagnética com o material e o uso de modelos matemáticos retorna estimativas do índice de refração, do coeficiente de extinção e das espessuras das camadas porventura existentes, dessa forma, possibilitando a obtenção das propriedades ópticas, dielétricas e da espessura das camadas de óxidos (FUGIWARA, 2003; TOMPKINS, 1993).

Determinar a influência da camada de óxido de alumínio nas propriedades ópticas de um material é importante uma vez que a formação proposital desse tipo de óxido é uma poderosa ferramenta contra a oxidação em diversas aplicações (UPRETY, 2017). A utilização da espectrometria espectral na caracterização é uma ferramenta importante, pois é possível fazer uma avaliação a nível manométrico, com elevada precisão e de maneira não destrutiva.

Este trabalho foi dividido de forma que, no capítulo 2, encontram-se os objetivos principais e específicos, no capítulo 3 é descrita a fundamentação teórica com informações sobre o alumínio e suas ligas, passando pelos problemas da corrosão, como o óxido de alumínio é utilizado para controle deste fenômeno, sobre crescimento

anódico, propriedades óticas e como a elipsometria avalia os parâmetros do material. Já no capítulo 4 encontra-se a metodologia na qual foi realizada a pesquisa, descrevendo o preparo metalográfico das amostras, e as análises microscópicas e espectoscópicas. No capítulo 5 estão os resultados obtidos com a discussão pertinentes, comparando com a literatura disponível e, no último capítulo, as conclusões do trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente estudo visa caracterizar a camada de óxido de alumínio formado inicialmente de forma espontânea e posteriormente por anodização potencioestática sobre o substrato de alumínio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Medir a rugosidade das amostras com óxido crescido naturalmente;
- b) Obter as propriedades ópticas por elipsometria da camada de óxido antes da anodização;
- c) Promover a anodização das amostras;
- d) Obter as propriedades ópticas por elipsometria da camada de óxido em função da tensão aplicada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Alumínio e suas ligas

Sendo o alumínio o metal não ferroso mais utilizado a nível mundial e um dos metais mais abundantes da crosta terrestre (ABAL, 2017), há diversos estudos anualmente deste material e suas ligas.

A atratividade do uso deste material se dá principalmente pela alta capacidade de resistência a corrosão, alta reflexibilidade da luz e condutividade elétrica, aliada a versatilidade de propriedades mecânicas das diversas ligas desenvolvidas (GOMES E BRESCIANI, 1987). As propriedades do alumínio puro encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1. Propriedades do alumínio puro

Número Atômico	13
Massa Atômica	26,98 u
Densidade	2,7 mg/m ³
Ponto de Fusão	660 °C
Calor Específico	400 J/kg.K
Calor Latente de Fusão	397 kJ/kg
Condutividade Térmica	247 W/m.K
Resistividade Elétrica	26,55 nΩ.m
Condutibilidade Elétrica	64,94 % IACS
Estrutura Cristalina	CFC

Fonte: (Adaptado: GOMES E BRESCIANI, 1987).

O alumínio puro possui boa resistência a corrosão e elevada condutividade elétrica e térmica, porém é um material macio com pouca aplicabilidade. A adição de elementos de liga ao processo de fabricação pode promover a formação de ligas de alumínio com melhores propriedades mecânicas e ainda elevar o potencial de resistência a corrosão..

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) classifica as ligas de alumínio de acordo com o principal elemento de liga de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Nomenclatura Ligas de Alumínio

Nomenclatura	Elemento de Liga Principal
1xxx	Nenhum
2xxx	Cobre
3xxx	Manganês
4xxx	Silício
5xxx	Magnésio
6xxx	Magnésio e Silício
7xxx	Magnésio e Zinco
8xxx	Outros

Fonte: (Adaptado: ABNT NBR 6834, 1981)

Nesta tabela para a série 1xxx os valores que substituem os dois últimos x indicam a porcentagem de alumínio na composição que vai além dos 90% e nas séries de 2 à 8 os 2 últimos indicam a composição de alumínio e o anterior são traços de outros elementos de liga presente (ABNT NBR 6834, 1981).

Ligas de alumínio com adição de cobre ou manganês são possíveis de ser tratadas termicamente visando um aumento da resistência mecânica, elevando assim a gama de aplicabilidade, sendo que o cobre reduz a resistência à corrosão e o manganês aumenta. Este tipo de liga é muito encontrado em latas de bebidas e alimentos em conserva (GOMES E BRESCIANI, 1987).

As ligas com adição de silício, magnésio e zinco são tratáveis termicamente por endurecimento e precipitação, sendo muito utilizada como peças fundidas devido a capacidade de preenchimento do molde, e não propagação de trincas. A flexibilidade de resistência mecânica e a capacidade de produção de peças com formas complexas torna esta liga muito utilizada na indústria automotiva e aeronáutica (CHROMINSKI, 2015).

3.2 Corrosão e suas consequências

Em seu estudo, Dilhermando (2016) divulgou que a corrosão é considerada um dos principais fatores de deterioração de equipamentos influenciando diretamente na economia como um todo, com um impacto de cerca de 3% do PIB mundial em 2012. Este fato leva a cada vez mais pesquisadores estudarem este processo a fim de evitar ou controlar os danos provocados.

O efeito da corrosão ocorre geralmente em materiais metálicos e se dá por uma ação química com o meio na qual o metal está presente. Ela pode ser agravada por esforços mecânicos, sendo iniciada na superfície em contato com o meio, provocando uma reação com o material (GENTIL, 1996).

A forma como a corrosão ocorre pode ser variável, sendo que no caso de metais pode se dar por meio eletroquímico como a interação do oxigênio formando óxidos ou por meio químico através da ação de reagentes e variação de temperatura (DILHERMANDO, 2016).

No caso do alumínio a interação com um meio que apresenta oxigênio leva a formação natural do óxido de alumínio, e muitas vezes é um efeito desejado devido à formação da camada de passivação. Essa camada de óxido é fina, com forte aderência e compacta, e age como proteção para o material a diferentes meios corrosivos (GENTIL, 1996).

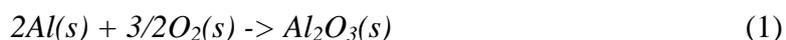
Há outras formas de crescimento da camada de óxido de alumínio como por exemplo pulverização catódica, deposição a laser, por vapor químico ou físico ou de forma anódica, dependendo da aplicação desejada (DOMENICI, 2015).

O processo de corrosão trata-se da tendência do metal de retornar a sua forma mais estável, ao tentar evitar esse processo é desejável controlar ou prevenir esse tipo de reação, a camada de passivação diminui a taxa de corrosão e ela é muito utilizada em diversos materiais com essa finalidade.

3.3 Óxidos de alumínio

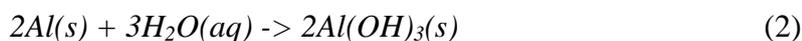
A formação dos óxidos ocorre devido a grande afinidade do alumínio com o oxigênio, sendo que este segundo elemento pode estar presente em diversas formas no meio. A elevada afinidade torna o metal sempre recoberto por essa fina camada, com uma característica bastante compacta.

A equação na qual ocorre este tipo de reação é:



Quando o metal se encontra em contato com água pode ocorrer diversas formas de hidróxidos, dependendo das condições, ainda podendo haver diversas fases cristalográficas (MUSIC et al, 1998).

A reação é determinada pela seguinte equação:



Uma das formas de obtenção do óxido de alumínio (Al_2O_3) com morfologia diferente, com potencial de prevenção a corrosão maior que o natural e hidróxidos é através da desidratação dos compostos hidratados, com auxílio de temperatura (STEIN et al, 2001). O excesso de temperatura deste tipo de processo pode provocar um efeito contrário e tornar o material suscetível a corrosão (DIGNE et al, 2002).

Ao entrar em contato com a água (solução neutra), a transformação ocorre em etapas, inicialmente forma-se uma camada compacta de Al_2O_3 na superfície do metal seguida por uma camada cuja morfologia é porosa de $Al_2(OH)_3$ (DIGGLE et al, 1969). Com o passar do tempo em contato com a água a estrutura se transforma em $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, que é mais resistente a corrosão que o hidróxido anterior (DRAZIC et al, 1999; VERDES et al, 1992).

Além da formação natural e da formação em contato com a água, uma das formas mais utilizadas para a obtenção de óxido de alumínio é através do processo de anodização (VAN GILS et al, 2004). A morfologia do Al_2O_3 é diretamente afetada pelos parâmetros do processo e da solução em questão (DE LAET et al, 1991).

Quando em elevadas tensões ou tempo de exposição do metal ao processo mais longo a espessura da camada tende a crescer, melhorando a resistência a corrosão, ainda, dependendo da solução na qual é submetido o processo há dos tipos diferentes de camadas, a do tipo porosa ou barreira (DE LAET et al, 1991; SCHNYDER E KÖTZ, 1992).

3.4 Processo de Crescimento Anódico

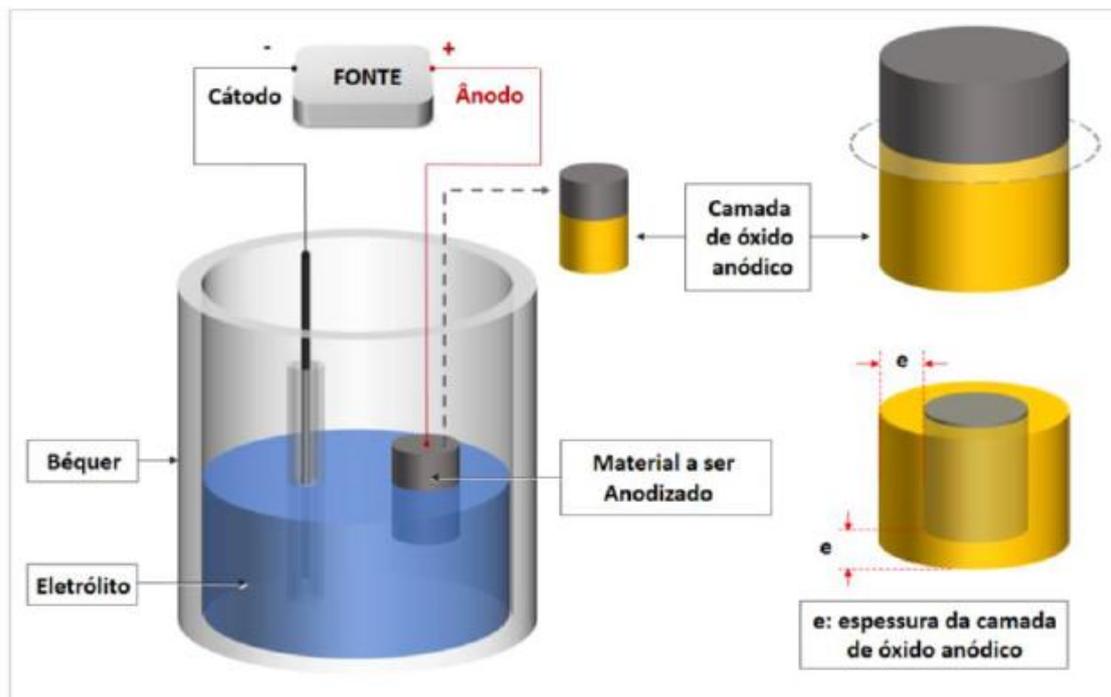
O processo de crescimento anódico é um processo eletroquímico, na qual ocorre o crescimento da camada de óxido de forma controlada. Os parâmetros do processo

devem ser ajustados de acordo com a característica desejada da camada (SCHNYDER E KÖTZ, 1992).

O metal na qual será realizado o processo é ligado a uma fonte de tensão, tornando-se o anodo, e um metal inerte ao processo é ligado ao polo negativo tornando-se o catodo. Uma solução adequada ao material e ao tipo de morfologia desejada da camada deve ser utilizada neste procedimento.

Um esquema do processo encontra-se na Figura 1:

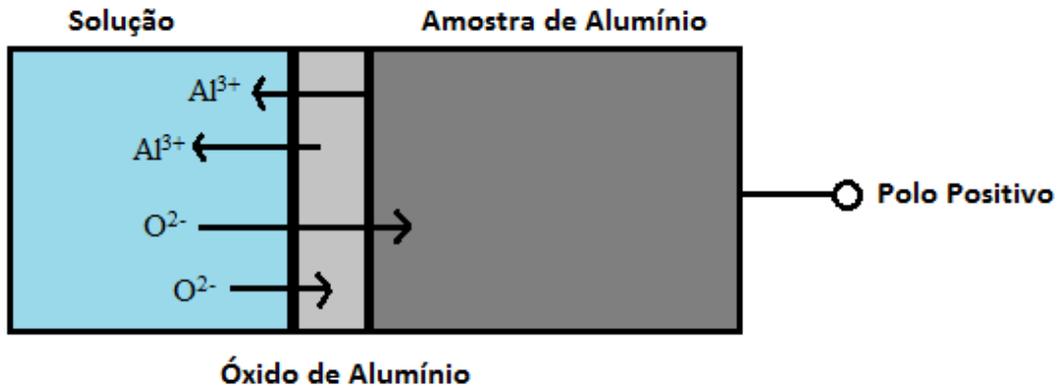
Figura 1. Processo anódico



Fonte: (Adaptado: RODRIGUES, 2018).

Uma vez que já existe uma camada de óxido natural na amostra antes do processo anódico, a reação durante o experimento se dá em 2 etapas distintas, uma delas entre a solução e o óxido e a outra entre o óxido e o metal, conforme Figura 2:

Figura 2. Interface da reação

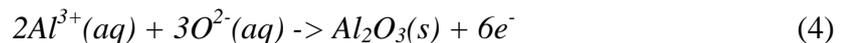


Fonte: (Acervo pessoal).

Quando ocorre a diferença de potencial entre a amostra metálica e a solução (eletrólito) na interface do óxido natural começa a formação de cátions Al^{3+} conforme a seguinte equação:



E ânions (O^{2-}) provenientes do eletrólito entram na camada de óxido até chegar à amostra, que reage com o cátion formando o óxido de acordo com a seguinte reação:



A taxa de formação desses óxidos é proporcional à densidade de corrente, caso a mesma é mantida constante, a espessura da camada deste óxido deve aumentar conforme aumenta a tensão aplicada (LOHNER E PETRIK, 2015).

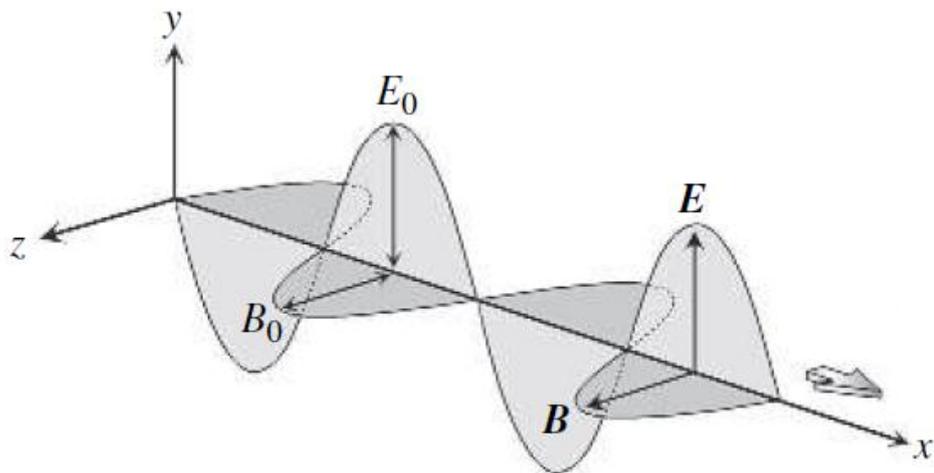
O óxido de alumínio crescido de forma anódica pode ser de dois tipos morfológicos: barreira ou poroso. Os do primeiro tipo são formados a partir de eletrólitos com pH próximos ao neutro e possuem características de serem bastante compactos, altamente resistentes à corrosão (SCHNYDER E KÖTZ, 1992). Já os tipos porosos são provenientes de soluções ácidas, possuem estruturas hexagonais e possuem diversas aplicações uma vez que possuem boa resistência à corrosão e ainda elevada condução elétrica e reflexão da luz (DE LAET, 1991).

3.5 Propagação das ondas eletromagnéticas

Segundo Hecht (2017), a luz foi estudada em detalhes por Maxwell, que, em seu trabalho defendeu que se tratava de uma onda, com características eletromagnéticas e se propagava no vácuo com a mesma velocidade que a da luz, teoria essa que foi comprovada por Hertz alguns anos depois.

Estes tipos de ondas são transversais, compostas por campos magnéticos e elétricos que vibram ortogonalmente entre si, e também em relação a sua direção de propagação Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática de uma onda eletromagnética



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003).

Ao interagir com um meio, a onda eletromagnética pode refletir, refratar ou ser absorvida, dessa forma deixa de apresentar as mesmas propriedades em todas direções do espaço com relação a sua direção de propagação (HECHT, 2017).

As diferentes frequências e comprimentos das ondas eletromagnéticas formam um espectro com diversas regiões, de acordo com as propriedades, que incluem a luz visível, ondas de rádio, raios-x dentre outras.

Ainda, as ondas eletromagnéticas podem ser descritas em formato unidimensional de acordo com as equações a seguir (FUJIWARA, 2013):

$$E = E_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (5)$$

$$B = B_0 \exp[i(\omega t - Kx + \delta)] \quad (6)$$

Na qual, E é o campo elétrico, E_0 a amplitude do campo elétrico, i representando o número complexo, ω a frequência angular, t o tempo, K o número de onda, x a posição, δ a fase inicial, B o campo magnético e B_0 a amplitude do campo magnético.

Em termos práticos, os valores da componente magnética são bem menores que os elétricos, por isso, em diante, será levada em consideração a componente elétrica da transmissão, omitindo a outra parte (FUJIWARA, 2003).

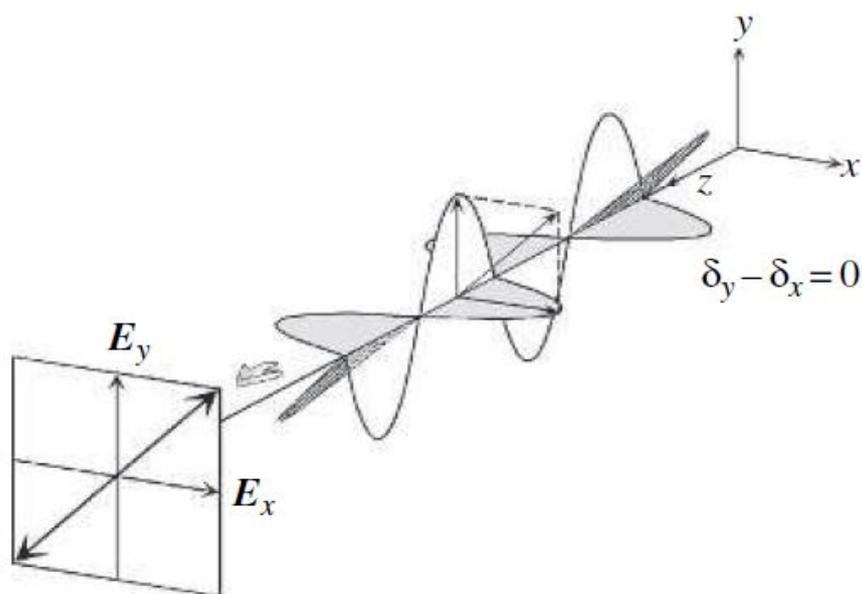
Ao se propagar, a luz é composta por varias ondas com diversas fases e frequências, ao alinhar a propagação do campo eletromagnético a uma direção preferencial, ocorreu o chamado fenômeno da polarização (HETCH, 2017).

A polarização pode ser de três tipos: linear, circular ou elíptica, de acordo com o formato geométrico desenhado pelos vetores da componente elétrica da onda eletromagnética (FUJIWARA, 2003).

Se a onda estiver propagando na direção do eixo z e a diferença fases da componente x e y da equação 1 for nula, pode-se dizer que luz está linearmente polarizada (FUJIWARA,2003)

A Figura 4 ilustra este tipo de polarização.

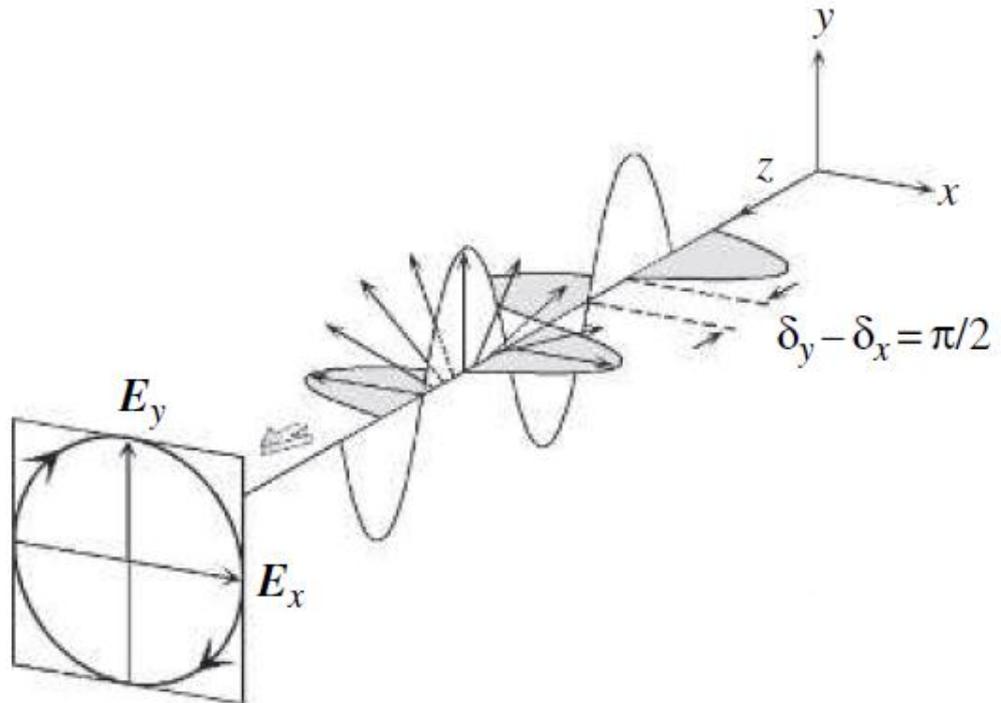
Figura 4: Luz polarizada linearmente.



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

Quando a diferença de fase da equação 1 for $\pi/2$, conforme mostra na figura 5, o desenho formado pelos vetores da componente elétrica será um círculo, chamando assim de luz circularmente polarizada.

Figura 5: Luz polarizada circularmente.

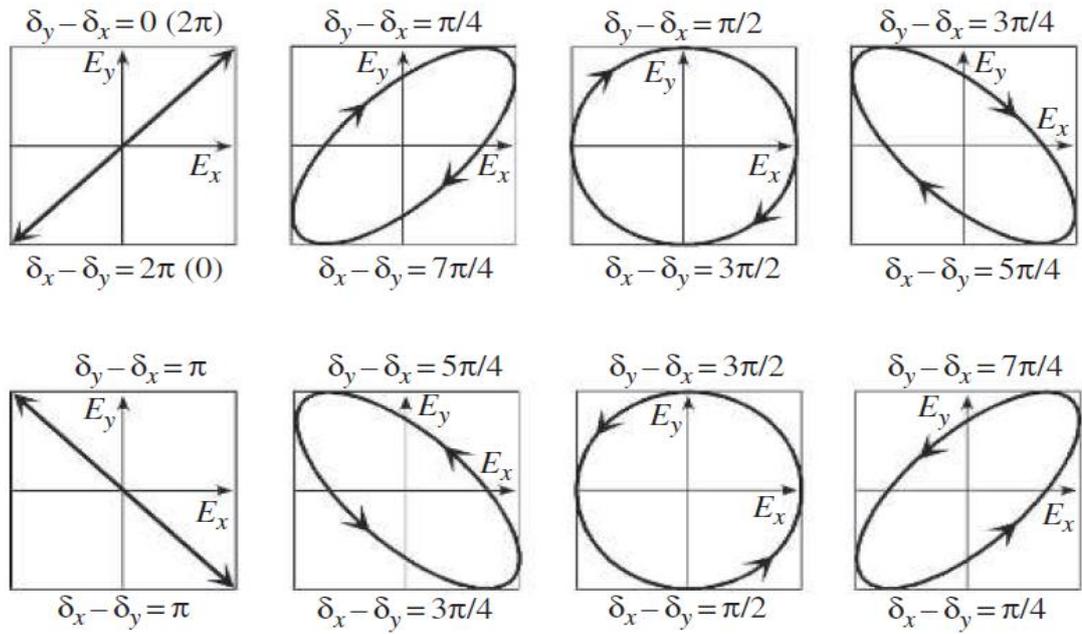


Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

Tanto a polarização linear quanto a circular são casos específicos de uma polarização chamada de elíptica. Neste tipo de polarização a diferença de fases engloba todas as diferenças de fases para a variação do estado de polarização em uma sequência de 0 a 2π (FUJIWARA, 2003).

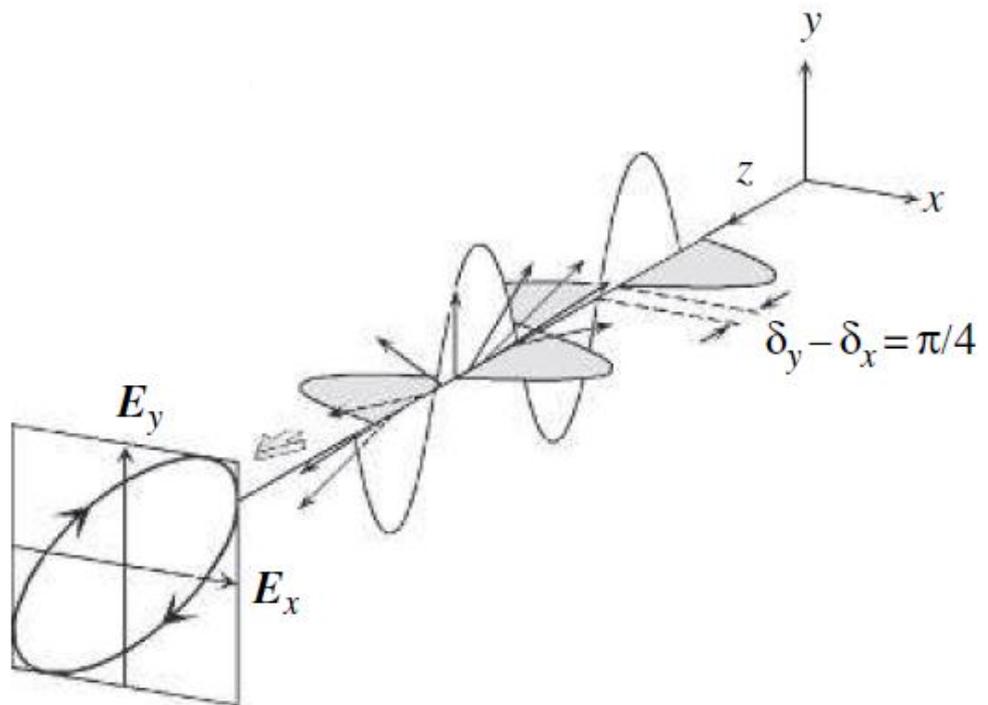
Figura 6 mostra os formatos de elipse para as diferenças de fase e a Figura 7 mostra um exemplo de propagação de uma onda polarizada na direção z.

Figura 6: Variação do estado de polarização de 0 a 2π



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

Figura 7: Luz polarizada elípticamente.



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

A polarização elíptica é essencial no estudo da elipsometria uma vez que duas grandezas são estudadas a partir da reflexão da luz polarizada oriundas da amostra em estudo, que é a razão entre as componentes E_x e E_y , chamada de tangente de ψ , e a diferença de fases (δ_x e δ_y) que é representada por Δ .

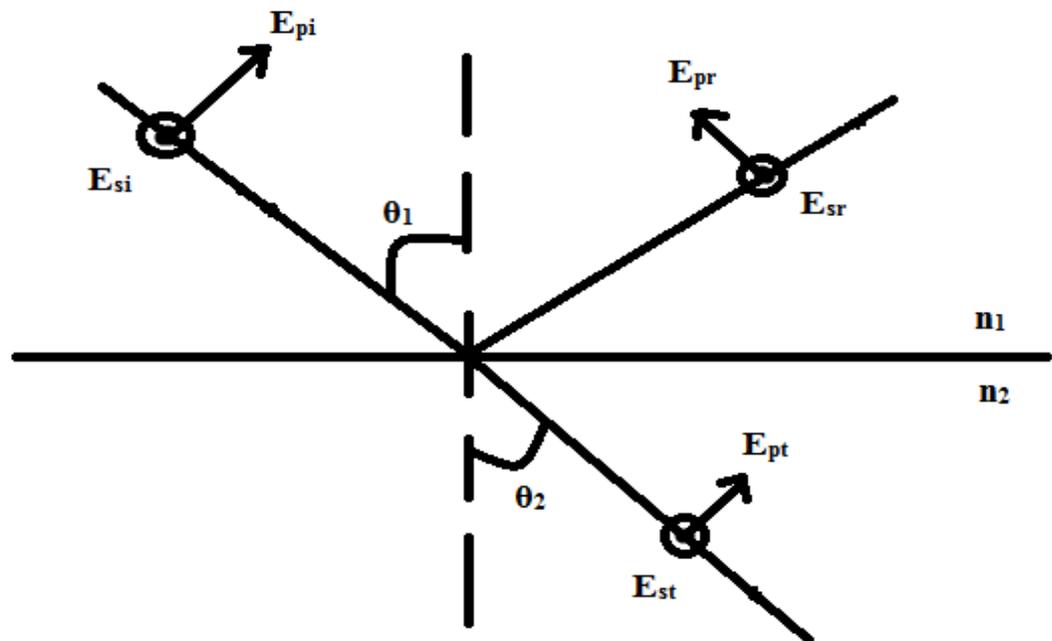
3.1 Incidência da Luz em um Meio

Ao atingir um meio qualquer a luz pode ser absorvida, refletida ou refratada de acordo com o tipo de material em questão (HETCH, 2017).

Em um caso específico de uma luz polarizada paralelamente, ao entrar em contato com um meio, em sua reflexão o campo elétrico pode ser decomposto em duas componentes em relação ao plano de incidência, uma componente paralela (p) e outra perpendicular (s) (FUJIWARA, 2003).

Na Figura 8 temos um exemplo da incidência de uma luz em um meio qualquer onde θ_1 é o ângulo de incidência, θ_2 ângulo de refração, n_1 índice de refração do meio 1 e n_2 do meio 2, os subíndices das componentes da luz significam: i para incidente, r para refletida, t para transmitida, p para paralelo e s para perpendicular.

Figura 8: Incidência de uma luz em um meio e suas componentes.



Fonte: (Acervo pessoal).

As componentes refletidas e refratadas podem ser equacionadas em função das componentes do campo elétrico incidente e de um termo chamado índice de refração complexo, N .

O índice de refração complexo é função do índice de refração dado por $n=c/v$, onde c é a velocidade da luz no vácuo e v velocidade da luz no material em estudo, e k , chamado de coeficiente de extinção que trata do quanto de luz um material é capaz de absorver.

$$N = n - ik \quad (7)$$

As equações envolvendo as componentes refletidas e refratadas foram desenvolvidas por Fresnel e serão expostas a seguir, onde E_{rp} é a componente do campo elétrico do feixe refletido na direção paralela ao plano de incidência, E_{rs} é a componente do campo elétrico do feixe refletido na direção perpendicular ao plano de incidência, E_{ip} , a componente do campo elétrico do feixe incidente na direção paralela ao plano de incidência E_{is} a componente do campo elétrico do feixe incidente na direção perpendicular ao plano de incidência e E_{tp} a componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção paralela ao plano de incidência.

Para a reflexão:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_t \cos \theta_i - N_i \cos \theta_t}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (8)$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_i \cos \theta_i - N_t \cos \theta_t}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (9)$$

Já para a transmissão temos:

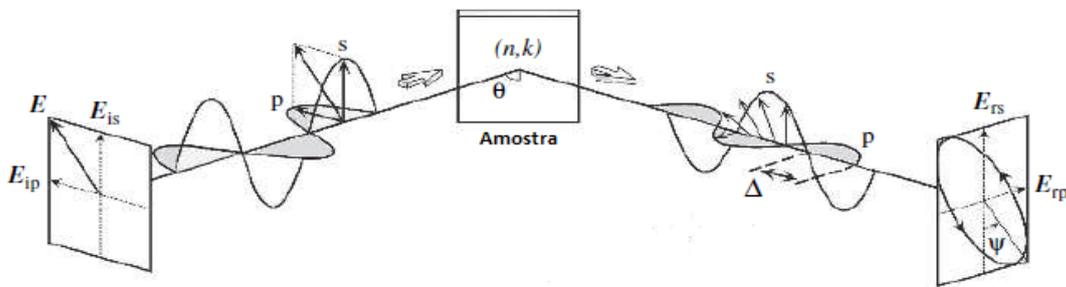
$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_t \cos \theta_i + N_i \cos \theta_t} \quad (10)$$

$$t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2N_i \cos \theta_i}{N_i \cos \theta_i + N_t \cos \theta_t} \quad (11)$$

3.2 Elipsometria

Esta técnica avalia a alteração de polarização de um feixe de luz através de sua reflexão em uma amostra e associação, Figura 9. Essa alteração é medida através dos parâmetros Ψ , variação do ângulo de polarização, e Δ , ângulo de fase entre as componentes de uma onda. Sendo esta técnica indireta, esses dados podem ser convertidos, mediante modelamento, a informações importantes, como o coeficiente de extinção e índice de refração.

Figura 9. Incidência de um feixe de luz por SE em uma amostra, alteração da polarização do feixe.



Fonte: (Adaptado: FUJIWARA, 2003)

Os valores de n e k serão obtidos através das equações descritas no ítem 3.1 de forma indireta, através dos parâmetros Ψ e Δ . Porém, primeiramente é necessário definir um coeficiente de reflexão normalizado ρ (FUJIWARA, 2003):

$$\rho = \tan\Psi \exp(i\Delta) = r_p/r_s = (E_{rp}/E_{ip}) / (E_{rs}/E_{is}) \quad (12)$$

A obtenção desses valores, como foi vista, é de forma indireta através da alteração dos parâmetros de polarização, de forma facilitada é possível utilizar softwares de modelagem computacional e dessa forma obter valores de $\tan\Psi$ e $\cos\Delta$, gerando uma curva na qual é possível comparar a um banco de dados (nk file), podendo dessa forma chegar aos valores das propriedades elétricas e ópticas do material.

Uma vez que há a possibilidade do material da amostra não estar contido a esse banco de dados, é necessário modelar através das equações descritas anteriormente.

Uma vez que ocorre uma dependência de modelos para a análise de dados, um dos fatores primordiais da técnica é um conhecimento elevado do material em estudo. Outro fator que pode interferir nos resultados finais é a irregularidade da superfície, tornando a etapa do preparo metalográfico essencial.

Para avaliar a superfície da amostra, a microscopia confocal é uma técnica poderosa, pois consegue avaliar a rugosidade superficial em amostras metálicas com elevada precisão.

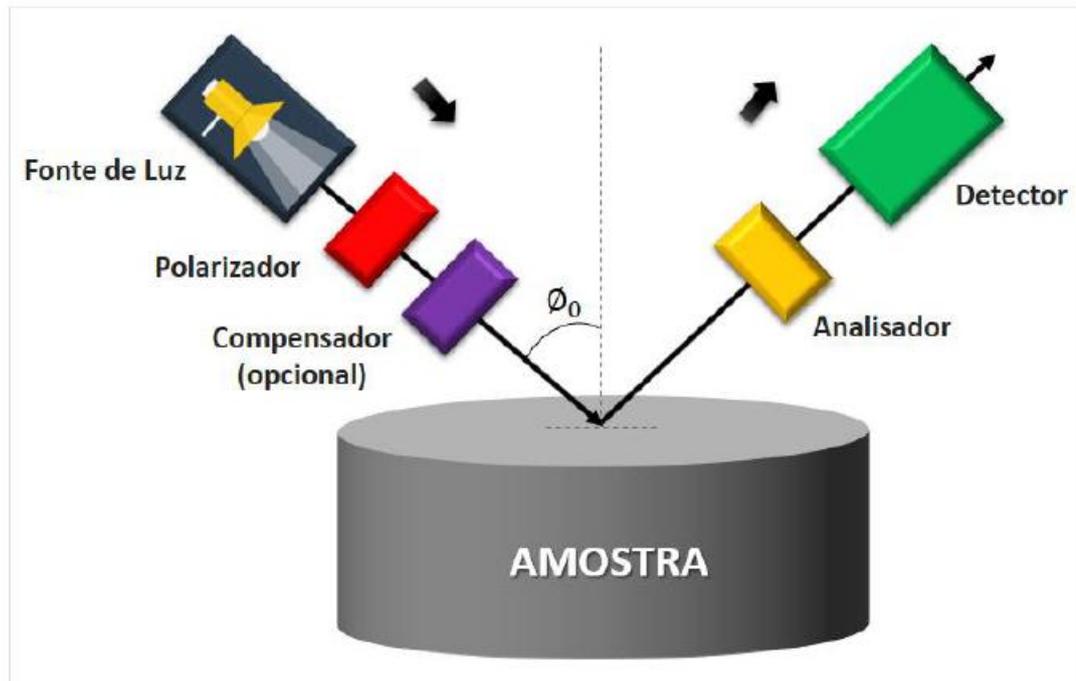
Este tipo de equipamento faz uma varredura na superfície da amostra e, através da diferença de contrastes, constrói imagens tridimensionais em nível microscópicos, gerando valores de variação de rugosidade.

As medidas confocal podem retornar diversos resultados de acordo com a análise desejada, no caso de amostras que serão submetidas a elipsometria a norma DIN 4768/ISO 4288 (ISO 4288, 1996) indica critério para medidas de materiais metálicos.

3.3 Configurações do Equipamento

O equipamento possui uma configuração de acordo com o esquema da Figura 10, composto por uma fonte de luz de xenônio não polarizada. A luz passa por um polarizador, na qual polariza a luz linearmente, seguindo por um compensador para aumentar a intensidade do feixe, atingindo a amostra em um ângulo pré-determinado.

Figura 10. Configuração do elipsometro



Fonte: (Adaptado: RODRIGUES, 2017)

Após a interação com a amostra a luz é refletida e atinge o analisador, verificando a forma de polarização da luz, em seguida segue para o detector (FUJIWARA, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparo metalográfico das amostras

O material de trabalho possui o formato de uma barra, porém a análise por elipsometria é feita em corpos de provas pequenos uma vez que o suporte onde é posicionada a amostra é pequeno. Um dos desafios do processo é a preparação do corpo de prova para análise, uma vez que é uma técnica sensível a qualquer variação de superfície.

O corte do material tem que gerar uma amostra com dimensões apropriadas, sem alterar a microestrutura do material e sem provocar distorções drásticas na superfície.

Visando um corte mais preciso, o material foi enviado ao Laboratório de metalografia do IME, que possui uma máquina de corte de precisão, modelo Minitom da fabricante Stuers com disco de diamante, apropriado ao corte de ligas de alumínio, com refrigeração.

Após a realização dos cortes, a elipsometria exige um tratamento superficial adequado das amostras, sendo assim, a próxima etapa foi lixamento superficial, Figura 11. O procedimento foi realizado no laboratório de metalografia da EEIMVR, utilizando lixas em uma sequência granulométrica de 400, 500, 600, 1200, 1500 e 2000, seguido por polimento em pasta de diamante de 1 μ m, Figura 12, procedimento esse similar ao recomendado por (GOMES E BRESCIANI, 1987).

Figura 11: Lixatriz e lixa d'água.



Fonte: (Acervo pessoal).

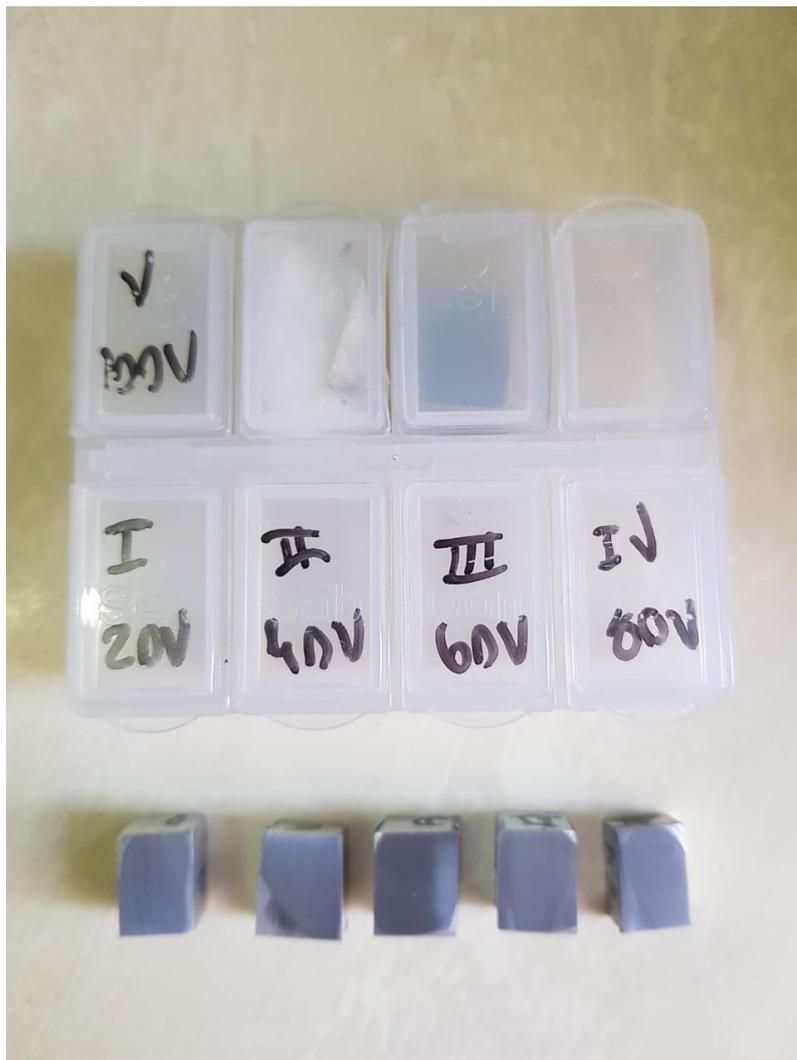
Figura 12: Politriz e pano de polimento



Fonte: (Acervo pessoal).

Por fim, o procedimento de preparação das amostras segue com a limpeza, identificação e armazenamento. Uma vez que será realizado o crescimento de camadas de óxido nas amostras, é necessário prevenir a oxidação atmosférica das amostras, portanto após o tratamento superficial metalográfico, foi feita a limpeza das amostras com água destilada, aplicação de álcool para retirar a umidade superficial, identificação das amostras e armazenamento em ambiente livre de umidade, Figura 13.

Figura 13: Amostras utilizadas no experimento



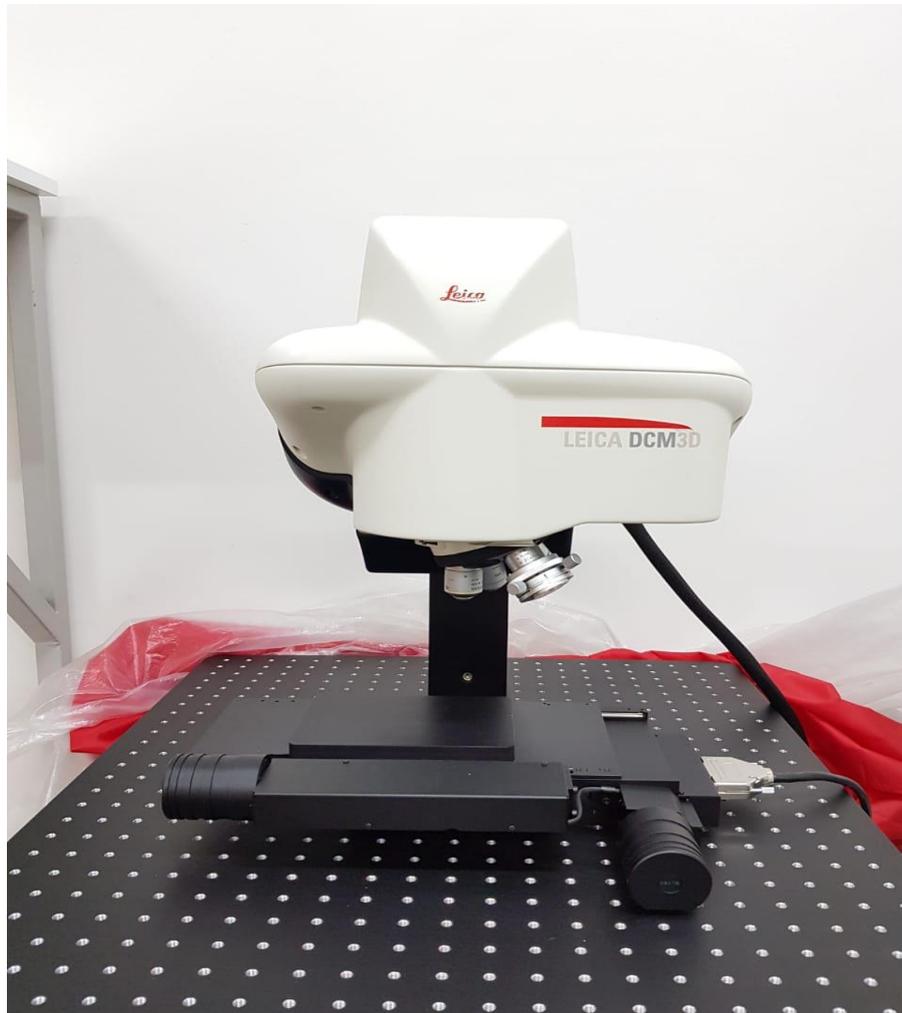
Fonte: (Acervo pessoal).

4.2 Análise confocal

Interferência da rugosidade e planicidade das amostras nas medidas elipsométricas é um fator crítico no momento de avaliar o modelo matemático adequado para a simulação de dados computacional. Uma forma precisa de análise da rugosidade superficial é através de um microscópio confocal.

O equipamento utilizado é um microscópio confocal interferométrico Leica DCM3D, disponível no laboratório do ICEX, Figura 14, análise esta feita com medidas de acordo com a norma de procedimento DIN 4768/ISO 4288 (ISO 4288, 1996).

Figura 14: Microscópio Confocal Leica DCM3D



Fonte: (Acervo pessoal).

Esta norma prevê que ocorra medida em 5 linhas pela superfície da amostra igualmente espaçadas, destas linhas é possível obter valores de rugosidade média (R_a)

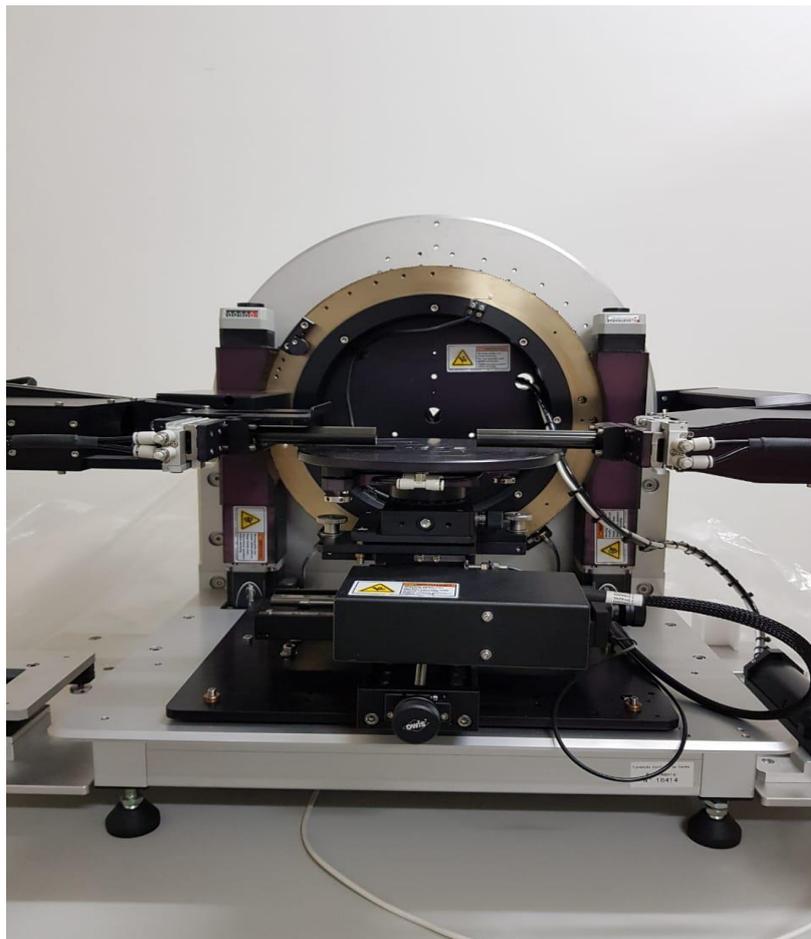
para cada região em análise, e em seguida calcular a média das medidas, obtendo assim uma estimativa da rugosidade total da amostra.

Foram realizadas também análises qualitativas da superfície da amostra através de imagens de topografia a superfície, uma vez que arranhões, porosidades ou inclusões podem interferir diretamente na análise elipsométrica.

4.3 Análise elipsometria

As medidas elipsométricas foram realizadas em um equipamento modelo GES 5S da SEMILAB, Figura 15, disponível no laboratório do ICEX. Este equipamento possui uma vasta faixa de espectros de comprimento de onda e de ângulos de incidência (GONÇALVES E IRENE, 2002), neste estudo limitou-se a incidência do feixe de luz no ângulo de 75° , e em três pontos diferentes da amostra

Figura 15: Elipsômetro Espectroscópico GES 5S da SEMILAB

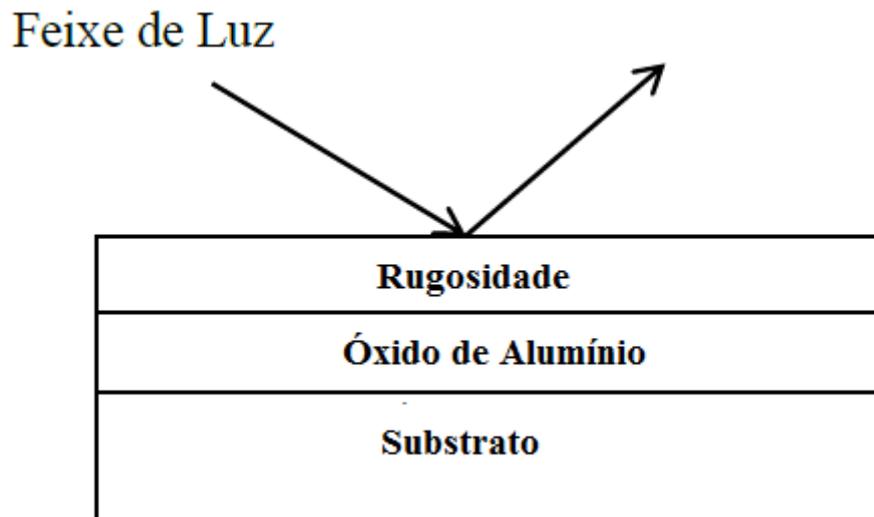


Fonte: (Acervo pessoal).

Após posicionar a amostra no local na qual se deseja a incidência do feixe de luz, são coletados valores de Ψ e Δ para cada comprimento de onda incidido. Esses valores são tratados no software *Spectroscopic Ellipsometer Analyser* (SEA), que geram curvas de regressão através da associação dos dados obtidos a modelos matemáticos de ajuste de acordo com a morfologia do óxido e condições de superfície.

No caso do presente estudo, foi considerada uma interação da luz em 3 camadas, Figura 16, compostas pelo material, camada de óxido de alumínio e a rugosidade.

Figura 16. Camadas na amostra em análise: interação do feixe de luz.



Fonte: (Acervo pessoal)

5 RESULTADOS

5.1 Análise confocal

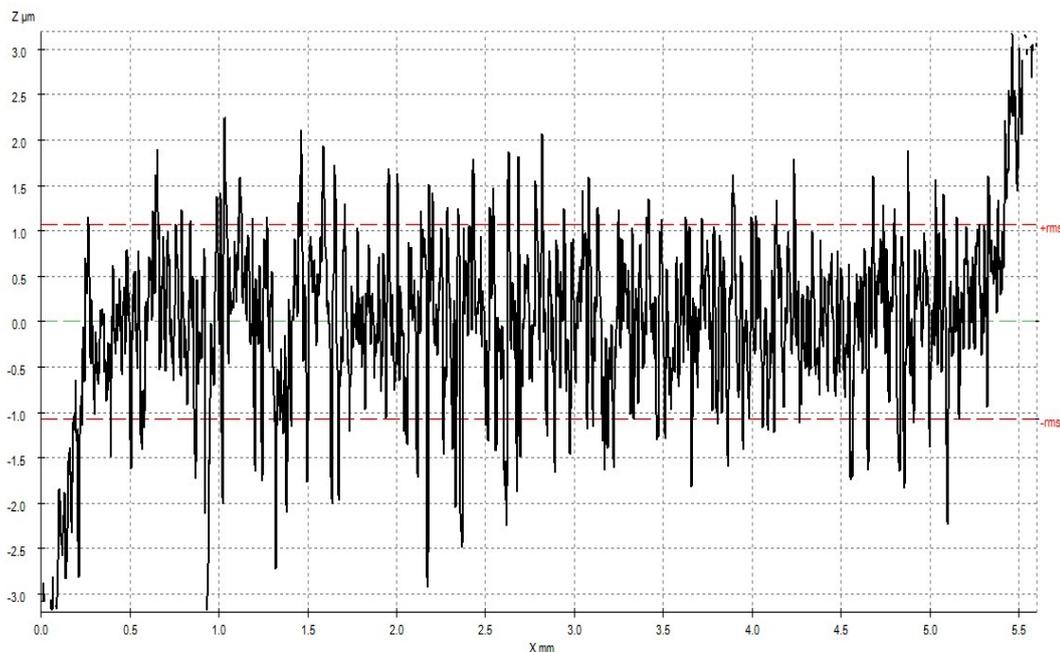
Foram realizadas medidas para 5 amostras, que foram posteriormente submetidas a análise em elipsometria. A análise de topografia e rugosidade influenciam diretamente neste tipo de análise.

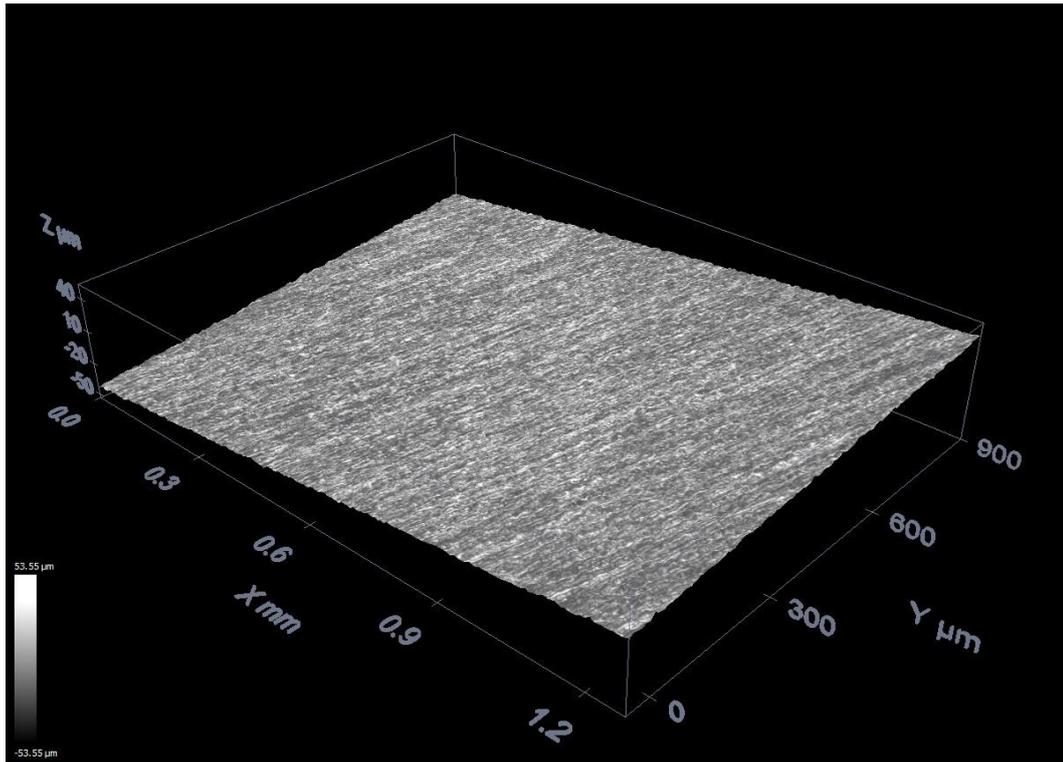
Todas as análises no confocal foram realizadas de acordo com a normal DIN 4768/ISO 4288 (ISO 4288, 1996). E o resultado obtido foram estão expressos em termos de topografia e da rugosidade ao longo da amostra medida em 5 linhas:

- **Amostra 1**

Será ilustrado com detalhes o perfil superficial da amostra 1, Figura 17, uma vez que as outras quatro amostras apresentaram um comportamento semelhante, será apenas apresentado o resultado para as mesmas.

Figura 17: Análise da amostra 1: a) Rugosidade na região central da amostra; b) Análise topográfica





Fonte: (Acervo pessoal).

Como é possível notar, tanto a rugosidade não apresentou grandes variações, apresentando uma variação média aproximada entre $1,0\mu\text{m}$ e $-1,0\mu\text{m}$, posteriormente todos valores estarão em uma tabela demonstrando este fato.

Já uma análise qualitativa da topografia é possível perceber uma ausência de marcas de arranhões, porosidade ou inclusões, fatores estes que poderiam interferir na avaliação elipsométrica, como consequência gerar valores duvidosos de propriedades.

As medidas de rugosidade ao longo da amostra, medidas de acordo com a norma DIN 4768, encontram-se na Tabela 3:

Tabela 3: Análise da rugosidade e desvio padrão das amostras em μm .

Linha	A1	A2	A3	A4	A5
L1	0,781	0,500	0,671	0,625	0,956
L2	0,802	0,478	0,666	0,557	0,970
L3	0,753	0,466	0,605	0,567	0,981
L4	0,750	0,502	0,742	0,542	1,115
L5	0,742	0,495	0,740	0,512	1,059
Rugosidade Média	0,766	0,488	0,685	0,561	1,016
Desvio Padrão	0,025	0,016	0,058	0,042	0,068

Avaliando os valores de rugosidade é possível notar um baixo valor de desvio padrão, o que indica uma uniformidade na superfície das amostras, um dos critérios desejados para avaliação elipsométrica.

A amostra 5 possui um valor superior as outras 4, uma vez que o processo de preparo metalográfico é todo manual, este tipo de discrepância pode ocorrer, porém este valor está em conformidade com a norma, que prevê uma rugosidade de até 2 μ m para amostras metálicas, neste caso todas as amostras estão com resultados satisfatórios.

5.2 Análise de Elipsometria

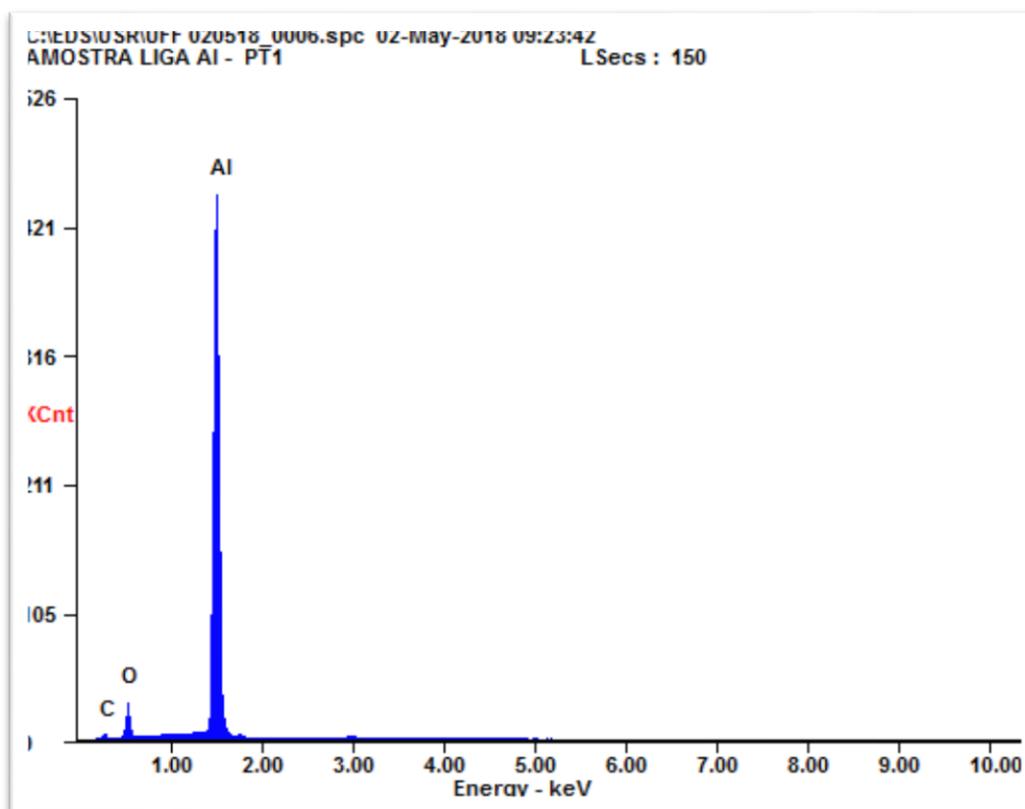
Em um primeiro momento foi realizada as medidas, modelamento e análise de resultados para a amostra crescida naturalmente e em seguida para as amostras após o crescimento anódico.

5.2.1 Análise da amostra em EDS

Uma vez que o conhecimento da composição do material é crucial na determinação do modelo adequado para a análise elipsométrica, foi realizado uma análise de EDS em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura.

O resultado do EDS é dado através de um espectro, na qual, quando comparado com uma base de dados do equipamento indica qualitativamente o elemento presente no material, Figura 18.

Figura 18. Espectro EDS da amostra utilizada no experimento



Fonte: (Acervo pessoal).

No Espectro podemos perceber a presença de Alumínio (*Al*), Oxigênio (*O*) e Carbono (*C*), sendo que, o primeiro elemento a composição majoritária, o oxigênio associado à camada de óxido formado de naturalmente e o carbono como indício de traços do processo de fabricação do material.

É possível também obter a composição de forma quantitativa, foram realizadas a análise em 3 pontos diferentes da amostra e os resultados estão na Tabela 4:

Tabela 4: Análise quantitativa EDS da amostra

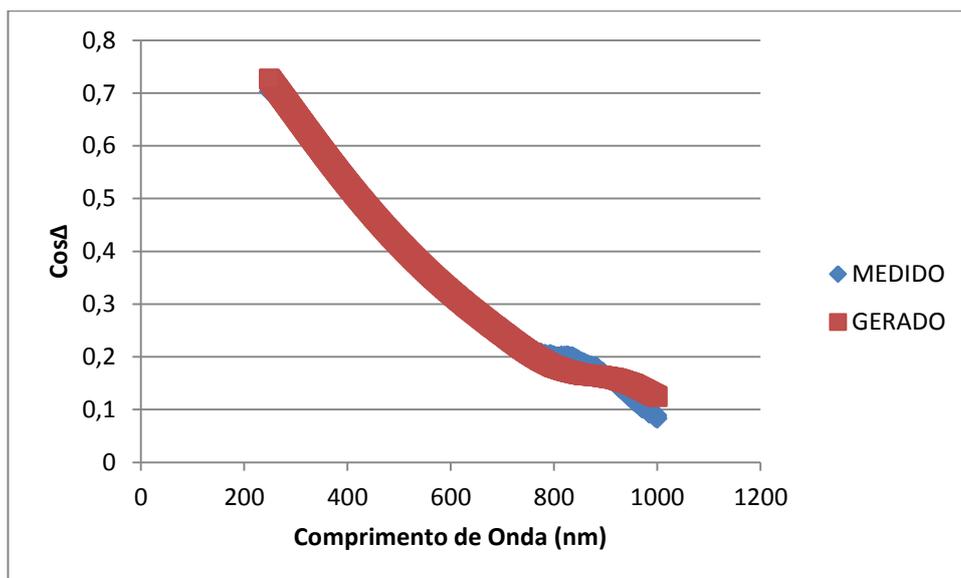
Elemento	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Média (%)	Desvio Padrão
Alumínio	90,33	89,10	90,53	89,99	0,59
Oxigênio	6,17	7,19	5,17	6,18	0,68
Carbono	3,50	3,71	4,30	3,84	0,31

5.2.2 Análise óxido crescido naturalmente

Após a análise confocal as amostras foram medidas no elipsômetro em um ângulo de incidência de 75° e três pontos distintos. A análise realizada no SEA foi feita adotando o modelo proposto pela Figura 16 o modelo matemático que melhor se adequou nesta etapa de análise foi o de Tauc-Lorentz, que é um modelo apropriado para a modelagem de óxidos condutores transparentes, o que é esperado do óxido de alumínio conforme a teoria (CZERMELY, 2012).

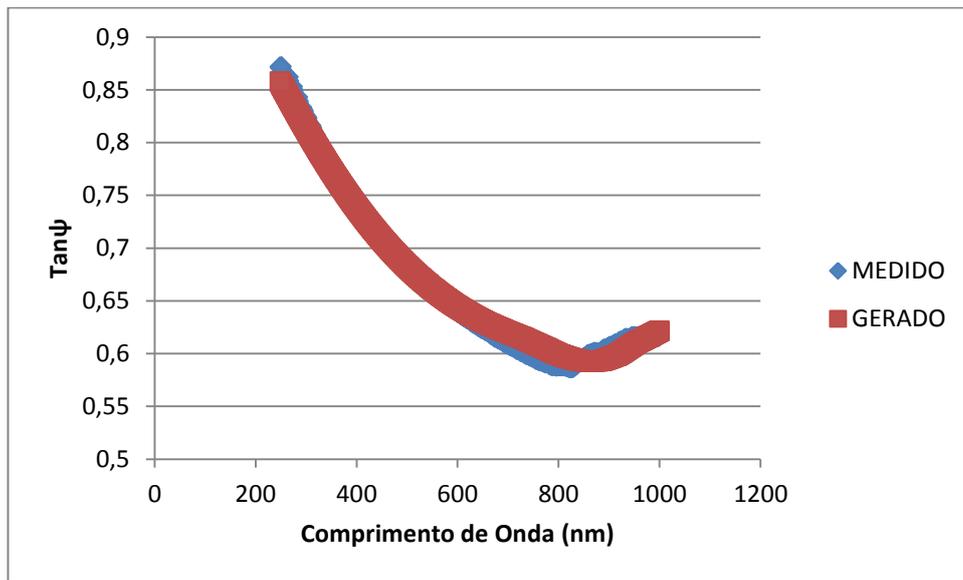
As Figuras 19 e 20 mostram os gráficos de $\cos\Delta$ e $\tan\psi$ com relação ao comprimento de onda para um dos pontos da amostra 1, antes da anodização. As outras amostras os gráficos ficaram similares, portanto não serão mostrados.

Figura 19: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para a Amostra 1.



Fonte: (Acervo pessoal)

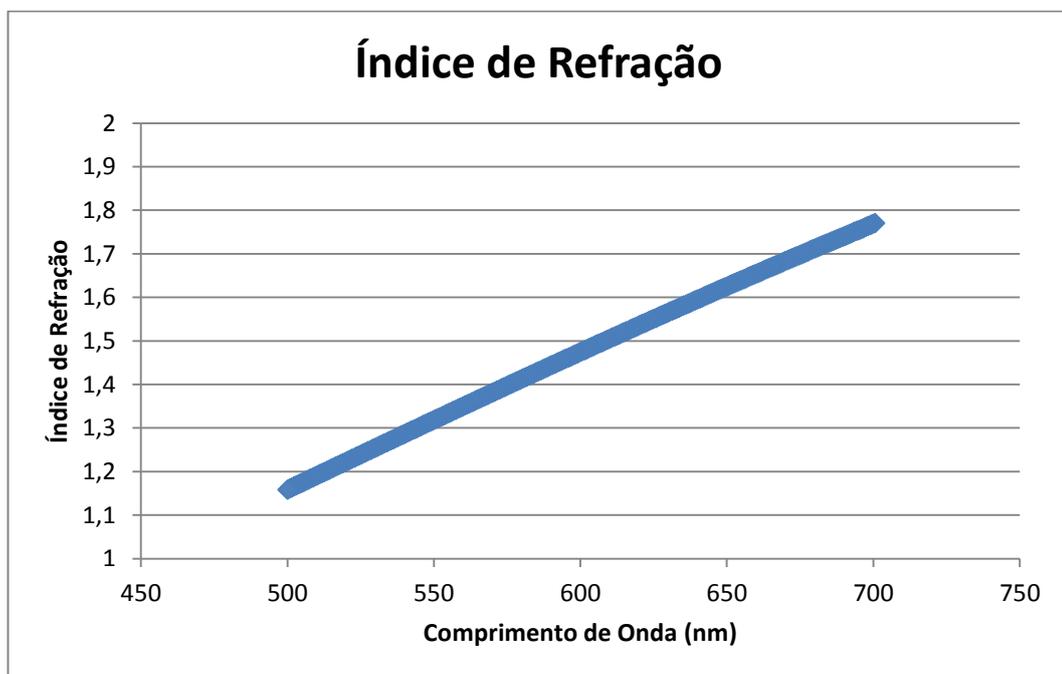
Figura 20: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 1.



Fonte: (Acervo pessoal).

Já a Figura 21 mostra o gráfico do índice de refração para a mesma amostra e ponto, para as outras amostras e pontos os gráficos não estarão presente pois possuem resultados semelhantes.

Figura 21: Índice de refração em função do comprimento de onda para a camada de óxido da amostra 1



Fonte: (Acervo pessoal).

Uma das principais potencialidades desta técnica é a capacidade de medir a espessura de camadas finas de óxido, os valores para o óxido crescido naturalmente estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5: Espessura do óxido crescido naturalmente.

AMOSTRA	ESPESSURA (nm)
1	32,5
2	30,5
3	44,3
4	34,3
5	28,5

5.2.3 Análise do óxido crescido após o processo de crescimento anódico

O crescimento anódico ocorreu conforme o esquema apresentado na figura 1 na qual a fonte de tensão foi de corrente contínua e no béquer uma solução de 1M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (LOHNER E PETRIK, 2015; SCHNYDER E KÖTZ, 1992; DE LAET, 1991).

Sendo este tipo de solução ácida, conforme a literatura espera-se que a camada de óxido anódica seja porosa. Foi selecionada este tipo de solução devido a maior aplicabilidade do óxido com este tipo de morfologia (WIATROWSKI et al, 2016; VAN GILS et al, 2004; STEIN et al, 2002).

O processo de crescimento foi realizado com um tempo de 30 segundos para cada amostra, sendo que para a amostra 1 foi aplicado um potencial fixo de 20V, para as amostras de 2 a 5 foram utilizados potenciais de 40V, 60V, 80V e 100V respectivamente.

Após o processo todas as amostras foram limpas com água deionizada e armazenadas livre de qualquer contato para prevenir interferências na superfície.

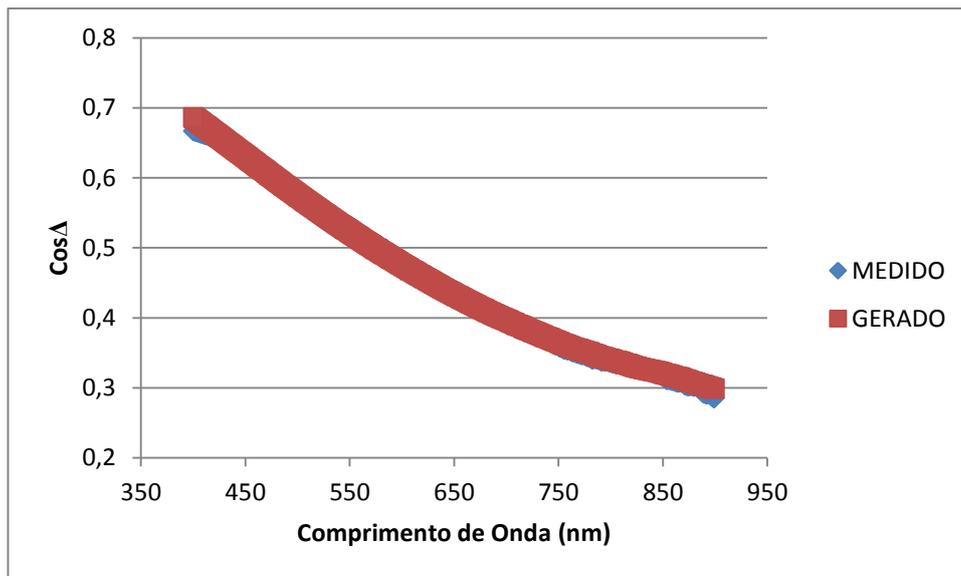
Cada uma das amostras foi medidas no elipsômetro e em seguida modeladas no SEA, para cada amostra foi utilizada o modelo de Tauc-Lorentz (apropriado para condutores), Sellmeier e Cauchy, sendo que estes dois últimos modelos característicos de materiais transparentes com pequena absorção de luz (CZERMELY, 2012).

Nas figuras 22 a 31 estão dispostos os gráficos de $\cos\Delta$ e $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para cada amostra, este tipo de gráfico possibilita informações de

caráter qualitativo apenas, a alteração das curvas indica que crescimento de óxido está ocorrendo, informação esta que será possível quantificar após modelamento:

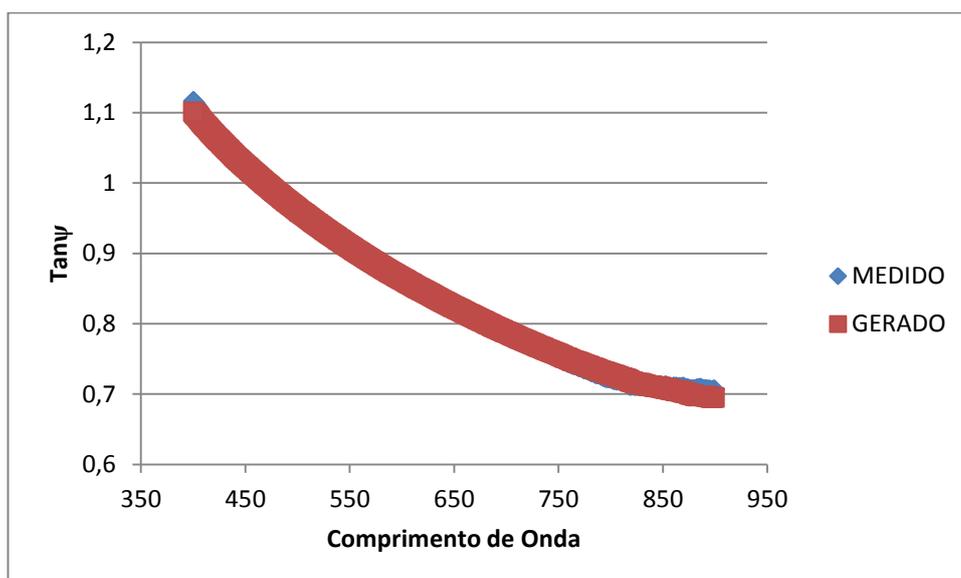
- Amostra 1 (20V):

Figura 22: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$, amostra 1 em função do comprimento de onda para, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

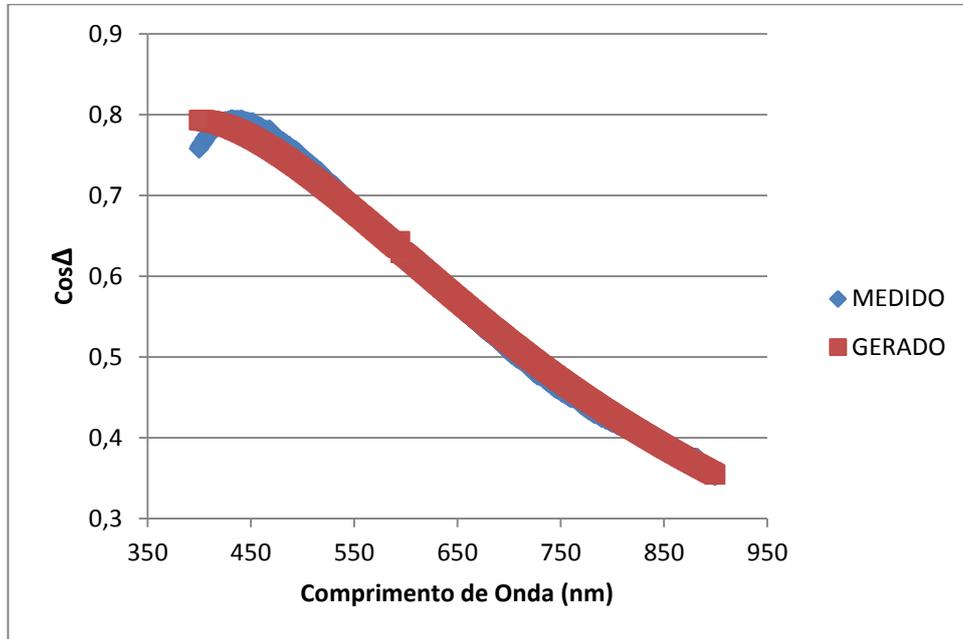
Figura 23: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 1, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

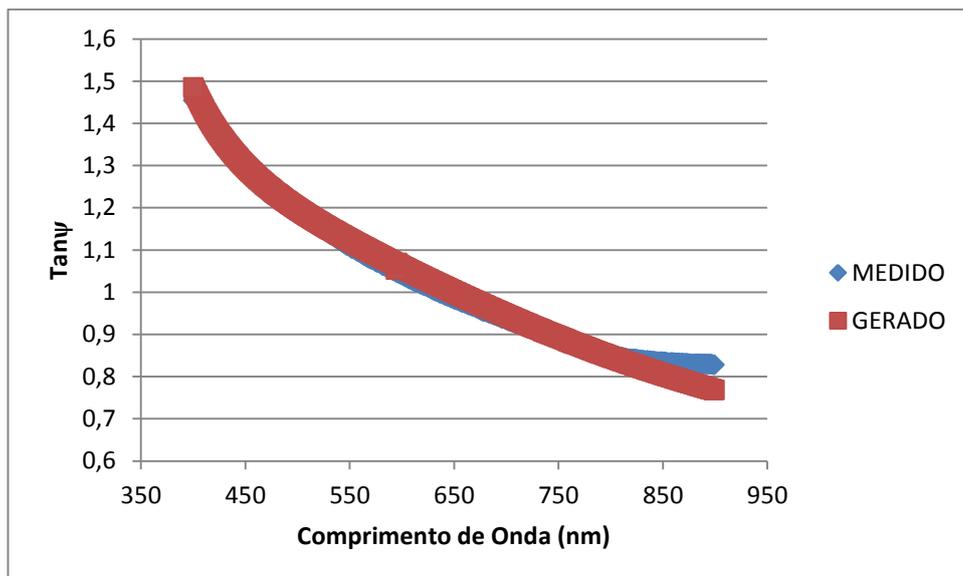
- Amostra 2 (40V):

Figura 24: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 2, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

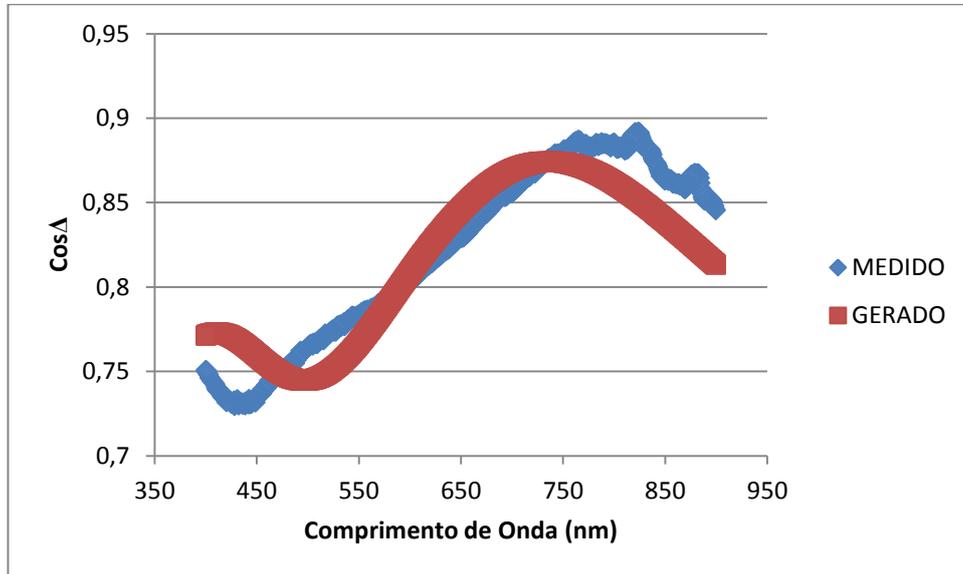
Figura 25: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 2, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

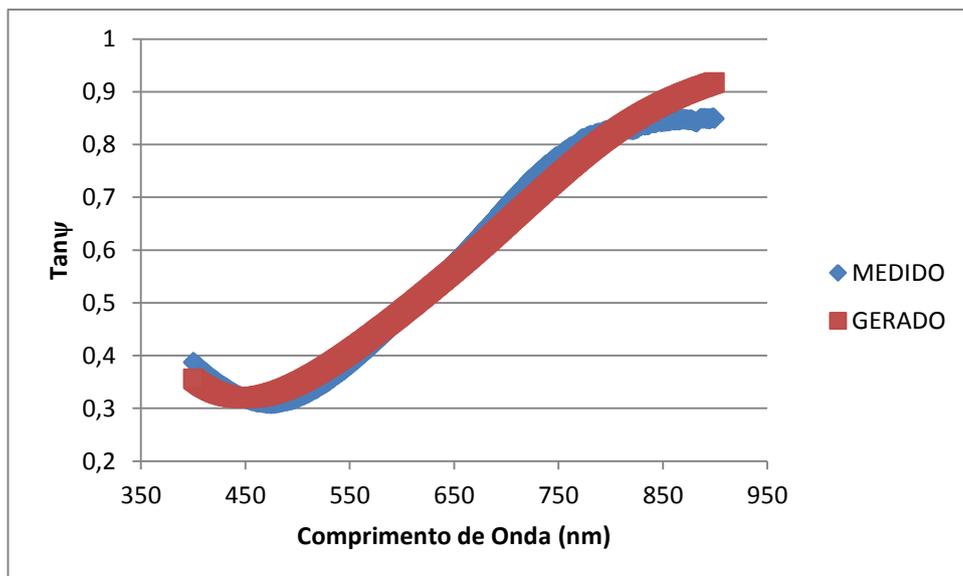
- Amostra 3 (60V)

Figura 26: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 3, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

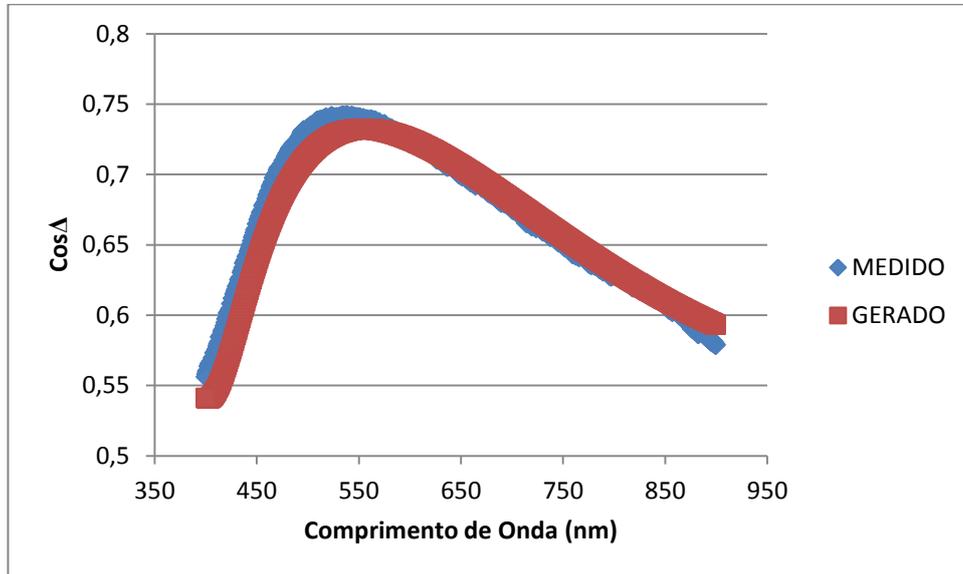
Figura 27: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$ em função do comprimento de onda para amostra 3, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

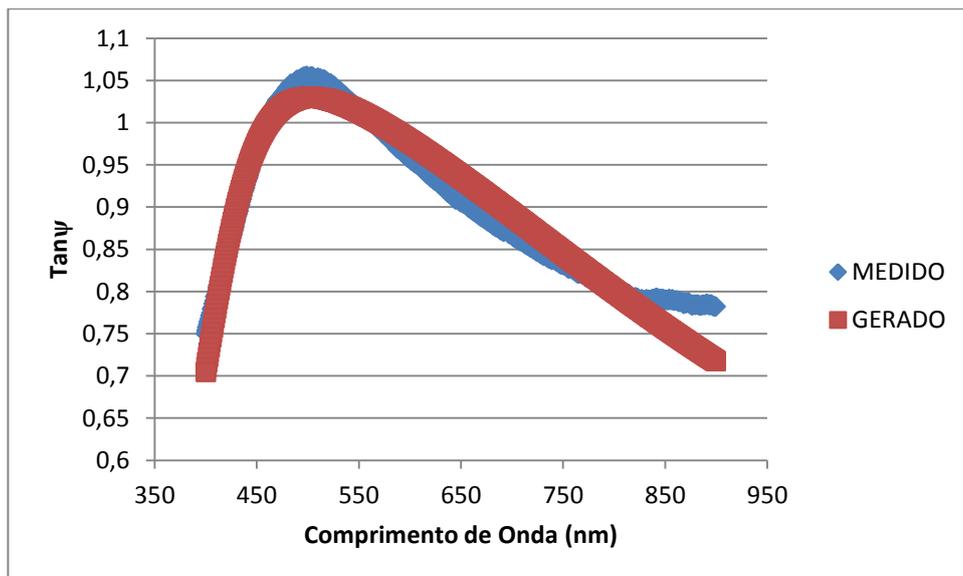
- Amostra 4 (80V)

Figura 28: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$, amostra 4 em função do comprimento de onda para após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

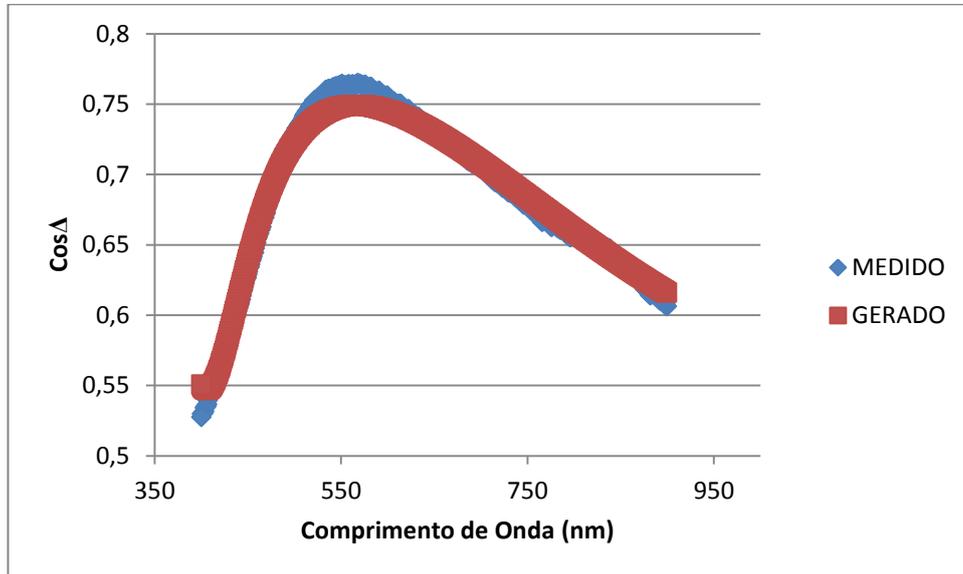
Figura 29: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$, em função do comprimento de onda para amostra 4, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

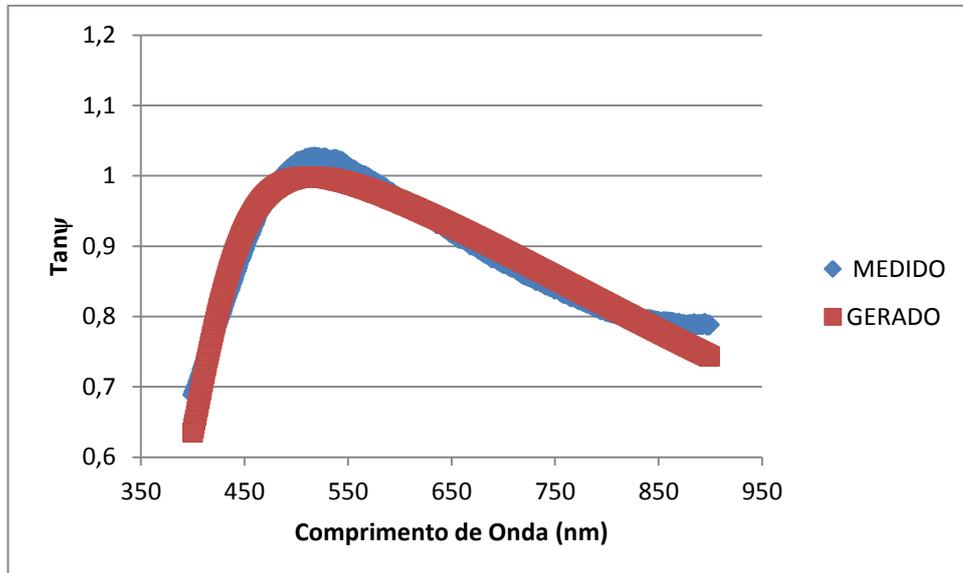
- Amostra 5 (100V)

Figura 30: Curvas medida e modelada para $\cos\Delta$ em função do comprimento de onda para amostra 5, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal)

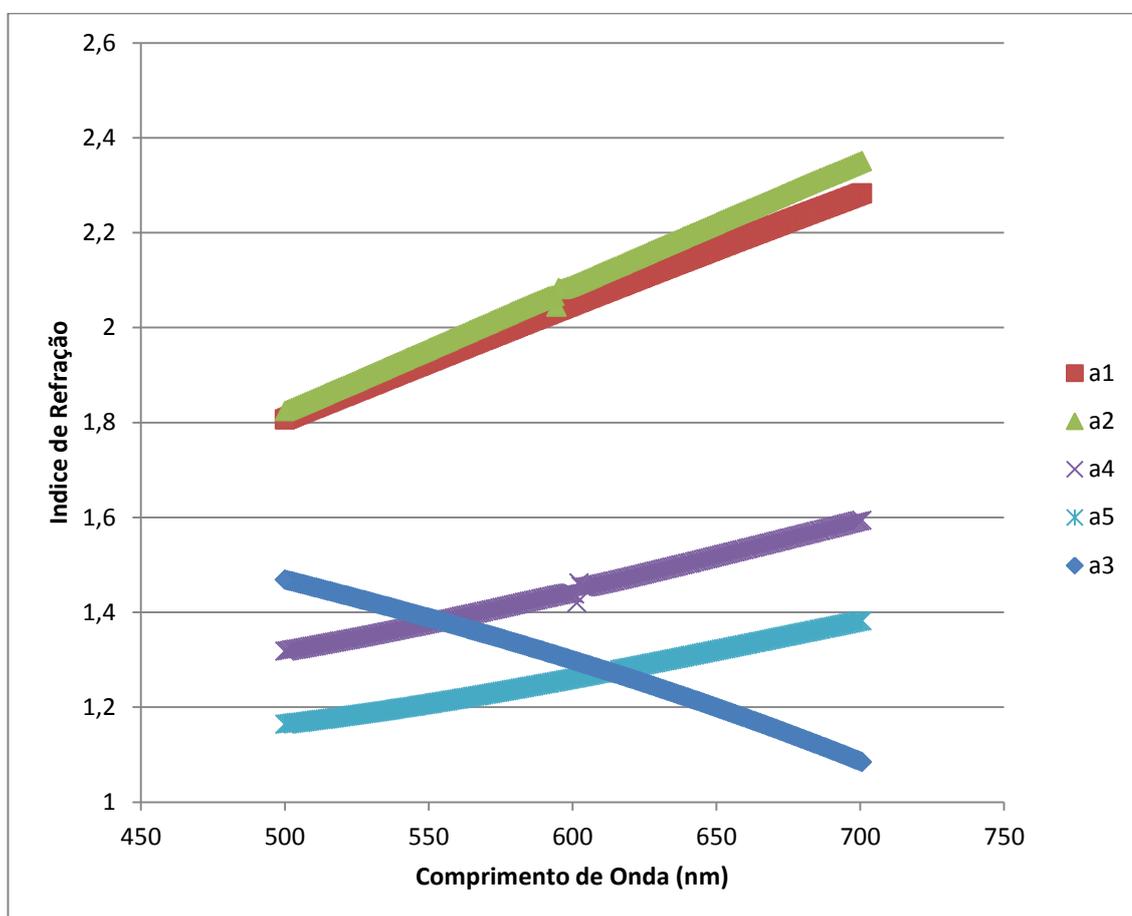
Figura 31: Curvas medida e modelada para $\tan\psi$, em função do comprimento de onda para amostra 5, após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal)

Seguindo o modelo proposto, valores de índice de refração foram obtidos através do gráfico da Figura 32, que contém os valores em função do comprimento de onda. É possível perceber que os valores para as amostras de 20V e 40V estão superiores aos das outras amostras, isso ocorre pois, como será mostrado mais a frente, trata-se de camadas menos espessas, mais próximas ao substrato que possui traços de carbono, já para as amostras 3, 4 e 5 as camadas de óxido formado são mais espessas, indicando presença predominante de óxido de alumínio anódico, influenciando diretamente no valor dos índices.

Figura 32: Índice de refração das 5 amostras em função do comprimento de onda após crescimento anódico.



Fonte: (Acervo pessoal).

Os valores de índice de refração para o óxido de alumínio puro são encontrados na literatura no comprimento de onda na faixa do visível. Valores de n para o comprimento de onda de 550nm estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6: Índice de refração para comprimento de onda de 550nm, dados encontrados na literatura.

Índice de Refração (n)	Referência da Pesquisa
1,63 – 1,67	LOHNER E PETRIK, 2015
1,65 – 1,69	HOUSKA et al, 2012
1,75	MAITI et al, 2010
1,65	KUMAR et al, 2009
1,64	KIM et al, 1997
1,77	DODGE, 1986
1,77	MALITSON E DODGE, 1972

Comparando os dados da Tabela 6 com o gráfico da Figura 32, pode-se notar que os valores das amostras de 60V, 80V e 100V estão abaixo do que indica a literatura, isso ocorre pois há um alto índice de poros na amostra, uma vez que o índice de refração do ar a 550nm é 1,00, o índice de refração da camada crescida do experimento é um valor abaixo do previsto.

Já para as amostras de 20V e 40V, os valores superiores indicam a formação de outro tipo de componente, elevando o valor do índice de refração. O corpo de prova utilizado não é de alumínio puro, nele também possui traços de carbono, que possui índice de refração em 2,42 na faixa de 550nm (PHILLIP E TAFT, 1964). A interação deste elemento sugere um aumento no valor do índice de refração.

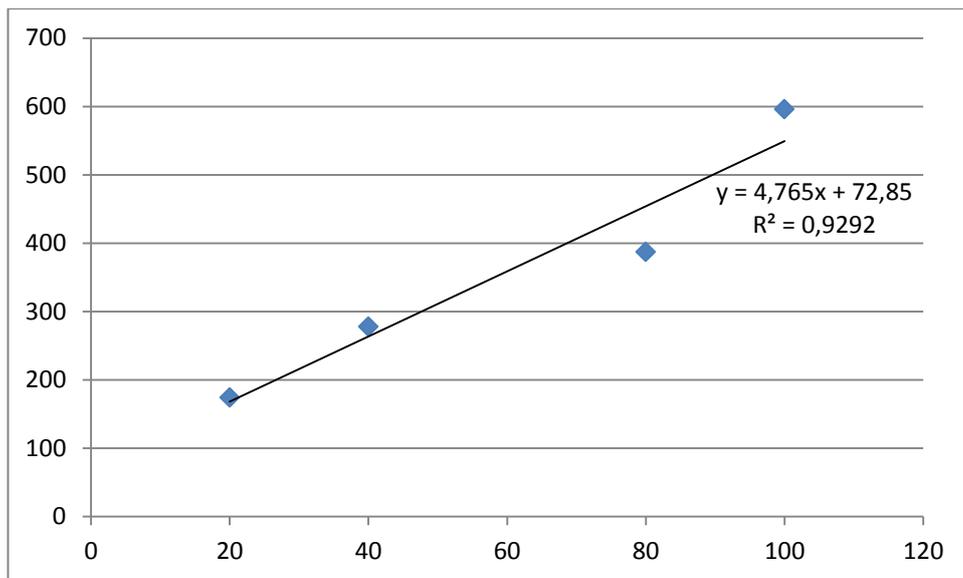
Avaliando o crescimento da camada para os diferentes potenciais aplicados, Tabela 7 e Figura 33, é possível perceber um crescimento linear progressivo da camada para maiores valores de potencial aplicado, este fenômeno está de acordo com a literatura para a utilização do mesmo tipo de solução (VAN GILS, 2004).

Os valores para a amostra 3 (60V) foi desconsiderada uma vez que o valor não estava condizente com o comportamento esperado pela literatura e das outras medidas, essa discrepância pode ter ocorrido devido a limpeza posterior ao processo de crescimento anódico ou armazenamento inadequado, gerando interferência na medida.

Tabela 7: Espessura da camada de óxido anódico.

Amostra (V)	Espessura (nm)
20	174
40	278
80	387
100	596

Figura 33: Crescimento linear da camada de óxido anódico.



Fonte: (Acervo pessoal)

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi caracterizada as camadas de óxido de alumínio crescida naturalmente e de forma anódica através da elipsometria. Visando garantir a qualidade das medidas elipsométricas foram realizados preparo metalográfico, seguido por análise em microscopia confocal e também análise em EDS.

O crescimento anódico foi realizado utilizando o método potenciostático em solução ácida, com a intenção de obter óxido de alumínio poroso, devido a sua vasta aplicabilidade.

O preparo metalográfico foi realizado baseado em uma rotina proposta na literatura e seu resultado foi um sucesso, como comprovado na microscopia confocal. As imagens de topografia não apresentaram marcas que poderiam interferir nas análises de elipsometria e as medidas de rugosidade estão de acordo com o recomendado por norma.

A análise de óxido crescida naturalmente mostrou espessura de camadas de óxido com valores baixa variação para as 5 amostras, com os gráficos de $\cos\Delta$ e $\tan\psi$ em função do comprimento de onda bastante similares, indicando que trata-se de amostras equivalentes para posterior de crescimento anódico.

O crescimento anódico foi realizado para 5 potenciais diferentes no mesmo tempo de exposição, como era de se esperar, ocorreu um crescimento linear em função do potencial aplicado, sendo que, a amostra de 60V o resultado destoou dos demais, uma das suspeitas para que isso tenha ocorrido foi a limpeza pós processo inadequada, levando a interferência na superfície de análise.

O índice de refração apresentou valores próximos ao esperado na literatura, indicando que a morfologia da camada de óxido de alumínio obtida é a esperada e o experimento foi realizado com sucesso.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASPINES, D. E.; Spectroscopic ellipsometry – past, present, and future. **Thin Solid Films**, v.571, p. 334 – 344, nov. 2014

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). **Fundamentos e aplicação do Alumínio**. São Paulo, Maio 2017.

CHROMINSKI, W.; LEWANDOWSKA, M., Precipitation phenomena in ultrafine graine Al-Mg-Si alloy with heterogeneous microstructure. **Acta Materialia**, v. 103, p. 547-557, nov 2015.

CSERMELY, Z.; HORVATH, Z; HANYECZ, I; LUGOSI, L; **Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User’s Reference Manual Semilab Co**, Budapest, Hungary, 2012.

DE LAET, J.; VANHELLEMONT, J.; TERRYN, H.; VEREECKEN, J.; Characterization of various aluminium oxide layers by means of spectroscopic ellipsometry; **Applied Physics A**, v. 54, p. 72-78, ago. 1991.

DIGGLE, J.W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. Anodic Oxide Films on Aluminum. **Chem. Rev.** v. 63, n. 3, p. 365-405, 1969.

DIGNE, M.; SAUTET, P.; RAYBAUD, P.; TOULHOAT, H.; ARTACHO, E. Structure and Stability of Aluminum Hidroxides: A Theoretica Study. **J. Phys. Chem. B**. v. 106, p. 5155-5162, 2002.

DILHERMANDO, J. F. **Avaliação da corrosão uniforme e puntiforme em meio aquoso aerado utilizando a técnica de cupons de perda de massa**; Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2016.

DODGE, M. J. Refractive index in handbook of laser science and technology, **Optical Materials**, v. 4, p. 30, 1986.

DOMENICI, N. V. **Preparação e caracterização de óxido de alumínio anodizado sobre substratos transparentes**; Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente – SP, 2015.

DRAZIC, D. M.; POPIC, J. P.; RAKOCEVIC, Z. Real Surface of the Aluminum Electrode in Sodium Chloride Solution. **J. Serb. Chem. Soc.** V. 64, n. 11, p. 685-693, 1999.

FUJIWARA, H.; Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Application. Japanese Edition, Tokyo: **John Wiley & Sons Ltd**, 2003.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e científicos Editora S.A., 1996, 354p.

GOMES, M. R.; BRESCIANI, E.; **Propriedades e usos de metais não ferrosos**. São Paulo: ABM, 1987.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 794–800, 2002.

HABASHI, F.; Extractive metallurgy of aluminum. **Handbook of Aluminum**. New York, Marcel Dekker, 2003. p. 2-79.

HECHT, E. **Optics**. 5ª edição. Boston: Person Education, 2017.

ISO 4788: 1996, Geometrical Product Specifications (GPS) – **Surface texture: Profile method** – Rules and procedures for the assessment of surface texture (versão inglês).

HOUSKA, J.; BLAZEK, J.; J. REZEK, J.; PROKSOVA, S. Overview of optical properties of Al₂O₃ films prepared by various techniques, **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5405-5408, 2012.

KIM, Y.; LEE, S. M.; PARK, C. S.; LEE, S. I.; LEE, M. Y. Substrate dependence on the optical properties of Al₂O₃ films growth by atomic layer deposition, **Applied Physics Letters**, v. 71, p. 3604-3606, 1997.

KUMAR, J. P.; WIEDMANN, M. K.; WINTER, C. H.; AVRUTSKY, I. Optical properties of Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition, **Applied Optics**, v. 48, p. 5407-5412, 2009.

LOHNER, T.; SERENYI, M.; PETRIK, P. Characterization of sputtered aluminium oxide films usin spectroscopic ellipsometry. **International journal of New Horizons in Physics**, v. 2 p. 1-4, 2015.

MAITI, N.; BISWAS, A.; TOKAS, B.; BHATTACHARYYA, D.; JHA, S. N.; DESHPANDE, U.P.; BARYE, U. D., BATHIA, M. S.; DAS, A. K. **Effects of oxygen flow rate on microstructure and optical properties of aluminum oxide films deposited by electron beam evaporation technique**, **Vacuum**, v. 85, p. 214-220, 2010.

MALITSON, I. H.; DODGE, M. J. Refractive index and birefringence of synthetic sapphire, **J. Opt. Soc. Am.**, v. 72, p. 1405, 1972.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, D.; POPOVIC, S.; VDOCIC, N. Microstructural Properties of Boehmite Formed Under Hydrothermal Conditions. **Materials Science and Engineering B**. v. 52, p. 145-153, 1998.

NAMBOOTHIRI, S.; TAYLOR, M. P.; CHEN, J. J.; HYLAND, M. M.; COOKSEY, M. Aluminium production options with a focus on the use of a hydrogen anode: a review. **Asia-Pacific journal of chemical engineering**, v 5, p. 442-447, fev. 2007.

PHILLIP, H. R.; TAFT, E. A. Kramers-Kronig analysis of reflectance data for diamond, **Phys. Rev.**, v. 136, p. 1445-1448, 1964.

RODRIGUES, R. **Estudo de uma liga de Ti-Nb e seus óxidos através da técnica de elipsometria**; Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda – RJ, 2018.

SCHNYDER, B.; KOTZ, R.; Spectroscopic ellipsometry and XPS studies of anodic aluminum oxide formation in sulfuric acid; **J. Electroanal. Chem.**, v. 339, p. 167-185, mar. 1992.

SHARMA, V. K.; SINGH, R.C; CHAUDHARY, R.; Effect of flyash particles with aluminium melt on the wear of aluminium metal matrix composites. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, v. 20, p. 1318-1323, ago. 2017.

STEIN, N.; ROMMELFANGEN, M.; HODY, V.; JOHANN, L.; LECUIRE, J. M.; In situ spectroscopic study of porous alumina film dissolution; **Electrochimica Acta**, v.47, p. 1811-1817, jan. 2002.

TOMPKINS, H.G. **A User's Guide to Ellipsometry**. New York, Academic Press, 1993.

UPRETY, P.; M. JUNDA, M. M.; GHIMIRE, K.; ADHIKARI, D.; GRICE, C. R.; PODRAZA, N. J.; Spectroscopic ellipsometry determination of optical and electrical properties of aluminum doped zinc oxide. **Applied Surface Science**, v. 421, p. 852-858, jan 2017.

VAN GILS, S.; MELENDRES, C. A.; TERRY, H.; STIJNS, E.; Use of in-situ spectroscopic ellipsometry to study aluminium/oxide surface modifications in chloride and sulfuric solutions; **Thin Solid Films**, v. 455, p. 742-746, 2004.

VEDAM, K. Spectroscopic ellipsometry: a historical overview. **Thin Solid Films**, v. 313–314, p. 1–9, fev. 1998.

VERDES, G.; GOUT, R.; CASTET, S. Thermodynamic Properties of the Aluminate Ion and of Bayerite, Boehmite, Diaspore and Gibbsite. **Eur. J. Mineral.** v. 4, p. 767-792, 1992.

WIATROWSKI, A.; PATELA, S.; KUNICKI, P.; POSADOWSKI, W.; Effective reactive pulsed magnetron sputtering of aluminium oxide properties of films deposited utilizing automated process stabilizer; **Vacuum**, v. 134, p. 54-62, set. 2016.

ZHANG, K.; YANG, W.; XU B.; CHEN, Y.; YIN X.; LIU, Y.; ZUO, H.; Inhibitory effect of konjac glucomanan on pitting corrosion of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution; **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 517, p. 52-60, fev. 2018.