

**PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA
REDONDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO DO CRESCIMENTO DO
ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO EM
SOLUÇÃO DE H_3PO_4 A 0,4M POR
ELIPSOMETRIA**

**ALUNO: SEBASTIÃO JUCIVALDO OLIVEIRA MOURA
ORIENTADOR: PROF. Dr. LADÁRIO DA SILVA**



**VOLTA REDONDA
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

SEBASTIÃO JUCIVALDO OLIVEIRA MOURA

ESTUDO DO CRESCIMENTO DO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO
DE H_3PO_4 A 0,4M POR ELIPSOMETRIA

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

Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

Orientador: Prof. Dr. Ladário da Silva

**Volta Redonda
2019**

SEBASTIÃO JUCIVALDO OLIVEIRA MOURA

ESTUDO DO CRESCIMENTO DO ÓXIDO ANÓDICO DE ALUMÍNIO EM SOLUÇÃO DE H_3PO_4 A 0,4M POR ELIPSOMETRIA

Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.
Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

Aprovada em 31 de outubro de 2019.

COMISSÃO EXAMINADORA

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

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

Prof. Elivelton Alves de Souza, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

VOLTA REDONDA

2019

RESUMO

Neste trabalho foi realizado crescimento anódico de óxido de alumínio em solução fosfato (H_3PO_4) a 0,4M sobre substrato de alumínio. A anodização usada foi a potenciostática sob tensões de 20V, 40V e 60V. As espessuras dos óxidos sobre as amostras foram obtidas mediante modelamento pela técnica de elipsometria. Esta técnica acessa diretamente parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, e os compara com os gerados por modelagem. Com a técnica também é possível medir as propriedades ópticas como os índices de refração e os coeficientes de extinção em função do comprimento de onda. A superfície das amostras foi monitorada e sua rugosidade avaliada com a microscopia confocal. Verificou-se as espessuras das camadas de óxidos crescidos anodicamente aumentam com a tensão aplicada, assim como sua rugosidade. As amostras foram polarizadas pelo processo de voltametria cíclica. Identificou-se que os potenciais de corrosão e corrosão por pites aumentaram com a camada de óxido crescida anteriormente, resultando em uma maior proteção da superfície metálica.

Palavras-chave: Elipsometria Espectroscópica; Alumínio; Óxido Anódico; Voltametria; Modelagem.

ABSTRACT

In this work, anodic growth of aluminum oxide in phosphate solution (H_3PO_4) at 0.4M was carried out on aluminum substrate. Potentiostatic anodizing was used with voltages of 20V, 40V and 60V. The oxides thicknesses over the samples were obtained through modeling using the ellipsometry technique. This technique directly access ellipsometric parameters $\tan(\Psi)$ and $\cos(\Delta)$, comparing them with the generated ones by modeling. With this technique it is also possible to measure optical properties such as refractive indexes and extinction coefficients as a function of wavelength. The surface of the samples was monitored and their roughness assessed with confocal microscopy. The thicknesses of the anodically grown oxide layers were found to increase with the applied stress as well as their roughness. The samples were polarized by the cyclic voltammetry process. Corrosion and pitting corrosion potentials were found to increase with the previously grown oxide layer, resulting in greater protection of the metal surface.

Keywords: Spectroscopic Ellipsometry; Aluminum; Anodic Oxide; Voltammetry; Modeling.

LISTA DE SÍMBOLOS

g	- Grama
cm^3	- Centímetro cúbico
\vec{E}	- Componente de campo elétrico
\vec{B}	- Componente de campo magnético
λ	- Comprimento de onda da onda eletromagnética
T	- Período
f	- Frequência da onda eletromagnética
c	- Velocidade da luz no vácuo
N	- Índice de refração complexo
n	- Índice de refração
k	- Coeficiente de extinção
α	- Coeficiente de absorção
Δ	- Ângulo de fase entre as componentes de uma onda
Ψ	- Variação no ângulo da polarização
ε	- Função dielétrica complexa
ε_1	- Componente real da função dielétrica
ε_2	- Componente imaginária da função dielétrica
E^0	- Amplitude Máxima do campo elétrico de uma onda eletromagnética.
ω	- Frequência angular
K	- Número de onda
t	- tempo
δ	- Fase do vetor campo elétrico relativa à origem do sistema de coordenadas.
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 do sistema de coordenadas
R_p	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção paralela ao plano de incidência
R_s	- Componente do campo elétrico do feixe refletido na direção perpendicular ao plano de incidência

- E_p - Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção paralela ao plano de incidência
- E_s - Componente do campo elétrico do feixe incidente na direção perpendicular ao plano de incidência
- T_p - Componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção paralela ao plano de incidência
- T_s - Componente do campo elétrico do feixe refratado (transmitido) na direção perpendicular 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_1 - Ângulo de incidência
- θ_2 - Ângulo de reflexão
- θ_t - Ângulo de refração (transmissão)
- m - Metro
- μm - Micrometro
- nm - Nanometro
- R^2 - Coeficiente de Determinação

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP.....	50
Tabela 2	Dados e valores do processo de voltametria cíclica dos CP.....	50
Tabela 3	Caracterização das camadas do CP com suas espessuras e as leis de dispersão utilizadas na análise.....	51
Tabela 4	Valores do R^2 e $RMSE$ para cada CP antes da indução de óxido.....	52
Tabela 5	Caracterização das camadas do CP após a anodização com suas espessuras e as leis de dispersão utilizadas na análise.....	53
Tabela 6	Valores do R^2 e $RMSE$ para cada CP após da indução de óxido.....	53
Tabela 7	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases.....	55
Tabela 8	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase de rugosidade (EMA).....	59
Tabela 9	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase relacionada às Leis de Dispersão.....	61
Tabela 10	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase de rugosidade (EMA).....	64
Tabela 11	Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP.....	70
Tabela 12	Dados e valores do processo de crescimento anódico e potenciais.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática de uma onda eletromagnética. Fonte: Disponível em: < http://depts.washington.edu/cmditr/modules/lum/electromagnetic_radiation.html >.	20
Figura 2	Onda eletromagnética se propagando na direção positiva do eixo z. O plano de polarização é definido como o plano contendo o vetor \vec{E} . Fonte: Gatto, 2007.....	21
Figura 3	Tipos de polarização: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica. Fonte: Gatto, 2007.....	22
Figura 4	Tipos de polarização com uma visão tridimensional: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica. Fonte: Gatto, 2007.....	23
Figura 5	Movimento do vetor campo elétrico da luz polarizada elipticamente. Fonte: Gatto, 2007.....	24
Figura 6	Elipse de polarização com eixo inclinado. Fonte: Gatto, 2007.....	24
Figura 7	Interação da luz incidente sobre uma interface entre o ar e o material. Fonte: Tompkins, 1993.....	25
Figura 8	Índice de refração em função do comprimento de onda para retirada de uma amostra de Alumínio com oxidação natural.....	26
Figura 9	Incidência, Reflexão e Refração, componentes (paralela e perpendicular). Fonte: Gatto, 2007.....	27
Figura 10	Desenho esquemático do funcionamento do processo da elipsometria.....	29
Figura 11	Alteração do estado de polarização após incidência da luz sobre a amostra. Fonte: Fujiwara, 2007.....	29
Figura 12	Desenho esquemático de um elipsômetro. Fonte: Gatto, 2007.....	30
Figura 13	Incidência e reflexão de uma luz polarizada. Fonte: Gatto, 2007.....	31
Figura 14	Configuração de um sistema contendo três eletrodo (eletrodos de trabalho, referência e auxiliar). Fonte: Pacheco et al, 2013.....	34
Figura 15	As diferentes técnicas de voltametria e os sinais de potenciais de excitação usados em cada processo. Fonte: Silvia e Ruth, 2004.....	36
Figura 16	Voltamograma obtido para um sistema reversível, a partir da aplicação do potencial para a voltametria cíclica. Fonte: Pacheco, 2013.....	37
Figura 17	Voltamograma da liga Al 2024-T3, em solução aquosa contendo ions cloreto, polarizada entre -1,7 e -0,4 V vs. SCE. Fonte: Fonseca et al, 2015.....	38
Figura 18.	Curva de polarização anódica característica de um metal ou liga, com definições das regiões de corrosão ativa, passiva e de transpassiva. Fonte: Fonseca et al, 2015..	39
Figura 19	Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva. Fonte: Magnabosco, 2001.....	41
Figura 20	Materiais utilizados para o crescimento anódico.....	42
Figura 21	Materiais utilizados para o polarização das amostras.....	43
Figura 22	Descrição das partes da célula eletroquímica de Tait, modelo utilizado na polarização das amostras. Fonte: Panossian et al, 2014.....	44

Figura 23	Medição nas amostras no Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E do ICEX.....	45
Figura 24	Potenciostato Start EmStat 3+ Tait com o Software PStTrace e suas partes componentes.....	46
Figura 25	Polarização das amostras, por meio da técnica de voltametria cíclica em uma solução aquosa de 3,5% de NaCl em 100g de água deionizada.....	47
Figura 26	Modelo por camadas para a modelagem no SEA com quatro camadas.....	48
Figura 27	Modelo por camadas para a modelagem no SEA com as camadas substrato, Al ₂ O ₃ , rugosidade e ambiente (ar).....	49
Figura 28	Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado naturalmente no substrato de alumínio.....	51
Figura 29	Medidas do óxido natural dos três Corpos de Prova.....	52
Figura 30	Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado por anodização.....	53
Figura 31	Variação do crescimento do óxido com a variação da ddp em suas duas fases: leis de dispersão e rugosidade.....	54
Figura 32	Descrição das parcelas de contribuição na rugosidade do óxido crescido com o aumento da ddp.....	56
Figura 33	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-1.....	57
Figura 34	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-2.....	57
Figura 35	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-3.....	58
Figura 36	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) dos três Corpos de Prova.....	58
Figura 37	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-1.....	59
Figura 38	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-2.....	60
Figura 39	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-3.....	60
Figura 40	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão dos três Corpos de Prova.....	61
Figura 41	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-1 anonizado com 20V.....	62
Figura 42	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-2 anonizado com 40V.....	62
Figura 43	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-3 anonizado com 60V.....	63
Figura 44	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) dos três Corpos de Prova.....	63
Figura 45	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico Tan (Ψ) para o CP-1, usando um modelo óptico de duas camadas.....	65
Figura 46	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico cos (Δ) para o CP-1, usando um modelo óptico de duas camadas.....	65
Figura 47	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico Tan (Ψ) para o CP-2, usando um modelo óptico de duas camadas.....	66
Figura 48	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico cos (Δ) para o CP-2, usando um modelo óptico de duas camadas.....	66
Figura 49	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico Tan (Ψ) para o CP-3, usando um modelo óptico de duas camadas.....	67
Figura 50	Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico cos (Δ) para o CP-3, usando um modelo óptico de duas camadas.....	67

Figura 51	Circuito Aberto – Corrosão (V x t) - CP-1.....	68
Figura 52	Circuito Aberto – Corrosão (V x t) - CP-2.....	69
Figura 53	Circuito Aberto – Corrosão (V x t) - CP-3.....	69
Figura 54	Curva de Polarização $\text{Log}(A) \times V$ CP-1.....	70
Figura 55	Curva de Polarização $\text{Log}(A) \times V$ CP-2.....	71
Figura 56	Curva de Polarização $\text{Log}(A) \times V$ CP-3.....	71

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Alumínio.....	17
2.1.1	Características do Alumínio.....	17
2.1.2	Aplicações.....	19
2.2	Princípios de Ótica.....	20
2.2.1	Natureza e Propagação da Luz.....	20
2.2.2	Polarização.....	21
2.2.3	Índice de Refração e Dispersão.....	24
2.2.3.1	Índice de Refração.....	25
2.2.3.2	Dispersão.....	25
2.2.4	Os Coeficientes de Fresnel.....	26
2.2.5	Ângulo de Brewster.....	28
2.3	Elipsometria.....	28
2.4	Elipsômetro.....	30
2.4.1	Equação Fundamental da Elipsometria.....	31
2.5	Voltametria.....	32
2.5.1	Fundamentos teóricos da Voltametria.....	33
2.5.2	Tipos de Voltametria.....	35
2.5.3	Voltametria Cíclica.....	36
2.5.4	Características da Corrosão.....	39
2.5.5	Polarização potenciodinâmica cíclica.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1	Materiais.....	42
3.2	Métodos.....	44
3.2.1	Elipsômetro Espectrômetro Semilab GES SE	44
3.2.2	Start EmStat 3+ Tait e os Ensaios de Polarização Cíclica.....	45
3.2.3	Modelagem.....	47
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
5	RESULTADOS E ANÁLISES	51
5.1	Espessura e Rugosidade.....	51
5.2	Concentração da camada de rugosidade (EMA).....	55
5.3	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k).....	56
5.3.1	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) das amostras ANTES do crescimento anódico.....	57

5.3.2	Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) das amostras APÓS o crescimento anódico.....	62
5.4	Tangente de Psi – $\tan(\Psi)$ e Cosseno de Delta – $\cos(\Delta)$	64
5.5	Voltametria.....	67
5.5.1	Circuito Aberto.....	68
5.5.2	Curva de Polarização.....	70
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	75

Uma das características marcantes do alumínio é a de ser muito reativo, sobretudo com o oxigênio. O seu contato com ar, água, água salgada, dentre outros materiais e dependendo das condições em que estiver inserido (temperatura, umidade, etc.) gera um óxido que pode ter diferentes formas cristalográficas, espessura, entre outras características (RODRIGUES, 2003).

A exposição citada do metal pode ocasionar efeitos destrutivos ao material. Dentre eles, cita-se, como o mais significativo, a corrosão, a qual tem caráter destrutivo como sua principal consequência, influenciando aspectos econômicos, segurança, projetos, etc (GENTIL, 1996).

Visando apresentar uma resposta a esse efeito negativo a exposição do material, foram desenvolvidos estudos sobre a oxidação dos metais, sobretudo do alumínio. A exposição desse metal apresenta uma oxidação natural. Apesar de se apresentar em uma camada muito fina, possui a peculiaridade de, se retirada, voltar a ocorrer com as mesmas características, a princípio, e com uma velocidade significativamente rápida. Essa oxidação pode funcionar como uma barreira protetora, mesmo que em uma espessura bem fina (RODRIGUEZ, 2003).

Neste trabalho, busca-se entender melhor as características apresentadas pelo alumínio, o desenvolvimento da oxidação no referido metal, analisar as possibilidades de controle das características da oxidação, assim como a possibilidade de estabelecer relações entre os dados conhecidos e os obtidos.

Diante disso, buscou-se entender as diferentes formas de realizar o crescimento de óxido no alumínio, processo conhecido como passivação, e estabelecer o método a ser empregado para o estudo neste trabalho. Assim, foi realizado o crescimento do óxido, pontencialmente em uma solução de H_3PO_4 a 0,4M, durante um período de tempo constante para as diferentes intensidades da ddp, mas com variação fixa entre si, ou seja, Δ constante (RODRIGUES, 2003).

Buscando medir as espessuras dos óxidos formados anodicamente, foram produzidas variações nas intensidades de ddp e, posteriormente, os dados foram analisados por meio da técnica de Elipsometria Espectrométrica. Essa técnica se distingue pela sua capacidade de analisar os materiais de forma não destrutiva. Apresenta também uma grande precisão na determinação da espessura, foco desse trabalho, do coeficiente de extinção, do índice de refração, permitindo ainda inferir a rugosidade.

A capacidade da elipsometria espectrométrica caracterizar diferentes materiais a distingui como uma técnica apropriada para este estudo. Sobretudo pela possibilidade de

realizar medidas em materiais com pequenas espessuras e de variações acentuadas, em vidros, em óleos depositados em superfícies, além de medições de óxidos crescidos.

A elipsometria utiliza a análise da mudança do estado de polarização de um feixe de luz refletido por uma superfície. Como o aparelho nos fornece, inicialmente, os dados do estado inicial da polarização da luz, pode-se realizar uma comparação com os dados do estado final, obtidos após a interação do feixe de luz com a superfície estudada. Assim, é possível realizar a análise da superfície, sem que haja danos ao material estudado (GATTO, 2007).

Para a análise do método aplicado e dos dados obtidos é necessário a realização de uma modelagem. Para isso, foi estabelecido um modelo de camadas para a superfície da amostra e utilizado o Software Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA. Com o conhecimento das características do material; o emprego de um banco de dados específico para descrever as especificidades das camadas sugeridas, a partir de uma base de dados conhecida como “*nk file*”, com os valores do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k); bem como com a análise das propriedades dielétricas do material, utilizando equações conhecidas como leis de dispersão; pode-se fazer uma modelagem apropriada dos dados obtidos (FUJIWARA, 2007).

Por fim, é importante frisar que o alumínio é usado em várias ligas, especialmente pelas propriedades anticorrosivas de seus óxidos. O controle da espessura dessa camada e o estudo das propriedades delas podem contribuir para essas aplicações. Esse estudo pode ser realizado por meio da voltametria, que é um processo eletroquímico, por meio do qual serão obtidas informações para caracterizar um material específico utilizando registros, os quais são apresentados em uma curva Corrente (I) x Potencial (V), obtidas durante a eletrólise do material em análise.

Diante disso, as amostras foram caracterizadas por um processo de voltametria cíclica utilizando o potenciostato EmStat 3+ Tait, por meio dos quais se realizou o controle dos ensaios e a coleta dos dados. Este trabalho objetiva realizar o crescimento anódico de óxido. Estudamos um método de crescimento de óxido no alumínio, por anodização em amostras de alumínio comercial com potenciais de 20V, 40V e 60V e solução de H_3PO_4 a 0,4M. Usamos a técnica de elipsometria para a obtenção das espessuras dos óxidos formados em função da tensão aplicada, assim como as propriedades ópticas.

Para isso, esta dissertação está organizada em cinco capítulos, além desta introdução. No segundo, apresentamos uma revisão bibliográfica, onde são abordadas as características e aplicações do alumínio e alguns aspectos dos princípios de ótica, elipsometria, o elipsômetro e a voltametria. No terceiro capítulo são descritos os materiais utilizados e os métodos

aplicados. No quarto são apresentados os procedimentos experimentais a serem realizados. Já no capítulo cinco estão os resultados e análises obtidos. No capítulo sexto as conclusões obtidas são descritas. No último encontra-se possibilidades de trabalhos futuros. Por fim, são listadas as referenciais bibliográficas catalogadas.

2.1 Alumínio

2.1.1 Características do Alumínio

A utilização do metal tem sido cada vez mais significativa e os problemas decorrentes do seu processo de formação e das características do material. Dentre essas dificuldades, salienta-se a corrosão como um dos mais importantes e frequentes, atingindo ramos diversificados de emprego.

Um fator importante para isso é a ocorrência de problemas ocasionados pela relação com outros tipos de materiais ou ao serem expostos a determinados meios. Seja na presença de ácidos ou em contato com o oxigênio, formando óxidos.

A corrosão está relacionada com a deteriorização do material. Contudo, há processos naturais, cuja exposição ao ar favorece a resistência dos materiais, como no caso do alumínio com o ar, ocasionando o processo conhecido como passivação (THOMAS & SHERWOD, 1992).

Trata-se a passivação de um processo natural, onde ocorre uma reação entre o metal e as substâncias presentes no meio, ao qual foi exposto. Pode ocorrer a temperatura ambiente, formando uma oxidação, que age na proteção do metal, tornando sua superfície mais resistente ao meio.

Nesse processo o contato do alumínio com o oxigênio forma um óxido protetor, por meio de uma formação de uma camada fina que protege a superfície do metal. Ou seja, forma-se um filme de óxido de excelente capacidade de resistir a alguns meios corrosivos (DIGGLE, 1969).

A característica do alumínio de ser extremamente reativa, sobretudo com a presença do oxigênio, gera um óxido conhecido como alumina com características cristalográficas específicas. Ocorrem, ainda, formas diferentes de oxidação na presença de água, umidade ou soluções aquosas diversas como a água salgada. Em todos os casos, as formas cristalográficas apresentam-se diversificadas até mesmo amorfas.

Em determinados meios o alumínio pode apresentar um comportamento dual, agindo como um material ativo ou passivo. A sua resistência à corrosão está relacionada às qualidades apresentadas pela camada de óxido de alumínio formado em sua superfície. Influenciada também pelas condições em que foi formada esse filme de óxido protetor (POURBAIX, 1987).

O tipo de exposição orienta a formação de tipos variados de óxidos de alumínio. Ou seja, parâmetros como a temperatura, disponibilidade de oxigênio, o tempo de exposição,

influenciam essa formação. Assim como, a reação do metal com o oxigênio presente no meio está relacionada com a estabilidade química do alumínio (MANUAL, 1959).

A camada de óxido que é formada por Al_2O_3 é amorfa e protetora, com a característica de, caso removida, surge rapidamente e quantas vezes for removida e exposta as mesmas condições anteriores. Seu crescimento está relacionado com o tempo transcorrido de exposição, temperatura e até da umidade, que, em alguns casos, forma um filme de óxido conhecido como “Bayerite”. Há outros tipos de óxidos de alumínio que se formam, como a “Boehmite”, mas que tem um tratamento industrial com variações de temperatura elevada e com uma espessura significativa, fora do escopo do estudo em questão (MANUAL, 1959).

De uma maneira geral, pode-se identificar que a caracterização do alumínio e suas peculiaridades são diversificadas. Com isso, não se pode encerrar um assunto dinâmico e com riqueza de característica como a da corrosão ou oxidação do alumínio. Porém, pode-se concluir, mesmo que parcialmente, que o comportamento da deterioração do alumínio é determinado pela interação da camada de óxido com o meio corrosivo. Alguns aspectos de pouca resistência à corrosão podem estar relacionados a variações no filme de óxido (POURBAIX, 1987).

Segundo Trompette *et al.* (2010), o bom desempenho do alumínio que resulta em várias aplicações está associado a camada passiva de óxido de alumínio (Al_2O_3), a qual é formada natural e rapidamente pela exposição ao ambiente do metal

Davis (1993, p. 26) afirma que essa camada adere a superfície e possui uma espessura de cerca de 10 nm e se divide em duas partes: uma interna e uma externa. A primeira é mais compacta e uniforme funcionando como uma barreira de proteção e responsável por características dielétricas. A segunda é mais porosa, espessa e possui a característica de se auto regenerar em condições normais de exposição. Nesta camada (segunda) que os problemas de corrosão ocorrem, sobretudo a corrosão localizada, onde a superfície do metal entra em contato com soluções contendo íons de cloreto, os quais causam forte desestabilização na camada passiva. A partir daí o alumínio desenvolve a corrosão por pites. Salienta-se que a parte sólida da camada passiva é composta pelo Alumínio e pelo Al_2O_3 . A camada passiva é desestabilizada na presença de PH ácidos e Básicos (FERRARI, 2011).

A quebra localizada da película passiva em pontos específicos e enfraquecidos por características do material como as inclusões, as discordâncias ou contornos de grãos, funcionam como pontos microscópicos, nos quais há um processo de enfraquecimento da superfície, podendo causar buracos profundos na superfície do metal. Esse fenômeno é conhecido como corrosão por pite.

Nesse ambiente corrosivo há a penetração da película passiva, encontrando o metal fragilizado e desprotegido. Caso a película não consiga repassar rapidamente em decorrência das condições as quais a superfície do metal está submetido, há a formação da corrosão por pites.

Ainda sobre a corrosão, salienta-se que na presença de meios aquosos ocorre por meio de processos eletroquímicos. Esses processos são caracterizados por estarem associados a passagem de uma corrente elétrica por uma distância mensurável e, conseqüentemente, envolvendo movimento de partículas carregadas (WOLYNEC, 2003).

2.1.2 Aplicações

Segundo Ferrari (2011), essa boa resistência do alumínio e suas ligas a corrosão, permite que esse metal possa ser utilizado em diversas aplicações, desde construções variadas, superestruturas de embarcações, transportes, indústria de alimentos, dentre outras.

As propriedades específicas do alumínio de ser maleável, leve, baixa densidade e, como visto acima, resistente à corrosão, torna esse metal versátil para aplicações em diversos setores. Desde produtos manufaturados para a utilização cotidiana como na aplicação de utensílios da culinária, passando por tecnologias que favorecem a preservação ambiental como os painéis coletores de energia solar e redução de emissão de gases tóxicos ao reduzir a massa de veículos, até a composição de ligas para utilização em áreas industriais (BREAKSPERE, 1970).

Destaca-se ainda a o fato de ser gasto muita energia em sua produção, de ser facilmente reciclável, além de ser utilizado na produção de material primário. Tudo isso, favorece a diversidade de aplicação desse metal.

Outras aplicações são nas estruturas aeronáuticas e outras de elevado carregamento, tubagens de óleo e combustível em aeronaves, tanques de combustível; em componentes do motor, da suspensão e da estrutura (ASM, 1993).

As propriedades apresentadas de elevada condutividade elétrica, ductilidade e baixa massa atômica, permitem que sua utilização seja largamente empregada em linhas de transmissão elétricas.

Diggle (1969), afirma que a característica de apresentar uma limitada resistência mecânica permite que sua aplicação possa ocorrer na produção de ligas mecânicas. Dentre elas citam-se as ligas produzidas com silício, zinco, cobre e magnésio com a apresentação de diversidade nas propriedades mecânicas alcançadas. Com essas propriedades específicas para cada liga, o alumínio consegue ser aplicado direto e indiretamente na construção civil,

estrutura de aviões e de automóveis, dissipadores de calor, portas e janelas, pontes, até mesmo em combustíveis sólidos. Permite ainda ser utilizado em áreas da saúde por apresentar-se inerte ao corpo humano.

As aplicações são diversas, as propriedades podem ser diversificadas. Contudo, serão exploradas neste trabalho as características relacionadas à sua capacidade de oxidação e anodização, bem como a de resistir à corrosão.

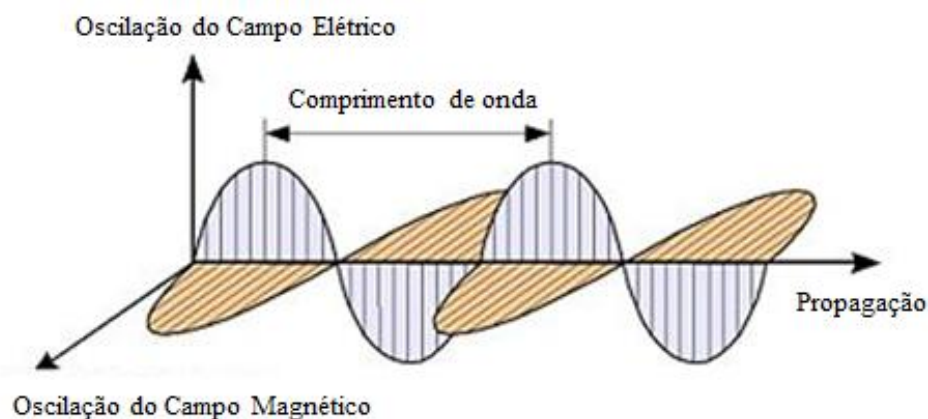
2.2 Princípios de Ótica

2.2.1 Natureza e Propagação da luz

No início do século XIX o físico inglês James Clerk Maxwell provou que a luz era formada por campos elétrico e magnético, também conhecidos por ondas eletromagnéticas, as quais se propagam no espaço (YOUNG, 2004).

Segundo Born (1997), as ondas Transversais Eletromagnéticas (TEM) podem ser caracterizadas como perturbações compostas por Campos Elétricos (\vec{E}) e Magnéticos (\vec{B}), os quais oscilam em planos perpendiculares entre si e em relação à direção de propagação, conforme Figura 1. Propagam-se no vácuo e com a velocidade da luz, com suas componentes (\vec{E}) e (\vec{B}) sempre em fase. Como a componente magnética (\vec{B}) apresenta valores muito pequenos, quando comparada com a componente elétrica (\vec{E}), considera-se, em termos práticos, somente a componente elétrica (\vec{E}).

Figura 1 - Representação esquemática de uma onda eletromagnética.



Fonte: Disponível em: <http://depts.washington.edu/cmditr/modules/lum/electromagnetic_radiation.html>

Onde λ representa o comprimento de onda, T o período, f a frequência, assim relacionados :

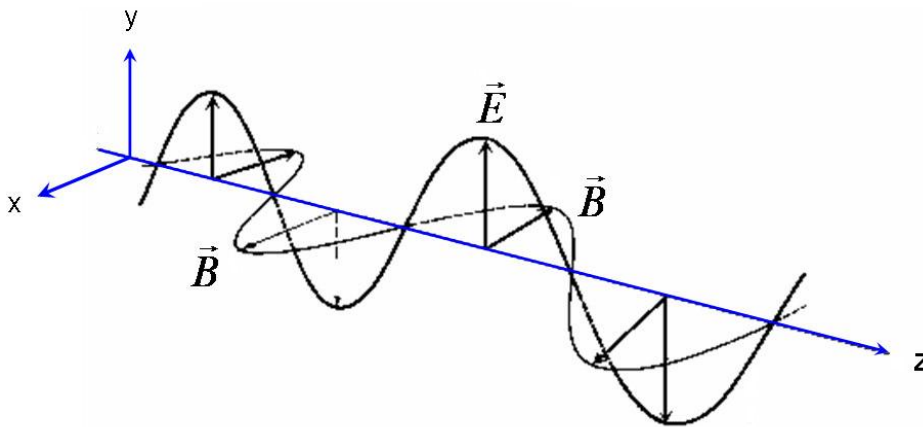
$$c = \frac{\lambda}{T} \quad (1)$$

Ainda sobre TEM, chamamos de espectro eletromagnético o conjunto de todos os comprimentos de onda, os quais são distribuídos em faixas distintas com características específicas que as distinguem, conforme suas propriedades. Dentre elas, citam-se as ondas de rádio, a luz visível, os raios X e Gama, etc (BORN, 1997).

2.2.2 Polarização

Saleh (1991), afirma que a polarização pode ser definida à luz da teoria eletromagnética, sobretudo por meio das equações de Maxwell. É caracterizada por meio da superposição de várias ondas de frequências e fases aleatórias, quando os campos elétricos se encontram alinhados em um plano preferencial.

Figura 2 - Onda eletromagnética se propagando na direção positiva do eixo z. O plano de polarização é definido como o plano contendo o vetor \vec{E} .

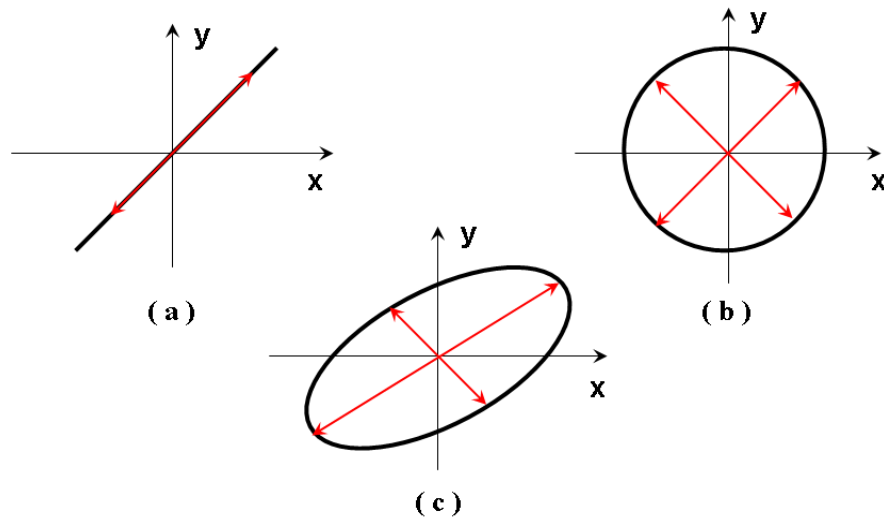


Fonte: Gatto, 2007.

Suponha agora um observador posicionado no eixo z da Figura 2, olhando em sua direção positiva, observando o comportamento do vetor campo elétrico. Considerando a onda representada pelo vetor campo elétrico \vec{E} se propagando na direção z , em seu sentido positivo. Pode-se observar que a ponta da seta representando o vetor irá oscilar continuamente no eixo y e ao longo do tempo, variando a sua amplitude e o seu sentido. A figura representada em um plano transversal a direção de propagação pela oscilação do vetor campo elétrico \vec{E} é conhecida como *polarização*. (GATTO, 2007).

A polarização pode ser classificada em três tipos: *polarização linear*, *circular* ou *elíptica*, conforme apresentado na Figura 3.

Figura 3 - Tipos de polarização: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica.



Fonte: Gatto, 2007.

Uma onda TEM pode se descrita em função de sua amplitude e sua frequência. Assim, considerando o campo elétrico (\vec{E}), propagando-se na direção positiva do eixo z , temos:

$$E(z, t) = E^0 e^{i(kz - \omega t)} \hat{k} \quad (2)$$

Onde E representa a amplitude, ω velocidade angular ($\omega = 2\pi f$), f a frequência, t o tempo, e k o número de onda ($k = 2\pi/l$) e a magnitude do vetor de propagação, $k(k = 2\pi/l)z$. Considerando somente a parte real da equação complexa da onda TEM e acrescentando uma defasagem (δ) na equação (1), temos:

$$E(z, t) = E^0 \cos(kz - \omega t + \delta) \hat{k} \quad (3)$$

O vetor (\vec{E}) pode ser representado por suas componentes ortogonais, \vec{E}_x e \vec{E}_y , propagando na direção positiva do eixo z , ($\vec{E}_z = 0$). Assim:

$$E_x = E_{0x} \cos(kz - \omega t + \delta_x) \hat{i} \quad (4)$$

$$E_y = E_{0y} \cos(kz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (5)$$

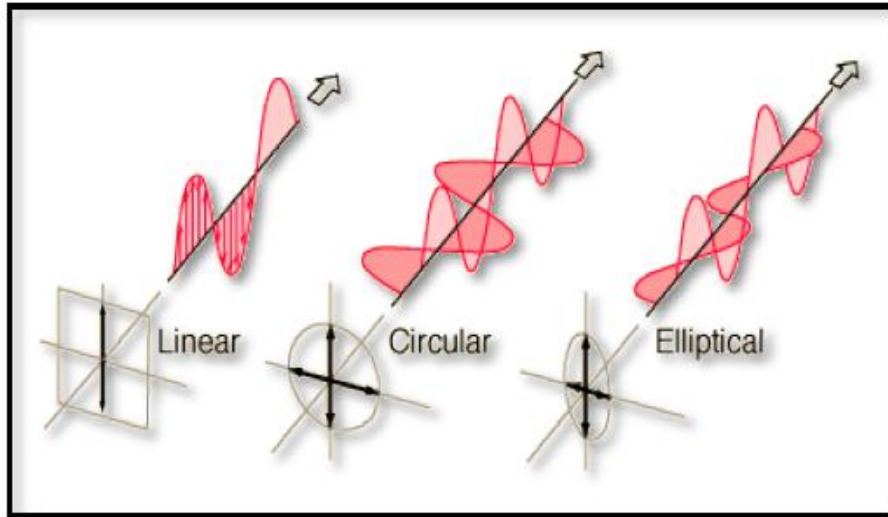
$$E = E_{0x}(z, t) \hat{i} + E_{0y}(z, t) \hat{j} \quad (6)$$

$$E = E_{0x} \cos(kz - \omega t + \delta_x) \hat{i} + E_{0y} \cos(kz - \omega t + \delta_y) \hat{j} \quad (7)$$

Onde \hat{i} e \hat{j} representam os vetores unitários, δ_x e δ_y as defasagens nas direções x e y , respectivamente. As componentes E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes para as componentes x e y do campo elétrico.

Dessa forma, observa-se que o valor relativo das amplitudes E_{0x} e E_{0y} e das defasagens δ_x e δ_y definirão que tipo de figura será representada no plano transversal a direção de propagação, logo o tipo de polarização (linear, circular ou elíptica), conforme Figura 4.

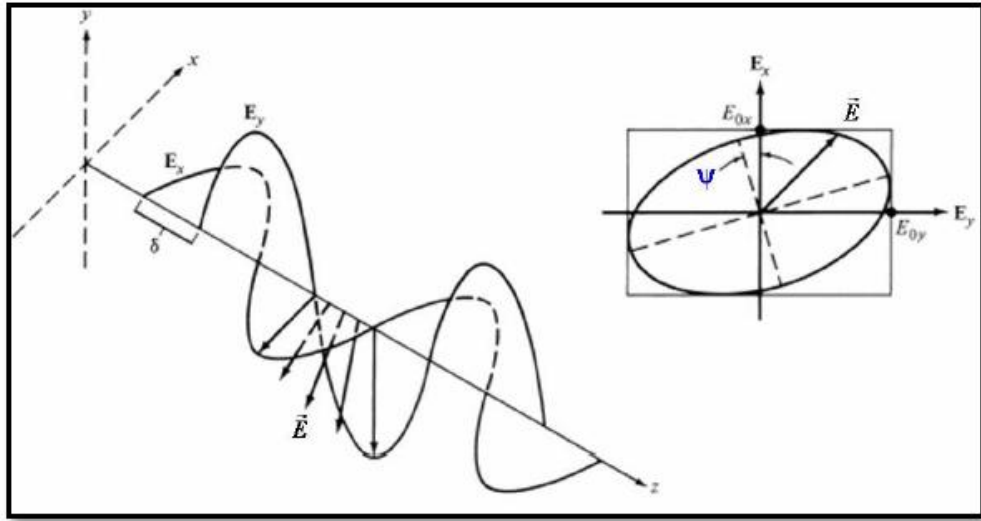
Figura 4 - Tipos de polarização com uma visão tridimensional: (a) Linear, (b) Circular e (c) Elíptica.



Fonte: Gatto, 2007.

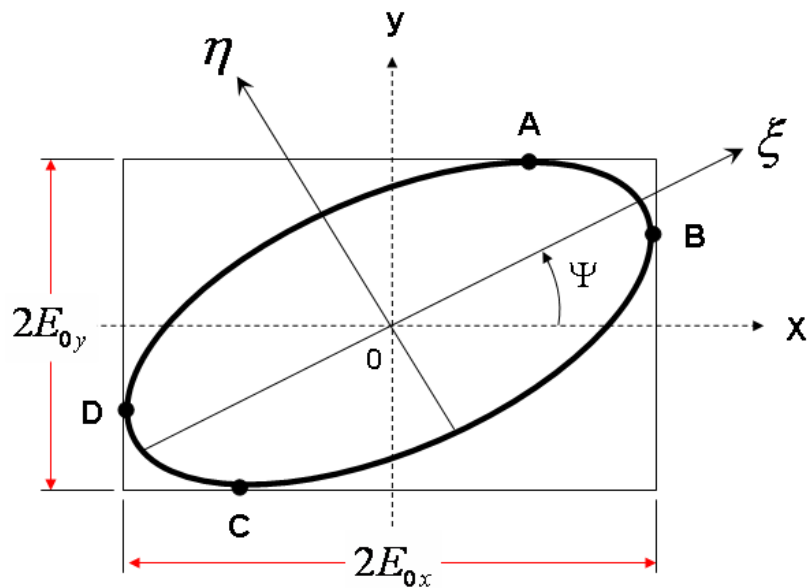
A polarização elíptica representa o caso geral das polarizações, em virtude de compreender todas as configurações das amplitudes (E_{0x} e E_{0y}) e fases δ_x e δ_y . Identifica-se nas Figuras 5 e 6 dois parâmetros significativos para a descrição da elipse de polarização, o Ψ e o δ . O primeiro representa o ângulo entre o eixo principal da elipse e o eixo x do plano cartesiano. O segundo representa a defasagem entre as componentes (E_{0x} e E_{0y}) do vetor campo elétrico.

Figura 5 - Movimento do vetor campo elétrico da luz polarizada elipticamente.



Fonte: Gatto, 2007.

Figura 6 - Elipse de polarização com eixo inclinado.



Fonte: Gatto, 2007.

Na Figura 6 observa-se que ξ e η representam os eixos da elipse de referência e E_{0y} e E_{0x} representam as amplitudes máximas nas direções x e y da citada elipse.

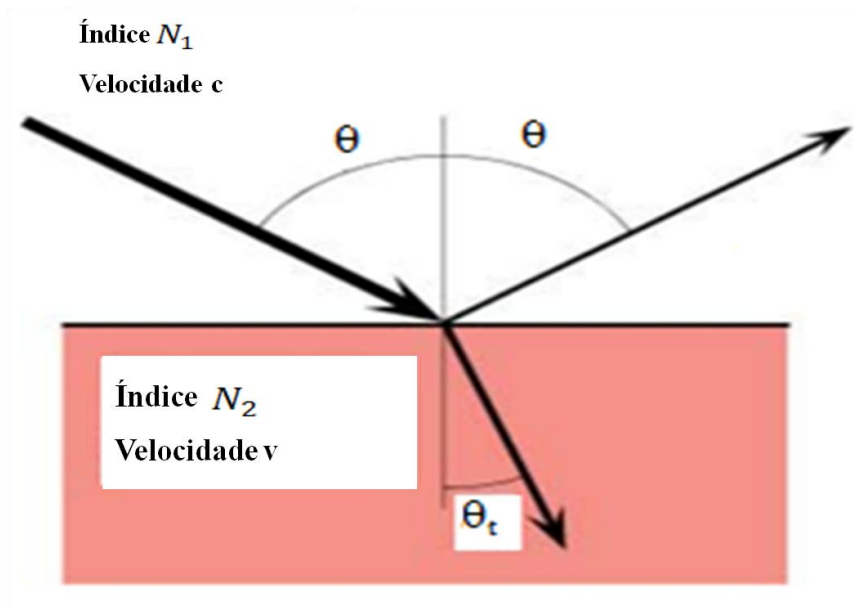
2.2.3 Índice de Refração e Dispersão

Na superfície de qualquer material há uma descontinuidade de átomos e um limite entre, pelo menos, dois meios. A luz ao incidir nessa interface pode sofrer Refração ou Reflexão, de acordo com os materiais e suas características.

2.2.3.1 Índice de refração

Para quantizarmos a interação ocorrida por um feixe de luz, propagando-se em um meio 1, ao interagir com um meio 2 é conhecido como Índice de Refração Complexo (N), representado na Figura 7.

Figura 7 - Interação da luz incidente sobre uma interface entre o ar e o material.



Fonte: Tompkins, 1993.

Segundo Hecht (2012), outro parâmetro importante é conhecido como Coeficiente de Extinção (k), o qual descreve a característica de extinção da luz ao percorrer determinado material. Esse parâmetro está relacionado ao Coeficiente de Absorção (α) que é a capacidade de determinado material absorver energia (FUJIWARA, 2007). Todos esses parâmetros podem ser relacionados como a seguir:

$$N = n - ik \quad (8)$$

$$n = \frac{c}{v} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (10)$$

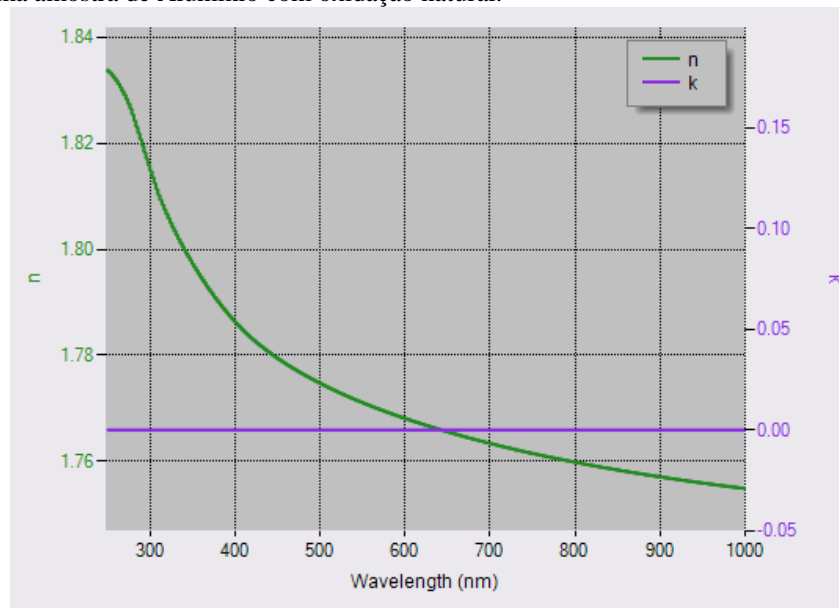
Onde (N) é o Índice de Refração Complexo, (n) é o Índice de Refração, (k) é o Coeficiente de Extinção, (c) é a Velocidade da Luz no vácuo, (α) é o Coeficiente de Absorção e (v) é a Velocidade da Luz em um meio qualquer.

2.2.3.2 Dispersão

Scheidt (2014), descreve a variação dos parâmetros ópticos (n) e (κ) e elétricos em função do comprimento de onda (λ) permitem entender fenômenos como a refração e

reflexão, também conhecidos como dispersão. Para os casos citados da interação da luz em uma superfície ocorre a dispersão em níveis submicroscópicos. Essa propriedade permite que sejam relacionados os parâmetros índices de refração (n) e comprimento de onda (λ), para que seja feita uma análise apropriada de espessuras de óxido sobre um substrato. Na Figura 8 é apresentado a dispersão dos parâmetros (n) e (κ).

Figura 8 - Índice de refração em função do comprimento de onda para retirada de uma amostra de Alumínio com oxidação natural.

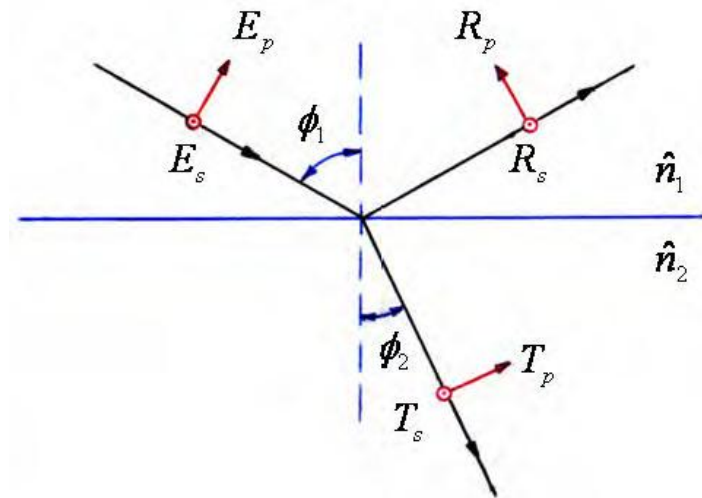


Fonte: do próprio autor.

2.2.4 Os coeficientes de Fresnel

Considerando uma interface plana entre dois meios homogêneos, conforme a Figura 9. Identifica-se que os feixes incidentes e refletidos podem ser decompostos em suas componentes (perpendicular e paralela).

Figura 9 - Incidência, Reflexão e Refração, componentes (paralela e perpendicular).



Fonte: Gatto, 2007.

Onde \vec{E}_p, \vec{R}_p e \vec{T}_p , são as componentes "paralelas" dos vetores do Campo Elétrico Incidente, Refletido e Transmitido, e \vec{E}_s, \vec{R}_s e \vec{T}_s são as componentes "perpendiculares" dos vetores do Campo Elétrico Incidente, Refletido e Transmitido, respectivamente.

Segundo Fresnel, essas componentes poderiam ser expressas em função do campo elétrico incidente, o que foi confirmado por Maxwell em suas equações de eletrodinâmica e mais recentemente pelas relações constitutivas do meio (REITZ, 1982).

Assim, segundo Born e Wolf (1997), as equações de Fresnel para a interface entre dois meios podem ser expressas conforme abaixo.

Para Reflexão:

$$\frac{R_p}{E_p} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2} = r_{12}^p \quad (11)$$

$$\frac{R_s}{E_s} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} = r_{12}^s \quad (12)$$

Para Transmissão:

$$\frac{T_p}{E_p} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} = t^p \quad (13)$$

$$\frac{T_s}{E_s} = \frac{2N_1 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} = t^s \quad (14)$$

Onde (R_p, R_s) , (E_p, E_s) e (T_p, T_s) representam as componentes de amplitude complexas do vetor campo elétrico para as ondas refletida, incidente e transmitida, respectivamente. N_1 e N_2 são os índices de refração complexos para os dois meios e θ_1 e θ_2 são os ângulos de

incidência e refração na interface. Finalmente, $(r_{12}^p$ e $r_{12}^s)$ e $(t^p$ e $t^s)$ são os coeficientes complexos de Fresnel de reflexão e transmissão para a interface (GATTO, 2007).

Dessa forma, podemos simplificar essas equações, a partir das equações (11) e (12), reescrevendo-as somente em função dos ângulos de incidência e refração. Obtêm-se, assim, a Lei de Snell - Descartes para a reflexão:

$$N_1 \text{sen} \theta_1 = N_2 \text{sen} \theta_2 \quad (15)$$

2.2.5 Ângulo de Brewster

Considere θ_1 e θ_2 representando os ângulos de incidência e refração, respectivamente, de uma onda TEM incidida sobre um determinado meio. Se $\theta_1 = \theta_2$, teremos $\tan(\theta_1 - \theta_2) = 0 = \text{sen}(\theta_2 - \theta_1)$ sem reflexão de onda. Isso ocorre quando os índices de refração dos dois meios tenham valores iguais ($n_1 = n_2$), assim considerados óticamente semelhantes (GATTO, 2007).

Para o caso em que $\theta_1 + \theta_2 = \frac{\pi}{2}$, verifica-se que a componente de polarização paralela ao plano de incidência é completamente transmitida e a luz refletida apresenta somente a componente perpendicular. O ângulo em que isso ocorre é conhecido como ângulo de Brewster em homenagem ao físico David Brewster (1781–1868).

Pela lei de Snell - Descartes:

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \quad (16)$$

$$\theta_1 + \theta_2 = \frac{\pi}{2} \rightarrow \text{sen} \theta_2 = \cos \theta_1 \quad (17)$$

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_1 \quad (18)$$

$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_2} \quad (19)$$

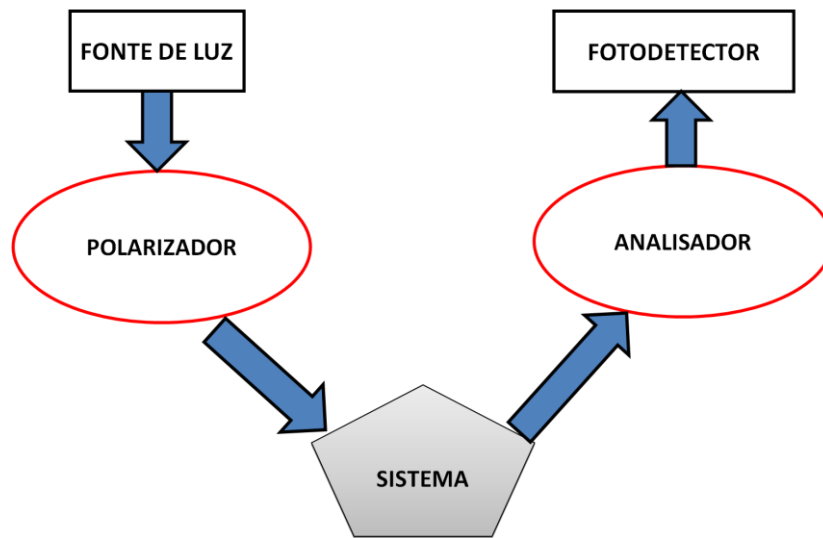
Onde (θ_B) é conhecido como Ângulo de Brewster.

2.3 Elipsometria

Segundo Damião (1982), trata-se de uma técnica de medição do estado de polarização da luz, fornecendo dados/informações de como um sistema óptico modifica um estado de polarização. Permite determinar a mudança do estado de polarização da luz quando interage com alguma matéria. (AZZAM, 1987)

Seu princípio de funcionamento está descrito, por meio de um diagrama, na Figura 10.

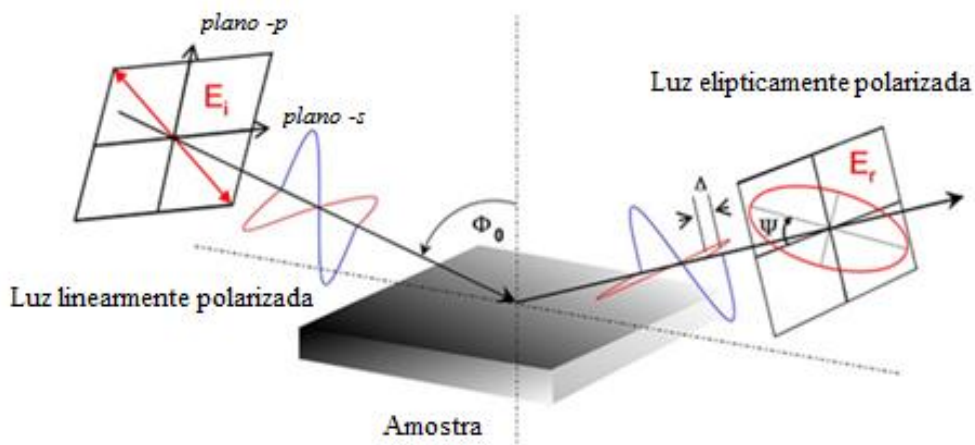
Figura 10 - Desenho esquemático do funcionamento do processo da elipsometria.



Fonte: do próprio autor.

Caracteriza-se por ser uma técnica não destrutiva utilizada na determinação de propriedades de um meio pelo qual será realizada a caracterização da luz refletida. Sua principal característica é a variação do estado de polarização da luz após a sua reflexão em uma superfície (FUJIWARA, 2007).

Figura 11 - Alteração do estado de polarização após incidência da luz sobre a amostra.



Fonte: Fujiwara, 2007.

O estudo mudança do estado de polarização da luz pode ser realizado por meios dos seguintes processos: Reflexão (ou Refração), Transmissão ou Espalhamento. Na Figura 11 estão representadas as componentes de incidência e reflexão da luz.

A partir do processo de estudo da polarização podemos ter três tipos de Elipsometria:

- Elipsometria de superfície ou reflexão;
- Elipsometria de transmissão (Polarimetria); e

- Elipsometria de espalhamento.

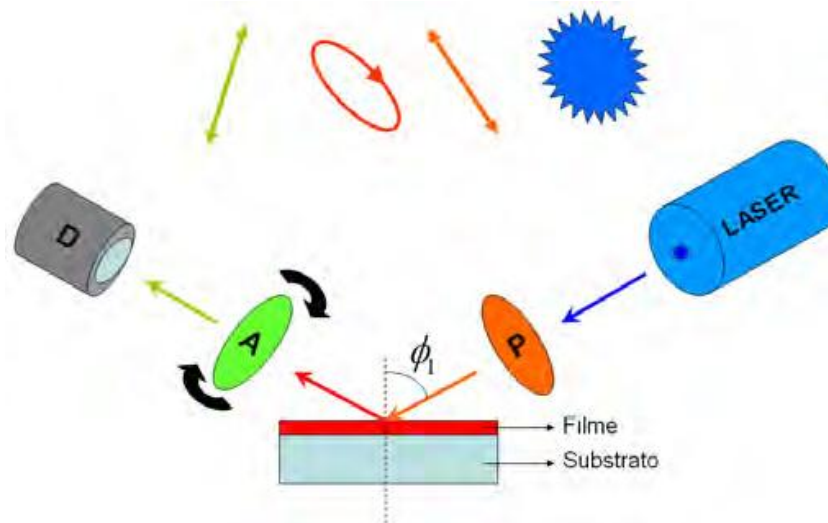
Fujiwara (2007), afirma que na elipsometria de superfície ou reflexão pode-se estudar superfícies para a obtenção de medidas das propriedades ópticas dos materiais e suas dependências com a frequência, crescimento de óxidos e medidas de fatores físicos. Esses últimos como foco deste trabalho.

2.4 Elipsômetro

A elipsometria é uma técnica que permite medir parâmetros ópticos, de forma não destrutiva, analisando a luz refletida pela superfície da amostra estudada em comparação aos dados conhecidos do feixe de luz anterior a sua interação com a amostra. Abaixo, na Figura 12, está representado o caminho percorrido por uma onda dentro de um elipsômetro.

Segundo Collett (1993), os parâmetros ópticos a serem analisados são o índice de refração (n), o coeficiente de extinção (k), a espessura (d) de óxidos crescidos ou naturais e da rugosidade da superfície sobre o substrato.

Figura 12 - Desenho esquemático de um elipsômetro.



Fonte: Gatto, 2007.

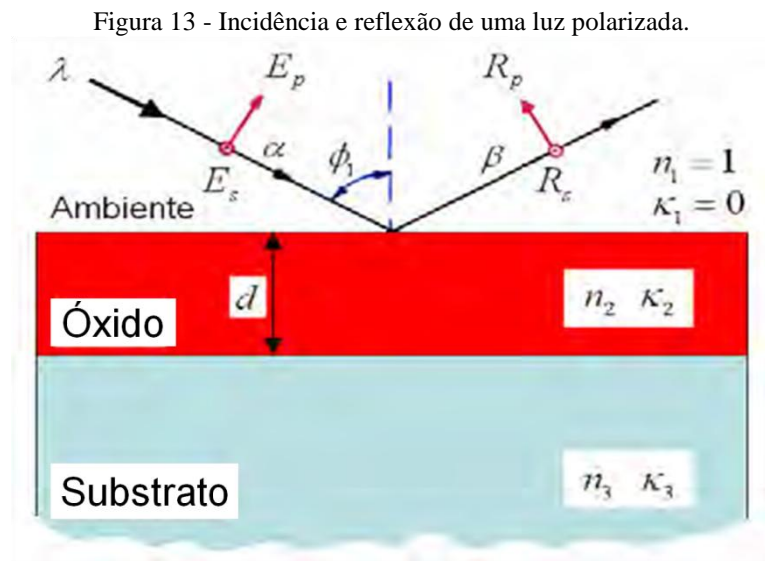
Por meio dos parâmetros elipsométricos (Δ e Ψ) obtidos são extraídas informações como o índice de refração (n), o coeficiente de extinção (k), até mesmo a espessura (d) materiais sobre o substrato por meio de análises com ajuda de modelos computacionais (GARCIA, 2016).

Esse modelo computacional utiliza um software apropriado que ajusta as curvas da $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ obtidas. Utilizando-se de um banco de dados, conhecido como *nk file*, e de leis de dispersão que especificam as características dos materiais. Com isso, pode-se realizar

uma modelagem computacional para se obter uma curva teórica, a qual será comparada com a curva medida. A partir disso, podem-se estabelecer as medidas das espessuras de óxidos e/ou rugosidades (CSERMELY, 2012).

2.4.1 Equação Fundamental da Elipsometria

Considere um feixe de luz incidindo sobre uma superfície com um óxido crescido onde se pode identificar uma reflexão, conforme apresentado na Figura 13.



Fonte: Gatto, 2007.

Onde E_p e E_s representam as componentes do campo elétrico incidente paralela e perpendicular, respectivamente. R_p e R_s representam as componentes do campo elétrico refletido paralelo e perpendicular, respectivamente.

Campo elétrico incidente:

$$E_p = E_{0p}e^{i\alpha_p} \quad (20)$$

$$E_s = E_{0s}e^{i\alpha_s} \quad (21)$$

Campo elétrico refletido:

$$R_p = R_{0p}e^{i\beta_p} \quad (22)$$

$$R_s = E_{0s}e^{i\beta_s} \quad (23)$$

Em geral, o campo elétrico incidente se atenua e sofre uma defasagem. Esse comportamento é introduzido nas equações apresentadas por meio dos coeficientes de reflexão complexos ρ_p e ρ_s :

$$R_p = \rho_p E_p \quad (24)$$

$$R_s = \rho_s E_s \quad (25)$$

$$\rho_m = \frac{R_m}{E_m} \quad m = p, s \quad (26)$$

Para o coeficiente de reflexão normalizado ρ :

$$\rho = \frac{\rho_p}{\rho_s} = \left(\frac{R_{0p}/E_{0p}}{R_{0s}/E_{0s}} \right) e^{i(\beta-\alpha)} \quad (27)$$

Onde α e β representam as fases antes e depois da reflexão, respectivamente e $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ e $\beta = \beta_p - \beta_s$. Representando o coeficiente de reflexão normalizado ρ em termos da $\tan(\Psi)$ e $\Delta = \beta - \alpha$.

$$\tan(\Psi) = \frac{R_{0p}/E_{0p}}{R_{0s}/E_{0s}} \quad (28)$$

Assim, a equação fundamental da elipsometria:

$$\rho = \tan(\Psi) e^{i\Delta} = f(n, k, d) \quad (29)$$

Essa equação permite, a partir os parâmetros Δ e Ψ chegar as variáveis n, k e d (GATTO, 2007).

2.5 Voltametria

A proximidade de ambientes marinhos e o contato entre estruturas com água do mar tem influenciado o desgaste de materiais de zonas portuárias ou até mesmo de embarcações ou navios. Esse processo de desgaste tem como principal ator a corrosão. Seja a chaparia de fundo de tanques em aço-carbono, os quais podem sofrer corrosão em virtude da presença de contaminantes e de umidade no ambiente. Até mesmo navios de grande porte em contato com a água do mar. Todos necessitam de processos para dirimir os efeitos causados pela corrosão.

2.5.1 Fundamentos teóricos da Voltametria.

Uma ferramenta apropriada para o estudo e análise dos efeitos da corrosão torna-se necessário. Há um grande número de técnicas eletroanalíticas que permitem uma análise detalhada de várias aplicações, dentre elas citam-se: os processos industriais, o monitoramento ambiental, o controle de qualidade de produtos e as análises biomédicas (PACHECO *et al*, 2013).

Os métodos eletroanalíticos utilizam propriedades elétricas como a corrente elétrica e a diferença de potencial (ddp), a partir da interação física e química de superfícies que sofrem reações de redução-oxidação ou oxirredução, também conhecidas como RedOx, as quais se tratam de reações de transferência de elétrons. Essas interações surgem quando são aplicadas perturbações controladas ao sistema em estudo. Esses sinais eletroanalíticos podem ser mensuráveis e relacionados com parâmetros químicos dos materiais analisados. Diante disso, temos a voltametria como uma técnica eletroanalítica que utiliza fenômenos observados na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução adjacente a essa superfície da espécie. Trata-se de uma técnica dinâmica, pois há a presença de corrente elétrica positiva ($I > 0$), a qual é mensurada pela aplicação controlado de um potencial (V). Assim, as informações são obtidas, a partir da medição da corrente que surge entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, por meio da aplicação de uma ddp entre os eletrodos (PACHECO *et al*, 2013).

Assim, pode-se afirmar que a voltametria é um processo eletroquímico, por meio do qual serão obtidas informações para caracterizar um material específico utilizando registros, os quais são apresentados por meio de uma curva Corrente (I) x Potencial (V), obtidas durante a eletrólise do material em análise.

Esse processo de eletrólise utiliza uma cela eletroquímica com pelo menos dois eletrodos com áreas diferentes: um de trabalho (microeletrodo, feito de material inerte. ex: platina) e outro de referência (bem maior que o de trabalho). Trata-se da aplicação de um potencial, o qual sofre uma variação em função do tempo (varredura), entre os dois eletrodos. Os dados obtidos são registrados simultaneamente, de maneira que se possa obter uma relação robusta entre o potencial e a corrente, por meio da qual se pode produzir uma curva conhecida como voltamograma.

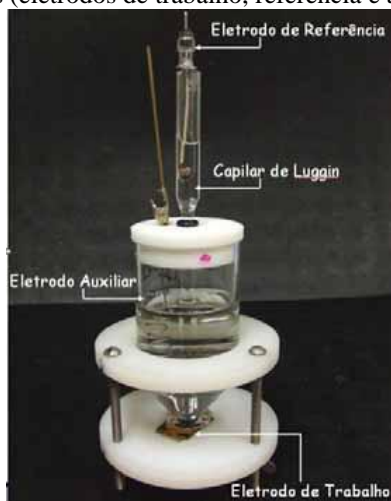
Como já citado, as áreas dos dois eletrodos são distintas. Isso permite que o microeletrodo com menor área adquira o potencial aplicado a ele, polarizando-o. Enquanto o eletrodo de referência, por ter uma superfície bem maior mantém seu potencial constante.

Os sistemas com dois eletrodos caracterizam-se por um eletrodo de trabalho (superfície pequena) e um eletrodo de referência (superfície grande). O potencial é aplicado no eletrodo

de trabalho para que somente ele se polarize. Contudo, identificam-se algumas dificuldades, que podem inviabilizar o processo, dentre elas: a corrente de varredura percorre o eletrodo de referência e a variação da resistência da célula, a qual quando aumenta resulta no acréscimo na intensidade da corrente que passa pelos eletrodos (comum em ambientes não aquosos), provocando distorções significativas nos voltamogramas (PACHECO *et al*, 2013).

Diante disso, utilizam-se com maior frequência os sistemas com três eletrodos. O terceiro eletrodo conhecido como eletrodo auxiliar, composto de material inerte, objetiva assegurar uma situação potencioestática. Assim, quando for aplicada uma ddp entre os eletrodos de trabalho e de referência a resistência do eletrodo de referência aumentar, o terceiro eletrodo (eletrodo auxiliar) terá sua resistência reduzida, garantindo a condição potencioestática do sistema. Com isso, a corrente passará entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, evitando distúrbios no eletrodo de referência. Dessa forma, o eletrodo de referência manterá o seu potencial constante e, conseqüentemente, sem interferências. Esse sistema é mais apropriado para soluções diluídas e de alta resistência. Na Figura 14 é apresentada uma configuração de um sistema com três eletrodos (PACHECO *et al*, 2013).

Figura 14 - Configuração de um sistema contendo três eletrodos (eletrodos de trabalho, referência e auxiliar).



Fonte: Pacheco *et al*, 2013.

Para o processo voltamétrico o parâmetro de controle é o potencial (V), enquanto o parâmetro controlado, ou medido, é a corrente (I). Ou seja, temos a corrente em função do potencial [$I = f(V)$]. O registro desses dados é conhecido como voltamograma. De maneira análoga existe uma relação entre a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons em um processo de oxirredução e a quantidade de analito presente na superfície do eletrodo, desde que esse analito seja capaz de sofrer a reação RedOx (PACHECO *et al*, 2013).

2.5.2 Tipos de Voltametria

A técnica voltamétrica aplicada pode ser caracterizada pela forma com a qual o potencial é aplicado e, conseqüentemente, como o sinal analítico (corrente) é recebido. O tipo de formato do voltograma, a largura dos pulsos medidos, o modo de aquisição, a pré-concentração do analito, direção da varredura do potencial. Tudo isso, pode caracterizar as técnicas voltamétricas. Contudo, é importante salientar que a escolha da técnica está relacionada com o tipo e a qualidade da informação que se deseja. Assim, temos as seguintes técnicas de voltametria:

- 1 - Voltametria de Varredura Linear;
- 2 - Voltametria Cíclica;
- 3 - Técnicas de Pulso;
- 4 - Voltametria de Redissolução; e
- 5 - Voltametria Adsorviva de Redissolução.

Para o estudo desenvolvido nesta dissertação foi utilizada a Voltametria Cíclica que é a técnica mais usada para obter informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, em virtude de sua velocidade no fornecimento de respostas sobre a termodinâmica.

Em um experimento voltamétrico, aplica-se um potencial que não interfere no processo oxirredução. Posteriormente, o potencial sofre uma variação para a região catódica (negativa), ocorrendo a redução com a presença de uma corrente de pico proporcional a concentração do composto. Após a saturação do processo, onde nenhuma redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso em sua totalidade. Apresentamos na Figura 17 as representações dos sinais de excitação usados nas diferentes técnicas de voltametria.

Figura 15 - As diferentes técnicas de voltametria e os sinais de potenciais de excitação usados em cada processo.

Tipo de voltametria	Sinal de excitação	Corrente resultante
varredura linear		
pulso diferencial		
onda quadrada		
Voltametria cíclica		

Fonte: Silvia e Ruth, 2004.

2.5.3 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é um método eletroquímico que permite se obter uma visão global dos processos que resultam de reações redox. Essas reações ocorrem por meio de um eletrodo reativo e uma polarização eletroquímica, por meio do varrimento do potencial entre dois valores extremos, a uma velocidade constante definida para cada experimento (Fonseca *et al*, 2015).

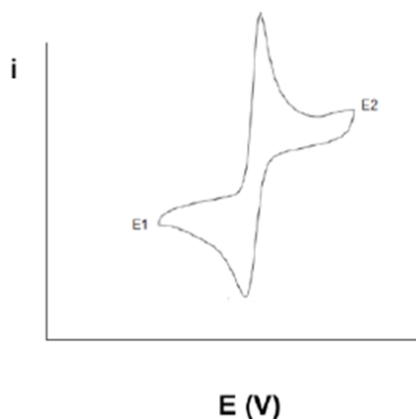
Além de ser muito comum a voltametria cíclica é um dos processos de melhor aplicação para a obtenção de informações sobre a corrosão. Isso se deve por se tratar de uma técnica

usada habitualmente para se obter informações qualitativas dos processos eletroquímicos. Além de fornecer rapidamente informações da termodinâmica do processo redox, sobre a cinética das reações, bem como seus processos químicos (Pacheco, 2013).

O experimento voltamétrico inicia-se com a aplicação de um potencial sem efeito para um processo de redução. Esse potencial varia gradativamente, ocorrendo a redução do material em solução, ocasionando elevação da corrente até uma definição clara de seu pico. Esse potencial oscila até que não haja nenhuma reação no composto em solução. A partir de então, a varredura do potencial ocorre em sentido contrário até alcançar o valor inicial (Pacheco, 2013).

No caso das reações reversíveis os produtos resultantes da primeira parte do processo serão oxidados, ocasionando na similaridade invertida, incluindo os picos de corrente. Como resposta, observa-se uma curva de intensidade de corrente (I) versus potencial aplicado (E), conforme pode ser observado na Figura 16. (Pacheco, 2013).

Figura 16. Voltamograma obtido para um sistema reversível, a partir da aplicação do potencial para a voltametria cíclica.



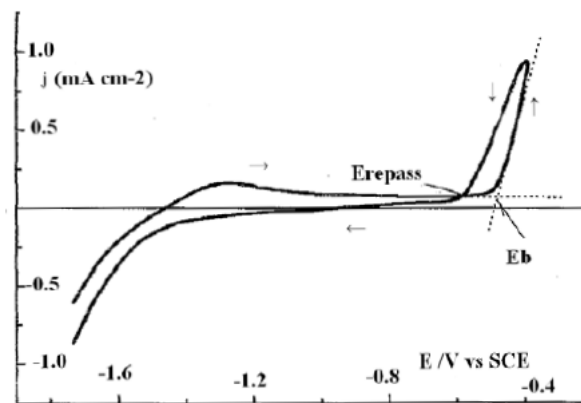
Fonte: Pacheco, 2013.

A voltametria cíclica é um método eletroquímico que permite se obter uma visão global dos processos que resultam de reações redox. Essas reações ocorrem por meio de um eletrodo reativo e uma polarização eletroquímica, por meio do varrimento do potencial entre dois valores extremos, a uma velocidade constante definida para cada experimento. (Fonseca *et al*, 2015).

O varrimento desses potenciais permite que sejam realizados experimentos para identificação de potenciais corrosivos. Esses potenciais de ruptura da passivação e repassivação são identificados em voltamogramas cíclicos obtidos pela interação de interfaces em meios indutores de corrosão localizada. Durante o percurso anódico do varrimento, o

cruzamento de correntes anódicas indica a ocorrência de corrosão localizada, ao passo que durante o percurso catódico identifica-se a repassivação. Na Figura 17, identifica-se os potenciais de ruptura, parâmetros importantes na caracterização do comportamento dos metais quando submetidos a ambientes agressivos. Onde E_b é o potencial de ruptura de passivação e E_{repass} o potencial de ruptura da passivação. (Fonseca *et al*, 2015).

Figura 17. Voltamograma da liga Al 2024-T3, em solução aquosa contendo ions cloreto, polarizada entre -1,7 e -0,4 V vs. SCE.



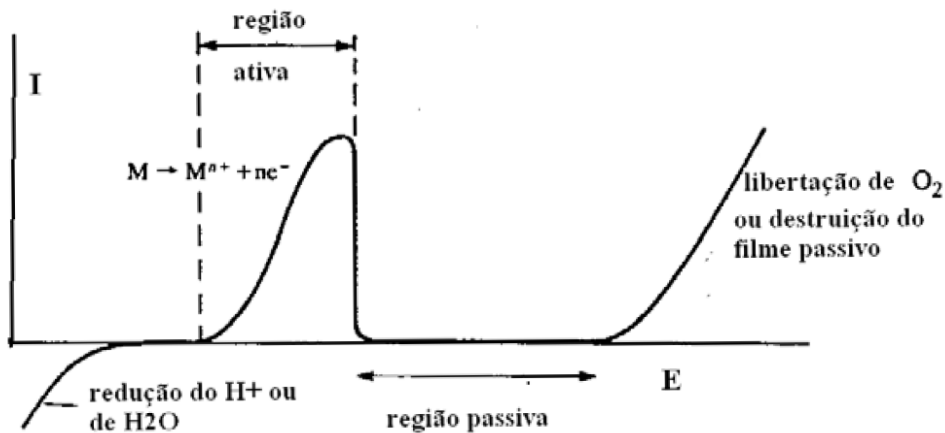
Fonte: Fonseca *et al*, 2015.

O processo corrosivo de um metal ou liga metálica pode ser caracterizado a partir da variação do potencial e o surgimento de correntes específicas. Quando o varrimento do potencial atinge um valor a partir do qual inicia-se o surgimento de uma corrente anódica o metal inicia a sua oxidação, ou corrosão ativa. Essa corrente sofre um aumento exponencial até o seu pico, quando tem seu valor rapidamente reduzido a quase zero. Nesse momento, identifica-se a região de passivação, a qual tem sua extensão diretamente relacionada a espessura do filme formado em sua superfície. Quando o filme for totalmente dissolvido, ou ocorrer a liberação de O_2 , inicia-se a região transpassiva.

O limite anódico, ou o início da região de transpassivação, é caracterizado pelo crescimento da corrente. A técnica de voltametria pode esclarecer quais as verdadeiras razões para o crescimento da corrente, definindo os potenciais de ruptura.

Dessa forma, a identificação dos potenciais de ruptura, potenciais de pico de corrente, bem como a identificação de regiões de corrosão ativa, passivação e transpassivação, permitem que essa técnica possa ser usada no estudo da corrosão. Na Figura 18 observa-se as regiões de corrosão ativa, passivação e transpassivação.

Figura 18. Curva de polarização anódica característica de um metal ou liga, com definições das regiões de corrosão ativa, passiva e de transpassiva.



Fonte: Fonseca *et al*, 2015.

2.5.4 Características da Corrosão

A corrosão é um dos principais problemas relacionados aos metais. Diante de uma grande variedade de estruturas confeccionadas nesse material e até a característica de nosso ambiente, rico em água e oxigênio. Como a água é o principal solvente, a corrosão em meios aquosos se torna uma das grandes preocupações para o trato com o metal. Assim como a condensação da umidade na superfície dos metais, a qual essas estruturas estão expostas. Isso pode ser agravado porque nesses pontos podem está com baixos níveis de oxigênio ou elevados índices de íons cloreto, ambos impeditivos a repassivação (WOLYNEC, 2003).

Wolyneec (2003) caracteriza a corrosão, basicamente como um processo eletroquímico, onde há a passagem de corrente elétrica, por meio de uma superfície limitada. Isso envolve o deslocamento de partículas carregadas em meio a uma superfície metálica.

Diante do exposto acima, torna-se necessário ferramentas para se combater os efeitos da corrosão. Para isso, verifica-se como demandas o desenvolvimento de conhecimentos que envolvem a caracterização do material ou do ambiente onde está inserido. Seja a microestrutura do material, seu comportamento eletroquímico, se está em meio aquoso, tudo isso favorecerá a forma do metal de resistir a corrosão (MAGNABOSCO, 2001).

Há diferentes formas de corrosão e sua ocorrência pode se dar de maneira diferenciada, de acordo com o material ou com as condições de exposição do metal. Uma delas é a corrosão por pite também conhecida como pontas de agulha, em virtude da característica de acometer o material com um furo fino e profundo em uma possível camada protetora até alcançar o metal. Esses pontos de entrada podem ocorrer pelo enfraquecimento da superfície pela existência de discordâncias ou contornos de grãos. Esse processo de corrosão por pite ainda se caracteriza

pela incapacidade do local de repassivar, comum em superfícies onde inexistem quantidade expressiva de oxigênio ou excesso de íons de cloreto (SOLOMON e DEVINE,1983).

Torna-se importante uma análise de como manter um nível de resistência a corrosão das superfícies metálicas. Para isso, este trabalho submeteu suas amostras ao processo de voltametria cíclica e os dados foram analisados por meio Polarização potenciodinâmica cíclica.

2.5.5 Polarização potenciodinâmica cíclica

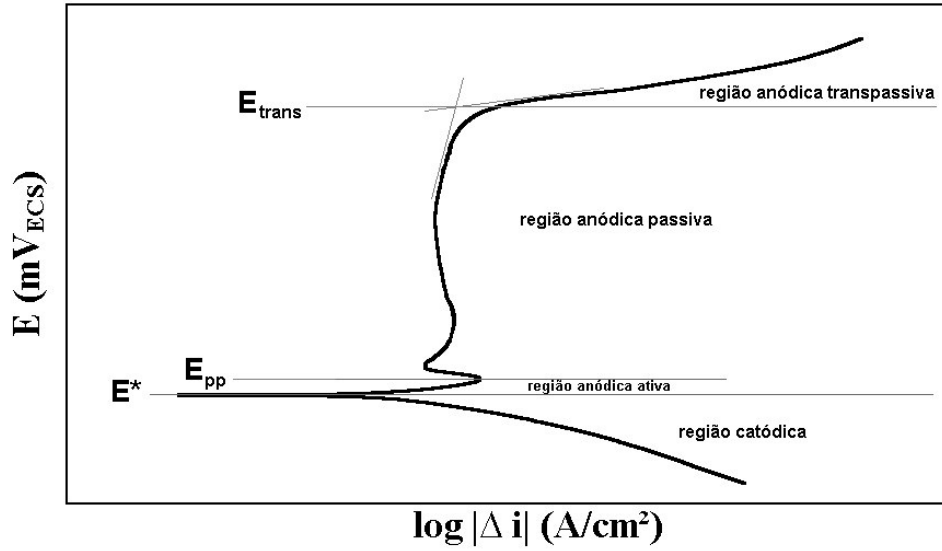
Trata-se de um procedimento de varredura contínua de um potencial (V) sobre uma superfície para a obtenção da curva de polarização. Essa varredura potencial se inicia entre o momento de imersão do material na solução de trabalho, conhecido como potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão; ou se inicia em potenciais onde prevaleçam reações catódicas, caracterizadas por não alcançarem o potencial de corrosão. Essa varredura continua com o aumento do potencial até alcançar uma taxa potencial constante. Os resultados da curva de polarização podem ser influenciados pela a velocidade de varredura, solução e tempo de imersão da amostra na solução de trabalho e a temperatura em que o ensaio ocorreu (MAGNABOSCO, 2001).

A curva de polarização é caracterizada por duas regiões: catódica e anódica. Na primeira não há a ocorrência de corrosão, em virtude de o potencial não ultrapassar o potencial de corrosão (E^*), e haver predominância de reações catódicas e taxa de dissolução do material baixa. Contudo, o potencial continua aumentando até a reversão da corrente, a qual ocorre no potencial de corrosão. A partir disso, inicia-se fase anódica da curva de polarização (MAGNABOSCO, 2001).

A região anódica é dividida em ativa, passiva e transpassiva, onde ocorre o processo de passivação de quaisquer camadas protetoras até alcançar o metal ou a dissolução anódica (corrosão). Na região anódica ativa, a corrente aumenta com o potencial, ocorrendo a dissolução anódica (corrosão) do metal. Após isso, ocorre a redução da corrente e se inicia a região passiva, onde é insignificante, ou até mesmo inexistente, a taxa de corrosão. Por fim a região transpassiva é alcançada e, a partir de então, toda a película protetora da superfície metálica foi ultrapassada e o processo de corrosão do metal se inicia (MAGNABOSCO, 2001).

Abaixo apresentamos a Figura 19 com a curva de polarização de aço inoxidável em meio ácido e suas regiões catódica e anódica (ativa, passiva e transpassiva).

Figura 19 - Esquema de curva de polarização típica de aços inoxidáveis em meio ácido. E^* : potencial de corrosão. E_{pp} : potencial de início da passivação. E_{trans} : potencial de início da região anódica transpassiva.



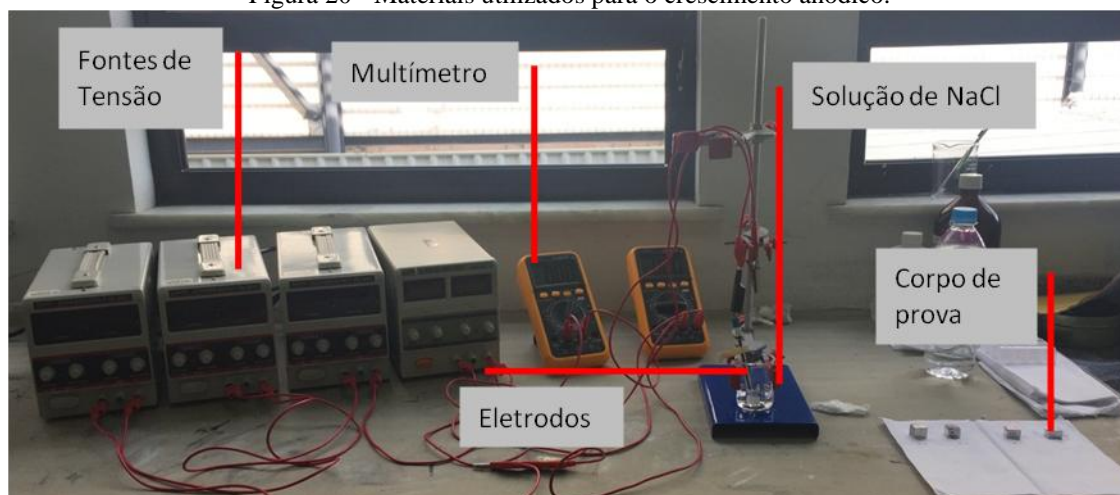
Fonte: Magnabosco, 2001.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram utilizados para esse estudo: três (3) corpos de prova (CP) de alumínio puro, em forma cúbica, com 20,0 mm de aresta, os quais foram inicialmente preparados metalograficamente, ou seja, lixados e polidos de forma usual. A caracterização elipsométrica foi realizada em um Elipsômetro Espectroscópico Semilab GES 5S (CSERMELY, 2012). Fontes de tensão marca Instrutherm, modelo FA 3003 foram empregadas para aplicação de diferença de potencial (ddp). Multímetros marca Victor VC9802A foram usados para controle e monitoramento da ddp e corrente. O crescimento de óxido foi realizado em uma solução de H_3PO_4 a 0,4M, com eletrodo de platina como catodo e a amostra de alumínio como anodo. O software *Spectroscopic Ellipsometry Analyzer* (SEA) foi utilizado para a modelagem dos resultados obtidos. A Figura 20 apresenta os materiais: fontes de tensão, multímetro, eletrodos, solução de NaCl e corpos de prova, todos utilizados para a execução do experimento.

Figura 20 - Materiais utilizados para o crescimento anódico.

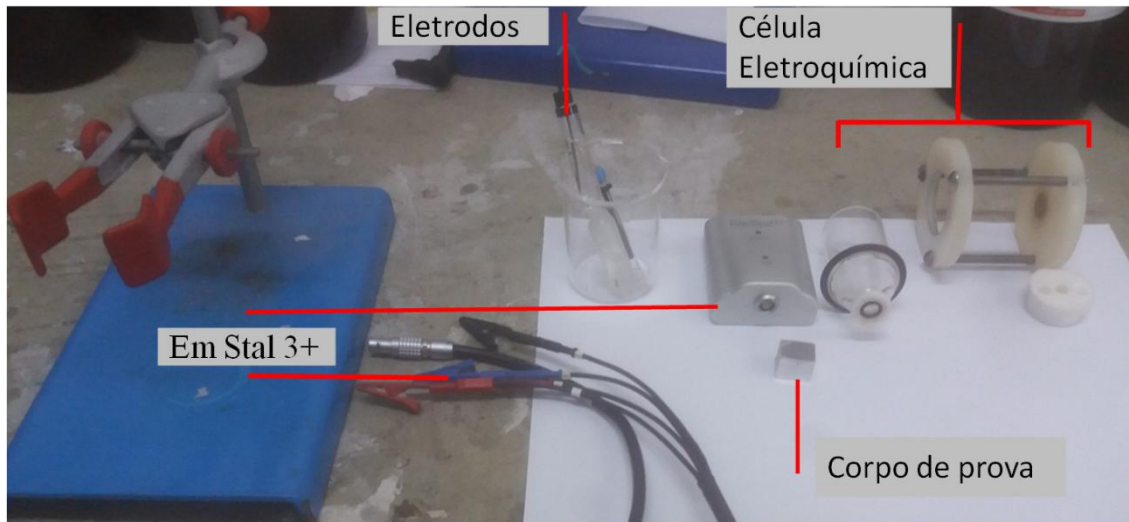


Fonte: do próprio autor.

Para a voltametria foi utilizado o equipamento Em Stal 3+ da marca Palm Sens. Os ensaios foram realizados em solução aquosa de 3,5% de NaCl em 100g de água deionizada. A solução com NaCl foi usada para simular ambientes marinhos.

A Figura 21 apresenta os materiais: equipamento Em Stal 3+, células eletroquímicas, eletrodos, CP, todos utilizados para a polarização das amostras.

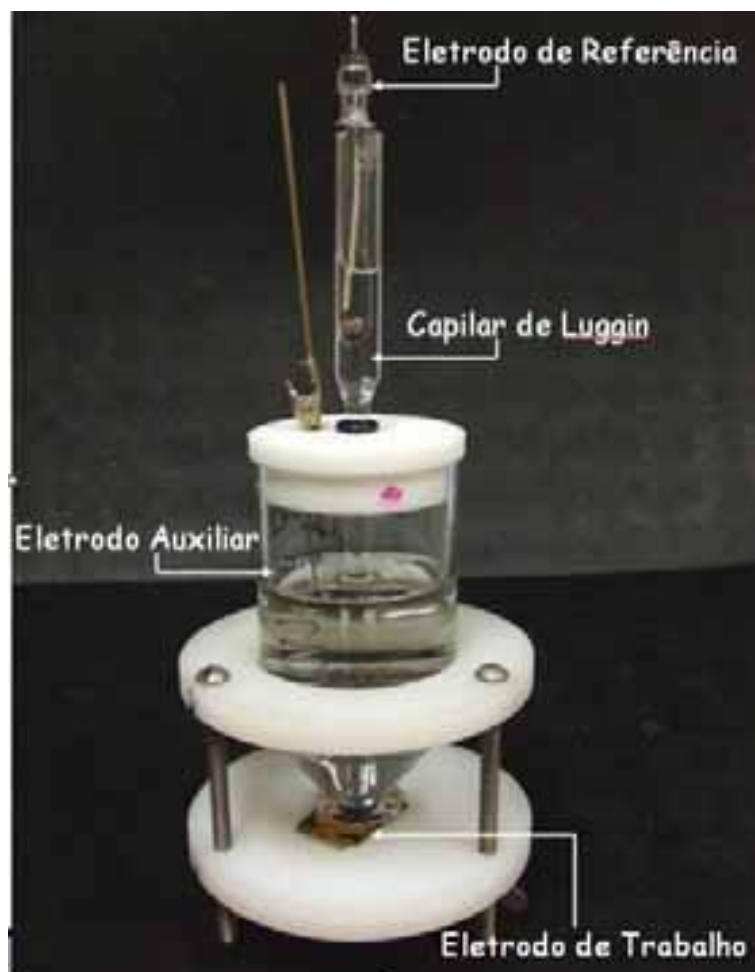
Figura 21. Materiais utilizados para a polarização das amostras.



Fonte: do próprio autor.

Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro conhecida como célula de Tait, composta de anel de vedação de Viton®, tampa de Teflon® e orifícios para os eletrodos, conforme apresentado na Figura 22. Na base foram posicionadas as amostras de trabalho (corpos de prova), as quais tiveram suas superfícies expostas a solução de trabalho (NaCl em 100g de água deionizada). A área exposta foi limitada em um perímetro circular de 8,5 mm de diâmetro para cada corpo de prova, durante um período de trinta minutos.

Figura 22. Descrição das partes da célula eletroquímica de Tait, modelo utilizado na polarização das amostras.



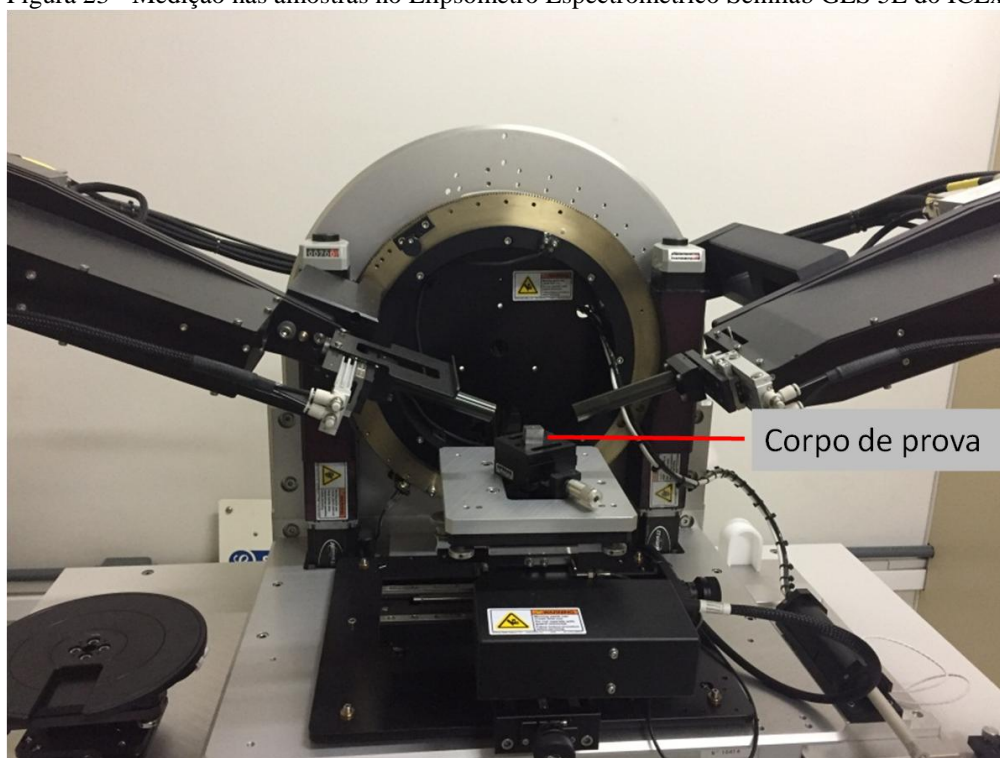
Fonte: Panossian *et al*, 2014.

3.2 Métodos

3.2.1 Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E

O elipsômetro espectroscópico GES 5E Semilab (Figura 14) utilizado para este estudo está localizado no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da Universidade Federal Fluminense, o qual compõe um dos equipamentos do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) em Volta Redonda. Seu princípio de funcionamento se baseia na aplicação de uma luz de xenônio, com um espectro policromático útil na faixa entre, aproximadamente, 195 nm e 1000 nm (SOPRA, 2001). Abaixo apresenta-se, na Figura 23, uma medição realizada no elipsômetro.

Figura 23 - Medição nas amostras no Elipsômetro Espectrométrico Semilab GES 5E do ICEx.



Fonte: do próprio autor.

Após a aplicação da luz sobre o CP, obtém-se, dentre outras variáveis, os valores da $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, ângulo do eixo principal da elipse de polarização com a abscissa e defasagem entre as componentes perpendicular e paralela da luz polarizada, respectivamente, para cada comprimento de onda (GATTO, 2007).

Com esses dados e utilizando a equação fundamental da elipsometria, pode-se estabelecer uma relação entre o índice de refração (n), coeficiente de extinção (k) e a espessura (d) da uma substância deposita sobre o substrato estudado.

$$\rho = \tan\Psi e^{i\Delta} \Rightarrow f(n, \kappa, d) \quad (30)$$

Dessa forma, pode-se obter uma relação direta entre as amplitudes e a diferença na mudança de fase, as quais dependem do comprimento de onda da luz aplicada, das constantes ópticas e da espessura dos materiais envolvidos (GATTO, 2007).

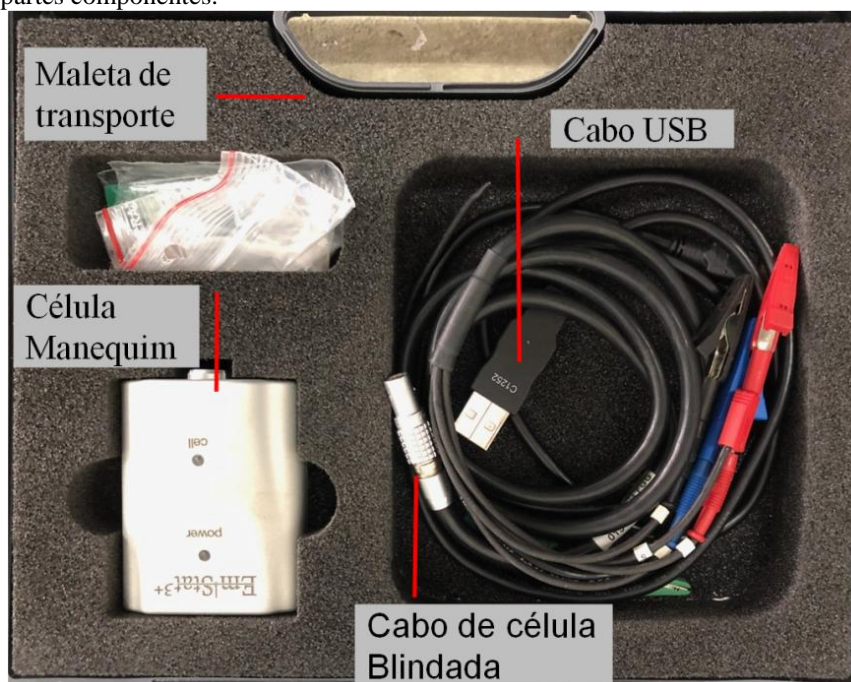
3.2.2 Start EmStat 3+ Tait e os Ensaio de Polarização Cíclica

O EmStat é um potenciostato pequeno e de baixo custo com recursos de nível de pesquisa apropriado para fins educacionais, em virtude de seu baixo custo e simplicidade em sua aplicação. Utiliza o software Software PStTrace e trabalha em uma faixa de potencial $\pm 5V$ ou $\pm 8V$ (3+) e possui oito faixas de corrente de $1 nA$ a $100 mA$ (EmStat 3+) em

escala completa, com uma resolução mínima de 1 pA. Fornece as técnicas de medição eletroanalítica mais relevantes.

A polarização cíclica das amostras foi realizada utilizando o potenciostato EmStat 3+ Tait, conforme apresentado na Figura 24, por meio dos quais se realizou o controle dos ensaios e a coleta dos dados.

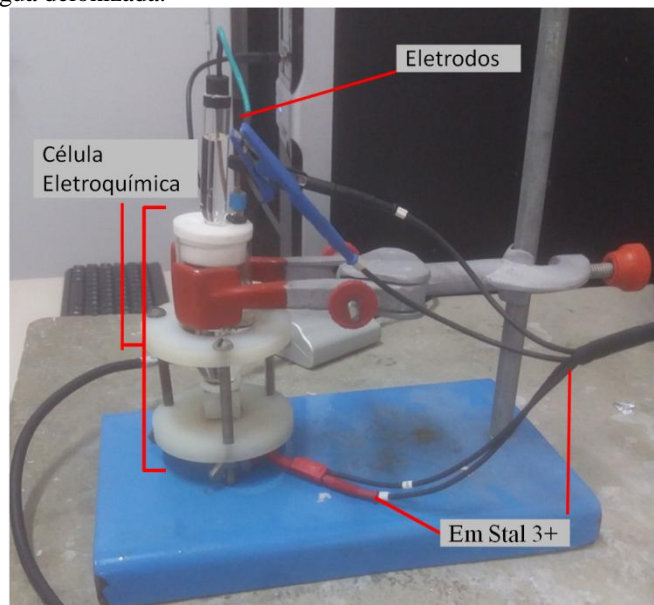
Figura 24 - Potenciostato Start EmStat 3+ Tait com o Software PStTrace e suas partes componentes.



Fonte: do próprio autor.

Na Figura 25 apresentada abaixo, verifica-se a montagem do experimento, durante o processo de voltametria das amostras com os materiais: Em Stat 3+, eletrodos e célula eletroquímica.

Figura 25 - Polarização das amostras, por meio da técnica de voltametria cíclica em uma solução aquosa de 3,5% de NaCl em 100g de água deionizada.



Fonte: do próprio autor.

3.2.3 Modelagem

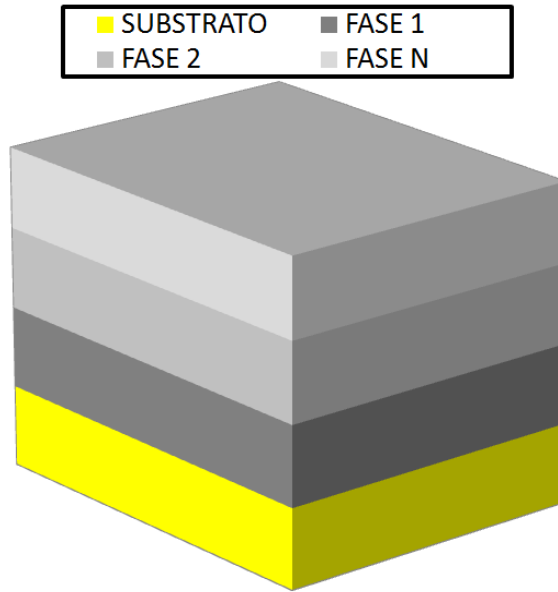
Utilizando-se o Software Spectroscopic EllipsometryAnalyzer – SEA, estabelece-se um modelo de camadas, conforme apresentado na Figura 24, sobrepostas ao substrato, com as possíveis características de cada uma. A figura ilustra um modelo com quatro camadas hipotéticas. Para isso, busca-se descrever as especificidades de cada camada sugerida, a partir de uma base de dados conhecida como “*nk file*”, a qual possui os valores do índice de refração (n) e do coeficiente de extinção (k), com uma margem significativa de precisão, para variados comprimentos de onda de diferentes materiais.

Fujiwara (2007) destaca outra maneira de caracterizar cada camada, a qual é realizada por meio da análise das propriedades dielétricas do material, utilizando equações conhecidas como leis de dispersão.

Na Figura 26 está apresentado o modelo sugerido para os corpos de prova. Idealiza-se a existência de quatro fases.

Sugere-se como camadas antes do crescimento anódico que a primeira camada é formada pelo substrato em estudo (alumínio); a segunda o óxido de alumínio Al_2O_3 , resultante do processo natural e, conseqüentemente, uma camada fina; a terceira seria a rugosidade; e a quarta o ambiente adjacente a camada rugosa da fase anterior.

Figura 26 - Modelo por camadas para a modelagem no SEA com quatro camadas.

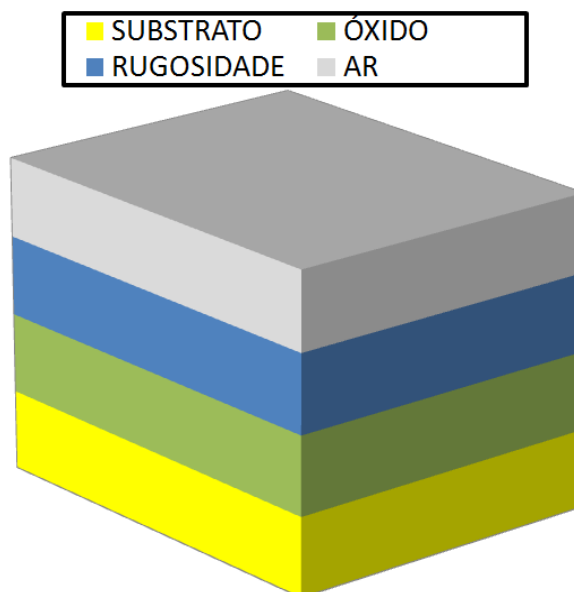


Fonte: do próprio autor.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o nosso modelo foi considerada a disposição de quatro fases: substrato, óxido inicialmente natural e posteriormente induzido sobre o substrato, rugosidade e ar, conforme a Figura 27.

Figura 27 - Modelo por camadas para a modelagem no SEA com as camadas substrato, Al_2O_3 , rugosidade e ambiente (ar).



Fonte: do próprio autor.

Os CP foram preparados e submetidos à análise do Elipsômetro para que fossem realizadas as medidas iniciais para posterior comparação. A estrutura para a modelagem foi distribuída nas fases Substrato (medida realizada); óxido de Alumínio (Al_2O_3), retirado do banco de dados “*nk file*”; Rugosidade superficial da amostra (modelo EMA-Bruggeman), o qual está ligado com as fases adjacentes óxido e ar; e ar, modelado pelo banco de dados “*nk file*”; respectivamente. Observa-se que o óxido existente é natural do próprio material.

Após as análises em cada amostra e antes do crescimento anódico foi realizado unificado o substrato e a camada fina e natural do óxido de alumínio, em uma espécie de "bulk". Assim, o substrato e a camada natural de Al_2O_3 se transformaram no substrato para a fase posterior do experimento, onde seria crescido o óxido. Isso, facilitaria, posteriormente, o entendimento do nível de crescimento de óxido no processo em estudo.

Assim, após a realização das medidas e com os dados coletados, as amostras foram imersas a uma Solução de H_3PO_4 a $0,4M$ para indução do crescimento da camada de óxido, por meio de uma diferença de potencial (ddp) específica para cada CP. Os valores das respectivas ddp aplicadas a cada CP estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP.

Corpo de Prova	Tempo (t)	ddp
CP-1	30s	20 V
CP-2	30s	40 V
CP-3	30s	60 V

Fonte: do próprio autor.

Os CP foram novamente submetidos, de maneira semelhante, à análise do elipsômetro para a obtenção das medidas posteriores ao crescimento do Al_2O_3 para posterior comparação e análise.

Após isso, foi utilizado o software Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA para a modelagem dos dados obtidos antes e depois da indução do crescimento do óxido. Buscou-se na modelagem o valor do coeficiente de determinação (R^2) o mais próximo possível de 1,00 e não inferior a 0,90. Isso garantiria uma confiabilidade dos resultados obtidos em relação ao esperado do substrato estudado.

Após isso, os CP foram submetidos à voltametria cíclica e analisados por curva de polarização. Para isso, as amostras foram lavadas com água destilada e deionizada para, em seguida, serem imersas em solução aquosa de 3,5% de NaCl em 100g de água deionizada, para possível indução do crescimento, decrescimento ou processo de porosidade da camada de óxido e análise da corrosão.

A polarização foi realizada por meio de voltametria cíclica com potencial inicial de $-0,1 V$, faixa de varredura potencial entre $-0,1 V$ a $4,0 V$, velocidade média de varredura de $0,001 V/s$, com $0,01 V$ de passo e em 30 minutos de aplicação, por meio de varredura contínua do potencial. Os ensaios foram repetidos nas demais amostras.

Os valores das respectivas ddp aplicadas a cada CP estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados e valores do processo de voltametria cíclica dos CP.

Corpo de Prova	Solução	Tempo (t)
CP-1	3,5% de NaCl	30 min.
CP-2	3,5% de NaCl	30 min.
CP-3	3,5% de NaCl	30 min.

Fonte: do próprio autor.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados no Instituto de Ciências Exatas (ICEEx) da Universidade Federal Fluminense.

5 RESULTADOS E ANÁLISES

Após a coleta dos dados foram realizadas as comparações dos valores encontrados antes e após a anodização. Para isso, levou-se em consideração as espessuras das camadas de óxido crescido (natural e induzido) e rugosidade, os resultados gráficos da $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$, bem como índice de refração (n) e coeficientes de extinção (k) para os CP estudados, além dos valores dos potenciais e correntes no momento da ocorrência da corrosão.

5.1 Espessura e Rugosidade

Obtivemos, mediante a modelagem, as espessuras das camadas antes da indução de óxido ou com a oxidação natural do metal. A Figura 26 ilustra o modelo típico empregado nessa etapa. A Tabela 3 exibe as espessuras da camada de óxido naturalmente formado para os CP, com uma média para as três amostras de aproximadamente $0,214 \text{ nm}$, além de apresentar as leis de dispersão utilizadas para a caracterização das amostras. Essa camada é altamente resistente à corrosão, bastante compacta, com a camada de rugosidade rica em alumínio.

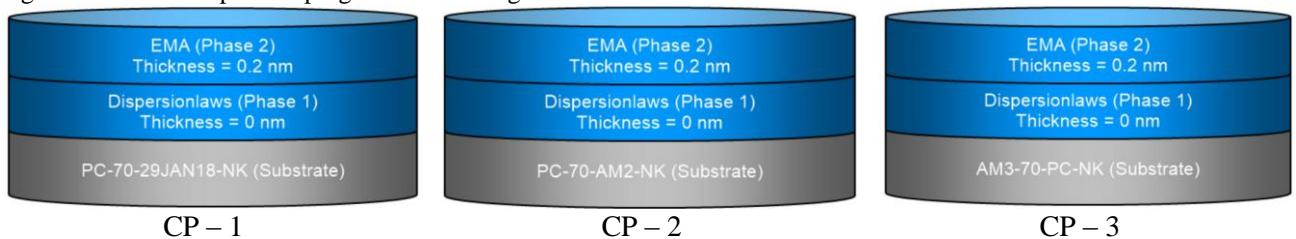
Tabela 3 - Caracterização das camadas do CP com suas espessuras e as leis de dispersão utilizadas na análise.

Modelo Ótico	
Fase 2:	EMA:
EMA	Ar + Leis de Dispersão
Fase 1:	Leis de Dispersão para as três amostras:
Leis de Dispersão	Cauchy com Urbach Tail

Fonte: do próprio autor.

Identifica-se também que a camada de óxido é formada basicamente pela camada da rugosidade. Conforme apresentado na Figura 28, a camada composta pela lei de dispersão, apresenta uma dimensão nula e utiliza a lei de dispersão de Cauchy com Urbach Tail.

Figura 28. Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado naturalmente no substrato de alumínio.



Fonte: do próprio autor.

Para a medida de ajustamento de um modelo estatístico linear generalizado foi usado o Coeficiente de Determinação (R^2), o qual varia entre 0 e 1. Já para aferir a qualidade do ajuste de um modelo, a medida de erro usada foi a Raiz do Erro Médio Quadrático (RMSE). Esses valores são apresentados na Tabela 4.

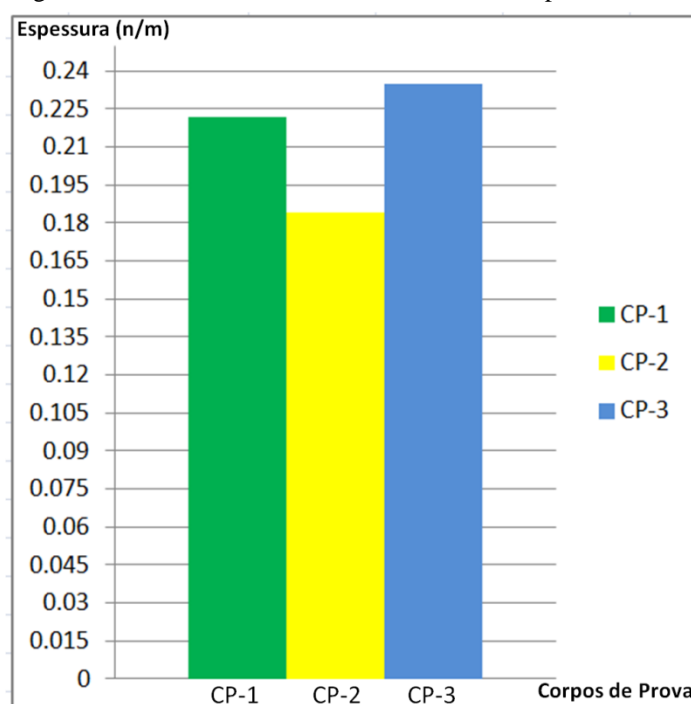
Tabela 4 - Valores do R^2 e $RMSE$ para cada CP antes da indução de óxido.

Corpo de Prova	R^2	$RMSE$
CP-1	1,00	0,00001
CP-2	1,00	0,00002
CP-3	1,00	0,00002

Fonte: do próprio autor.

Os valores dos óxidos crescidos de maneira natural apresentaram valores compatíveis para cada CP, conforme pode ser observado na Figura 29 onde estão dispostas graficamente as dimensões do Al_2O_3 dos três corpos de prova.

Figura 29 - Medidas do óxido natural dos três Corpos de Prova.



Fonte: do próprio autor.

Após a anodização foi realizado todo o procedimento espectrométrico, onde as medidas foram realizadas e toda a modelagem foi refeita com o óxido crescido por meio da aplicação de diferentes ddp em uma solução de H_3PO_4 a 0,4M. O objetivo desse procedimento foi obter

uma descrição das diferentes camadas. A Figura 27 exhibe o modelo típico empregado. A Tabela 5 apresenta a caracterização das camadas do modelo estudado.

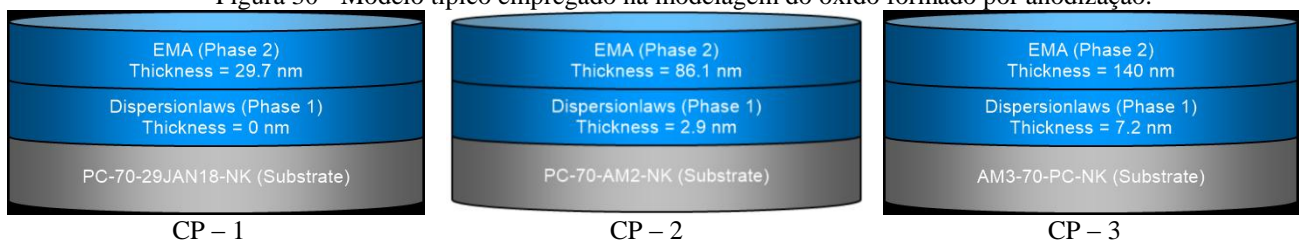
Tabela 5 - Caracterização das camadas do CP após a anodização com suas espessuras e as leis de dispersão utilizadas na análise.

Modelo Ótico	
Fase 2	EMA
EMA	Ar + Lei de Dispersão
Fase 1	Lei de Dispersão
Lei de Dispersão	Cauchy com Urbach Tail
	Cauchy
	Drude

Fonte: do próprio autor.

Na Figura 30 são apresentadas as espessuras das camadas crescidas anodicamente em função da tensão aplicada.

Figura 30 - Modelo típico empregado na modelagem do óxido formado por anodização.



Fonte: do próprio autor.

Conforme o modelo, observa-se que há duas fases em que há a ocorrência de crescimento de óxido. Uma relacionada as leis de dispersão, dentre as quais foram utilizadas: Cauchy com Urbach Tail, Cauchy e Drude, sozinhas ou combinadas. Outra envolvida com a camada de rugosidade (EMA).

Para os valores de R^2 e $RMSE$, após a anodização foram encontrados os dados observados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores do R^2 e $RMSE$ para cada CP após a indução de óxido.

Corpo de Prova	R^2	$RMSE$
CP-1	0,98818	0,01357
CP-2	0,98967	0,0039
CP-3	0,92177	0,04009

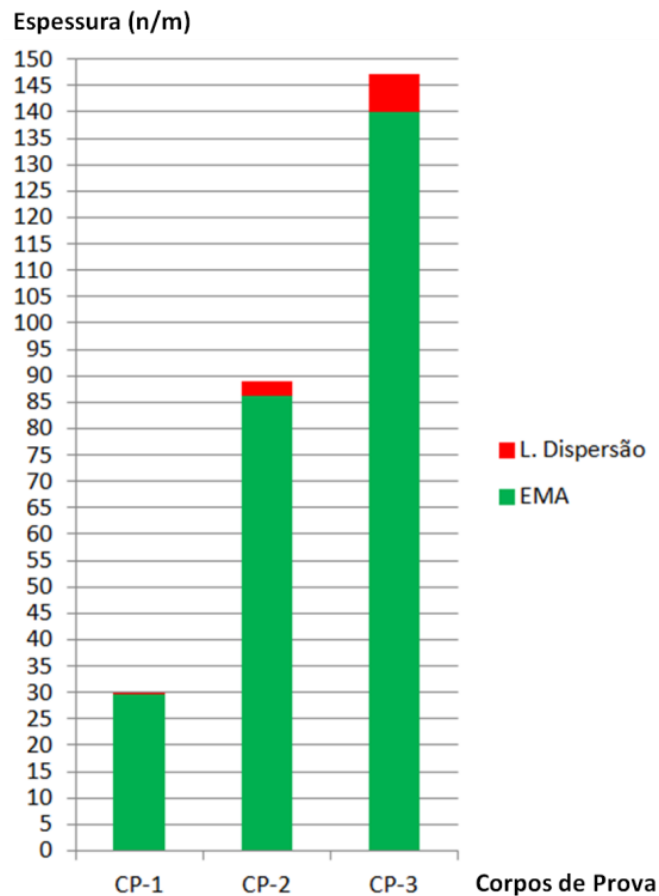
Fonte: do próprio autor.

Identifica-se que houve alteração significativa na camada de óxido de maneira proporcional aos potenciais aplicados de 20V, 40V e 60V para os corpos de prova 1, 2 e 3, respectivamente, tanto para a fase relacionada as leis de dispersão, quanto para a camada de rugosidade. Ou seja, à medida que o crescimento anódico foi sendo realizado com o aumento da ddp, o crescimento do óxido ocorreu proporcionalmente ao aumento da ddp aplicada.

Essa variação na camada de óxido teve o aumento proporcional inclusive para cada fase. Assim, observou-se o aumento proporcional no óxido de alumínio derivado da fase relacionada as leis de dispersão e na relacionada à rugosidade.

Percebe-se ainda, que as proporções do óxido crescido são bem desiguais quando se faz a comparação entre as fases. A fase relacionada às leis de dispersão tem uma pequena parcela do crescimento de óxido, enquanto a fase de rugosidade apresenta a maior parcela do óxido. Isso pode ser observado na Figura 31 onde são apresentados os crescimentos do Al_2O_3 por fases.

Figura 31 - Variação do crescimento do óxido com a variação da ddp em suas duas fases: leis de dispersão e rugosidade.



Fonte: do próprio autor.

Percebe-se que o crescimento do óxido e a variação da ddp apresentam uma relação aproximada, conforme apresentado na Tabela 7, onde estão descritos os valores das ddp aplicadas e a variação do óxido crescido.

Tabela 7 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases.

Corpo de Prova	Solução	Tempo (t)	ddp	Crescimento do Al_2O_3 em nm		
				Leis de Dispersão	Rugosidade	Total
CP-1	H_3PO_4	30s	20 V	0,001	29,695	29,696
CP-2	H_3PO_4	30s	40 V	2,943	86,094	89,037
CP-3	H_3PO_4	30s	60 V	7,246	140,000	147,246

Fonte: do próprio autor.

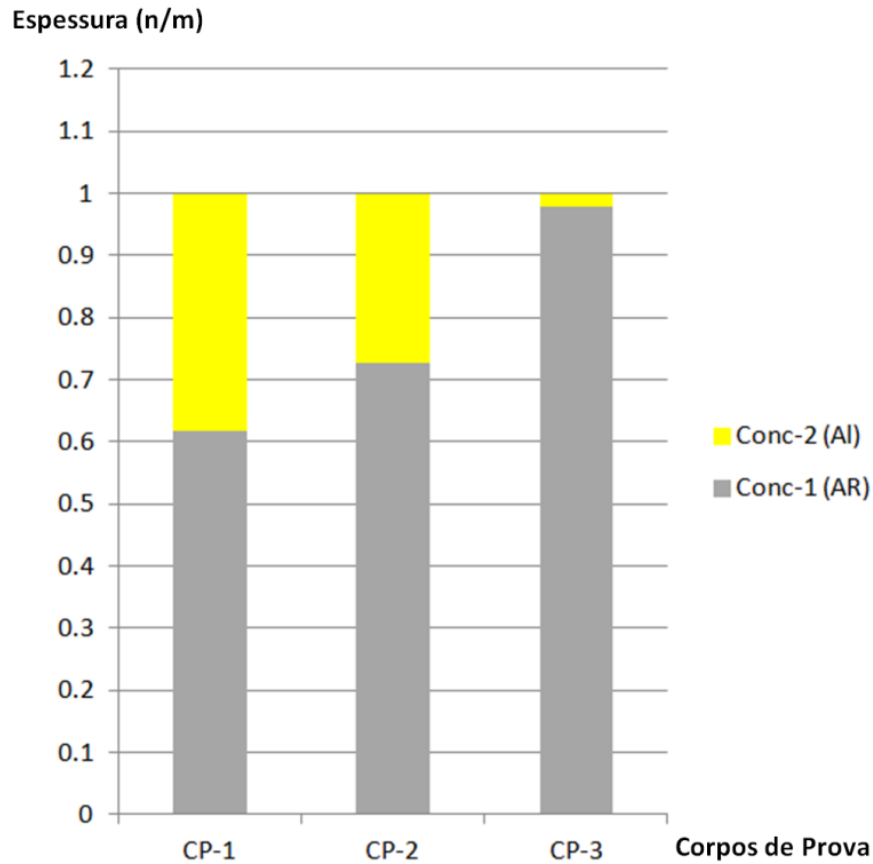
5.2 Concentração da camada de rugosidade (EMA)

As concentrações são proporções de uma relação existentes entre a camada de rugosidade e as camadas adjacentes, com as quais estão vinculadas. Assim, quanto maior a concentração vinculada a camada Ar (Concentração-1), maior a proporção do ar no óxido de alumínio crescido. De maneira semelhante, quanto maior a concentração vinculada a camada leis de dispersão (Concentração-2), maior será a parcela de alumínio, por meio das leis de dispersão relacionadas.

Essas concentrações apresentaram uma relação de proporcionalidade com a variação da ddp aplicada a cada amostra. Assim, à medida que a ddp tinha seu valor aumentado, verificava-se o crescimento da espessura do óxido e o aumento da parcela de contribuição do ar (Concentração-1), tornando o óxido mais poroso.

Esses são apresentados na Figura 32, onde estão descritas as parcelas das concentrações na rugosidade para cada amostra.

Figura 32 - Descrição das parcelas de contribuição na rugosidade do óxido crescido com o aumento da ddp.



Fonte: do próprio autor.

Conclui-se que o aumento da ddp influencia no crescimento óxido com menor parcela do substrato, possibilitando uma maior proteção.

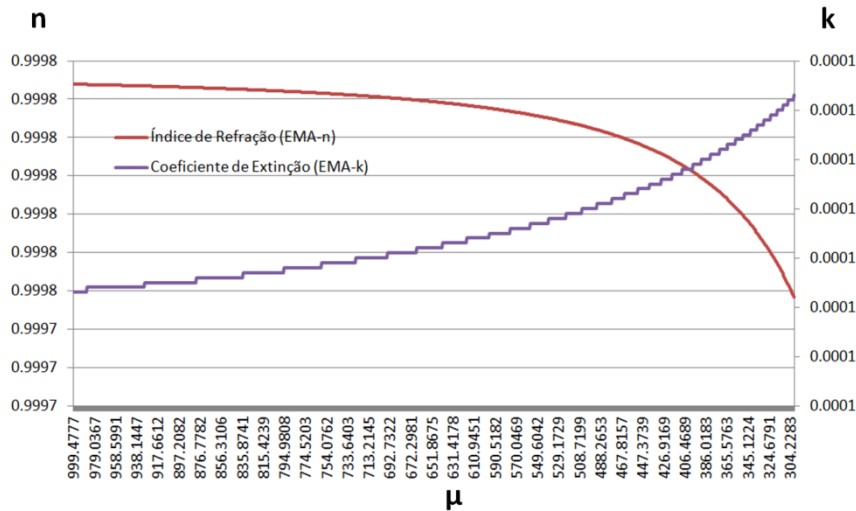
5.3 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k).

A caracterização do material em estudo é fundamental para a análise do tratamento dado ao substrato. Diante disso, as variáveis Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) são determinantes para o trabalho realizado nesta dissertação. Utilizou um a elipsometria espectroscópica para a definição dos Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) na faixa de comprimento de onda de 300 nm a 1000nm. Assim como, fixou um ponto específico para ser utilizado como referencia e mensuração de valores, bem como comparação com outros trabalhos.

5.3.1 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) das amostras ANTES do crescimento anódico.

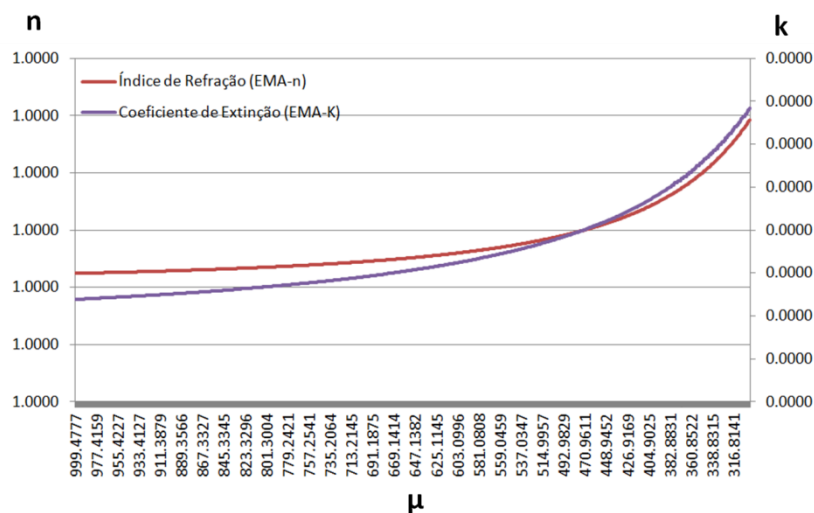
Serão apresentados nas Figuras 33, 34, 35 e 36 abaixo os valores dos Índices de Refração (n) e Coeficientes de Extinção (k) das duas fases propostas (rugosidade e leis de dispersão) e do substrato dos Corpos de Prova antes da anodização.

Figura 33 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-1.



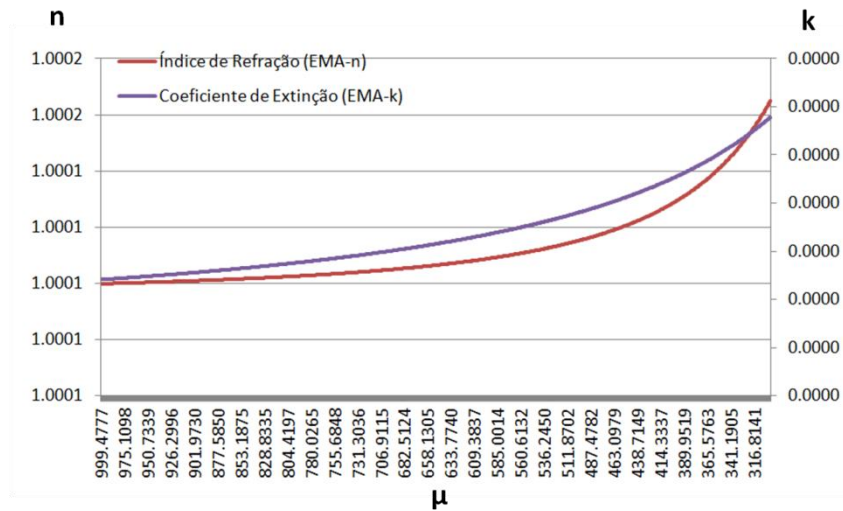
Fonte: do próprio autor.

Figura 34 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-2.



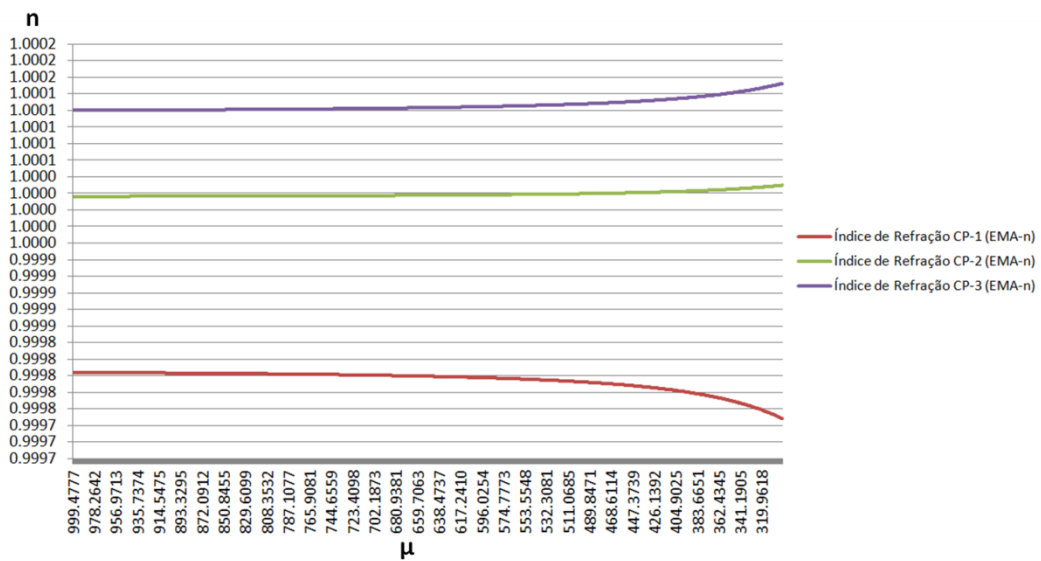
Fonte: do próprio autor.

Figura 35 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) do CP-3.



Fonte: do próprio autor.

Figura 36 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase Rugosidade (EMA) dos três Corpos de Prova.



Fonte: do próprio autor.

Nas Figuras 33, 34, 35 e 36 acima, observa-se que Índice de Refração (η) manteve-se constante. Isso era esperado, em virtude do Al_2O_3 presente apresentou espessuras constantes. Assim, para o valor de comprimento de onda de aproximadamente 550 nm temos os seguintes valores apresentados na Tabela 8:

Tabela 8 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase de rugosidade (EMA).

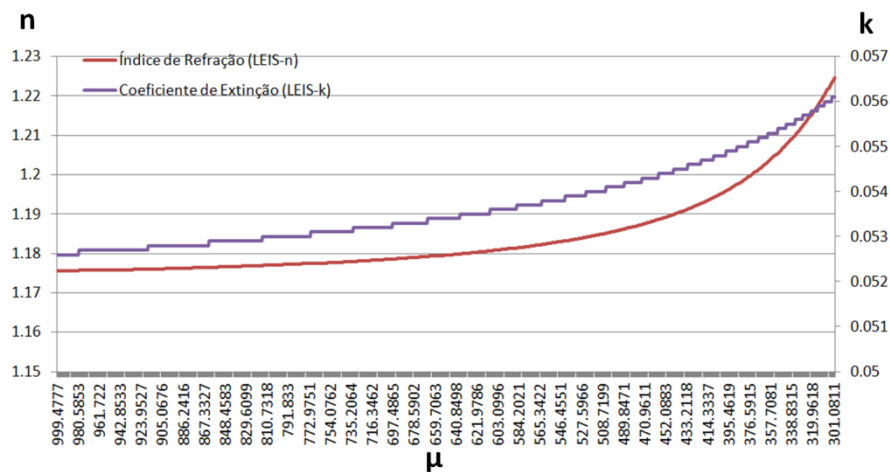
Comprimento de onda (nm)	Índice de Refração (n)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
550.384901	0.999796	1.000019	1.000126

Fonte: do próprio autor.

Observou-se também uma tendência de crescimento do índice de refração com o aumento do comprimento de onda até o limite de aproximadamente 1 para as três amostras.

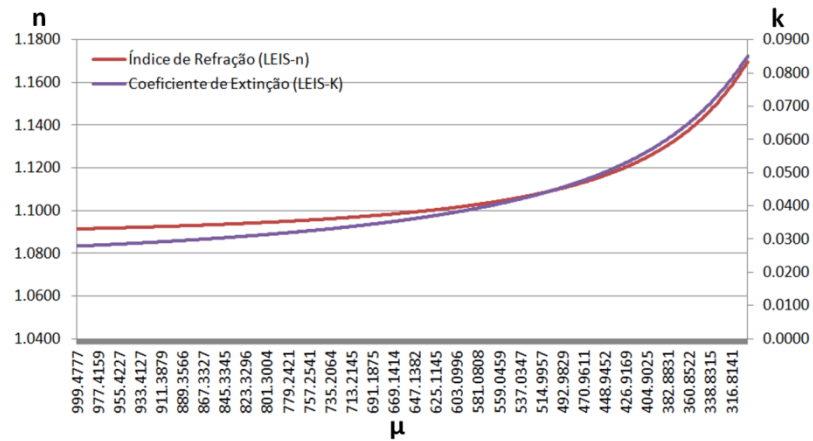
Serão apresentados nas Figuras 37, 38, 39 e 40 abaixo os valores dos Índices de Refração (n) e Coeficientes de Extinção (k) das duas fases propostas (rugosidade e leis de dispersão) e do substrato dos Corpos de Prova depois da anodização.

Figura 37 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-1.



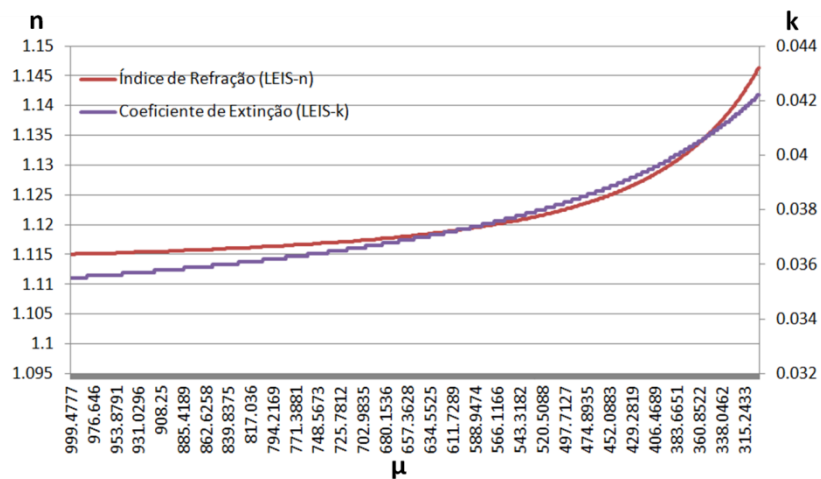
Fonte: do próprio autor.

Figura 38 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-2.



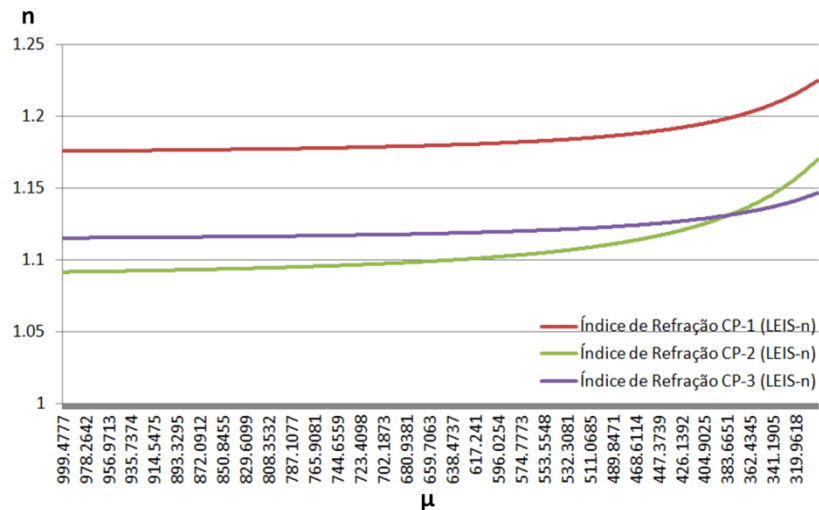
Fonte: do próprio autor.

Figura 39 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão do CP-3.



Fonte: do próprio autor.

Figura 40 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase relacionada às Leis de Dispersão dos três Corpos de Prova.



Fonte: do próprio autor.

Nas Figuras 37, 38, 39 e 40 acima, observa-se que Índice de Refração (η) manteve as mesmas características da fase de rugosidade (EMA) já descrita. Ou seja, com um valor de aproximadamente 1 e com um crescimento com o aumento do comprimento de onda. Assim, para o valor de comprimento de onda de aproximadamente 550 nm temos os seguintes valores apresentados na Tabela 9:

Tabela 9 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase relacionada às Leis de Dispersão.

Comprimento de onda (nm)	Índice de Refração (n)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
550.3849	1.1828	1.1051	1.1206

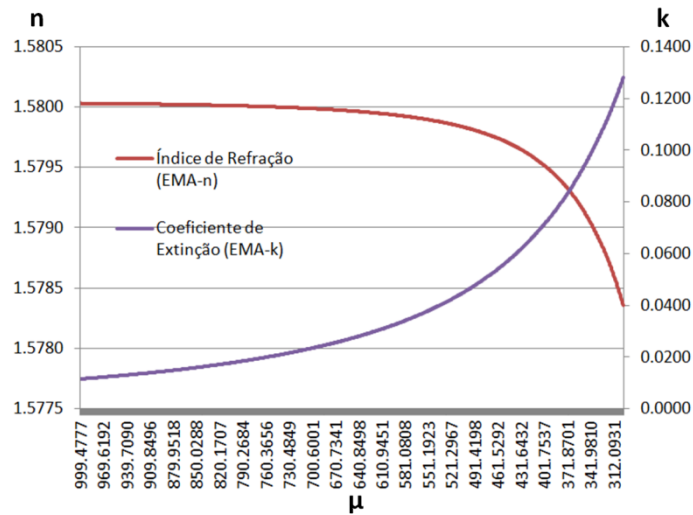
Fonte: do próprio autor.

Assim, pode-se concluir que as duas fases que compõem o Al_2O_3 possuem características semelhantes, diferenciando pela concentração e sua composição. Os resultados obtidos do índice de refração para o óxido de alumínio para um comprimento de onda de 550 nm foram coerentes entre as amostras, mas abaixo do mesmo índice do metal pura para o mesmo comprimento de onda, ou seja $n \cong 1,60$. Isso pode se dever a porosidade das mesmas. Com isso, pode-se considerar que o crescimento do óxido para essas duas fases é semelhante, compostas do mesmo material, mas com concentrações diferentes.

5.3.2 Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) das amostras APÓS o crescimento anódico.

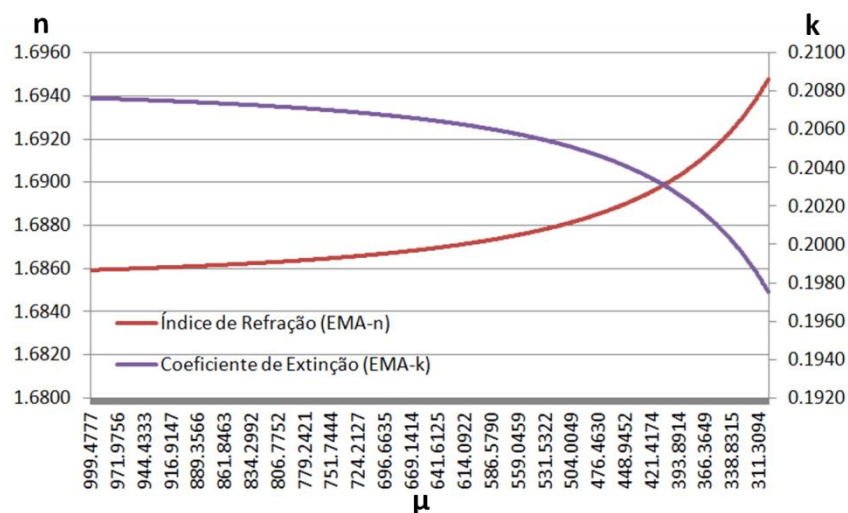
Abaixo são apresentadas nas Figuras 41, 42, 43 e 44 os Índices de Refração (n) com suas características para cada amostra ou conjunto de amostras.

Figura 41. Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-1 anodizado a 20V.



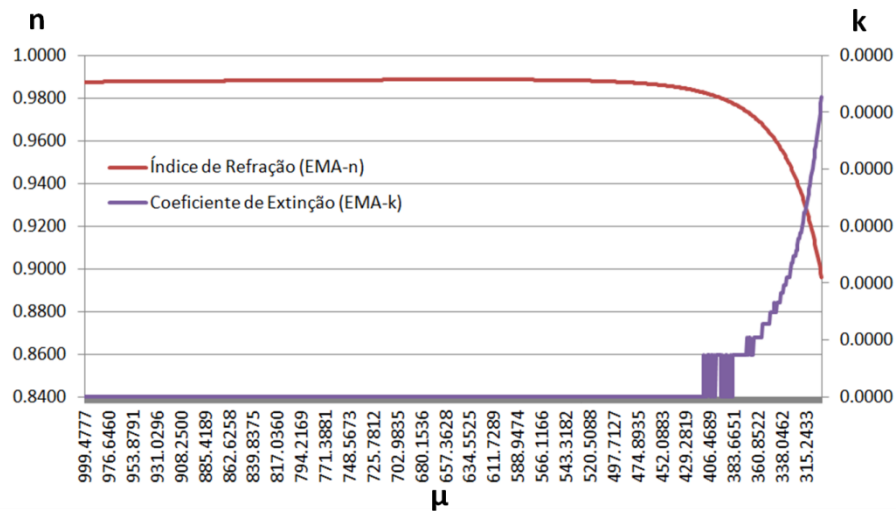
Fonte: do próprio autor.

Figura 42 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-2 anodizado a 40V.



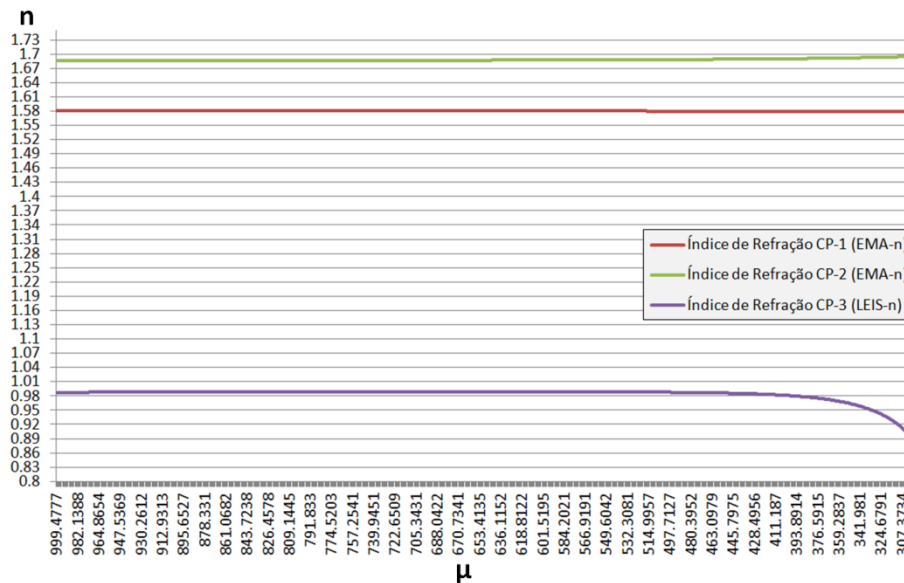
Fonte: do próprio autor.

Figura 43 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) do CP-3 anodizado a 60V.



Fonte: do próprio autor.

Figura 44 - Índice de Refração (n) e Coeficiente de Extinção (k) da fase rugosidade (EMA) dos três Corpos de Prova.



Fonte: do próprio autor.

Observa-se que Índice de Refração (n) apresentou características diferentes para cada amostra ou conjunto de amostras. Espera-se que o Índice de Refração (n) reduza com o aumento da espessura quando não há nenhum tratamento para o crescimento do Al_2O_3 . Essa tendência se inverte quando há algum tratamento (depositado atômica ou pulverizados). Além disso, esse crescimento ocorre até espessuras específicas, como 50 nm para a deposição de camada atômica de Al_2O_3 em silício (WANG *et al*, 2015).

Assim, verificou-se que houve aumento do índice de refração entre os corpos de prova 1 e 2, mas uma queda significativa para o corpo de prova 3. Isso pode ter ocorrido pelo aumento significativo da camada de óxido na fase de rugosidade do último corpo de prova, além de um aumento significativo da camada vazia nessa fase.

Como já afirmado anteriormente, com o aumento da camada de óxido a rugosidade teve uma maior participação. Como a camada vazia da fase rugosidade teve maior participação é natural esperar uma aproximação do índice de refração à condição anterior ao crescimento óxido.

Outro ponto observado foi a aproximação dos CP-1 e CP-2 com o índice de refração esperado para o Al_2O_3 , ou seja, aproximadamente 1,6 (LOHNER *et al*, 2015).

Abaixo, apresentamos a Tabela 10 com os valores dos índices de refração para um comprimento de onda de aproximadamente 550 nm. Percebe-se a discrepância da amostra 3. A modelagem dessa amostra precisa ser melhorada. Pode ter ocorrido algum fenômeno no processo de anodização e o modelo usado pode não ter dado conta do ocorrido.

Tabela 10 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP com os valores do Al_2O_3 descritos por fases para a fase de rugosidade (EMA).

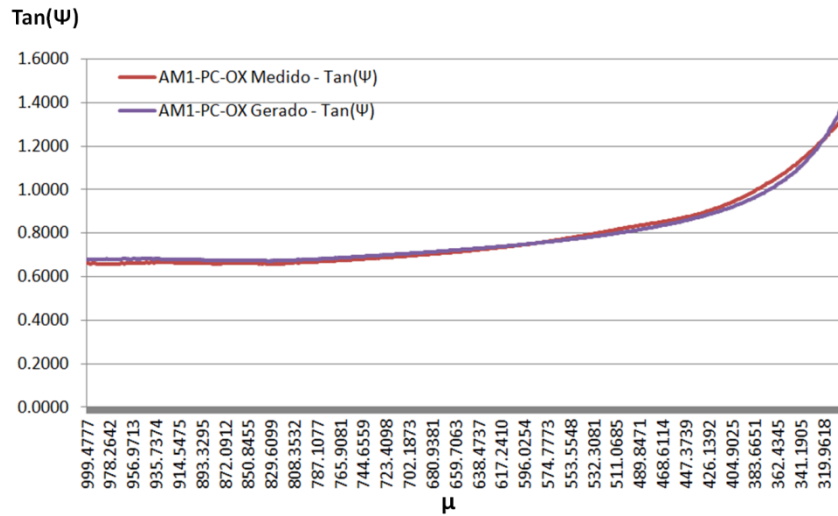
Comprimento de onda (nm)	Índice de Refração (n)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
550.3849	1.5799	1.6876	0.9883

Fonte: do próprio autor.

5.4 Tangente de Psi – $\tan(\Psi)$ e Cosseno de Delta – $\cos(\Delta)$

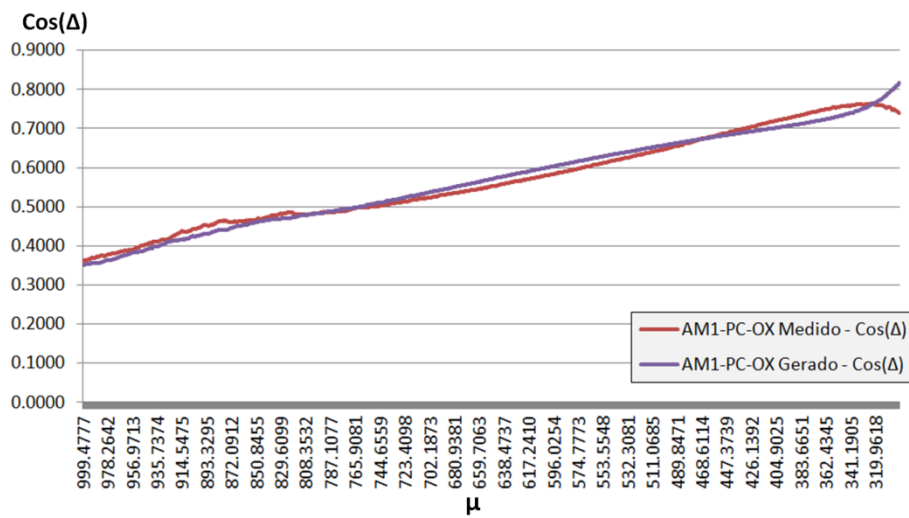
Abaixo estão apresentados nas Figuras 45 a 50, as quais ilustram as medidas e valores dos parâmetros elipsométricos $\tan(\Psi)$ e $\cos(\Delta)$ para todas as amostras, após a indução de óxido pela aplicação de 20V, 40V e 60V de ddp para os CP-1, CP-2 e CP-3, respectivamente, em meio a solução H_3PO_4 a 0,4M. Observa-se que os espectros medidos e gerados apresentam uma boa semelhança.

Figura 45 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\text{Tan}(\Psi)$ para o CP-1, usando um modelo óptico de duas camadas



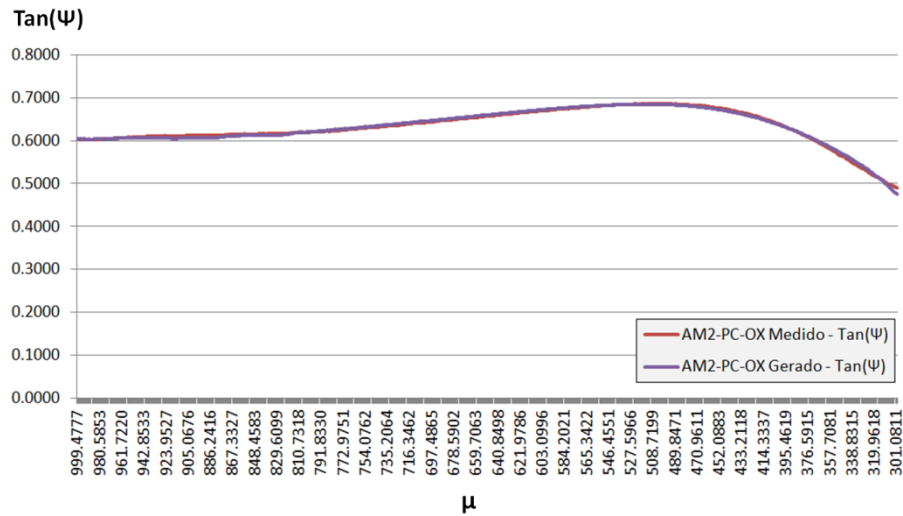
Fonte: do próprio autor.

Figura 46 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\text{cos}(\Delta)$ para o CP-1, usando um modelo óptico de duas camadas



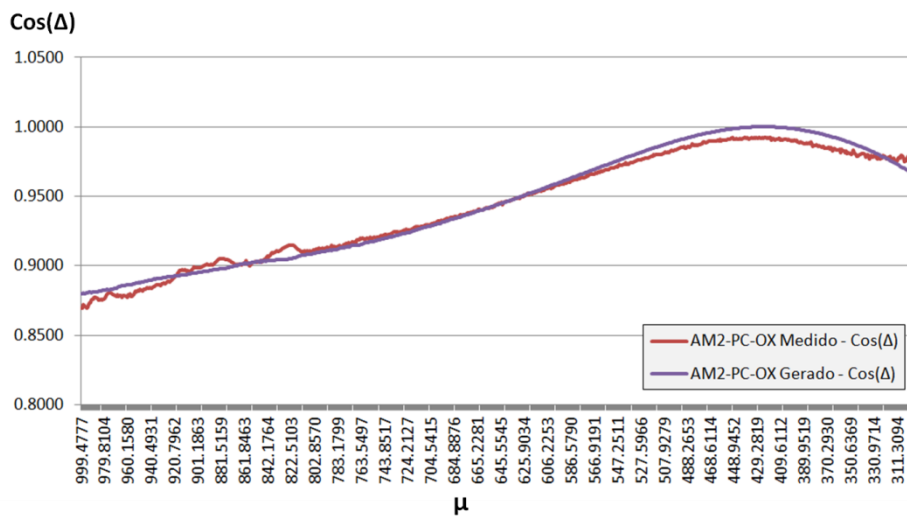
Fonte: do próprio autor.

Figura 47 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\text{Tan}(\Psi)$ para o CP-2, usando um modelo óptico de duas camadas.



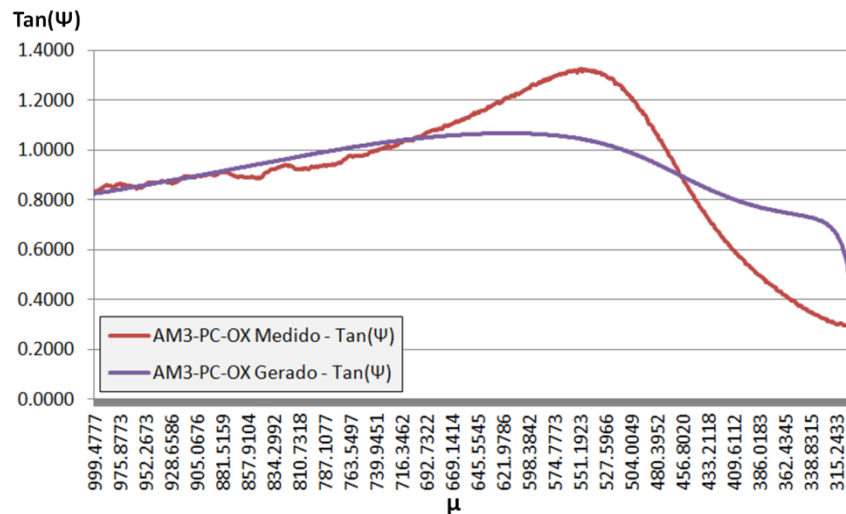
Fonte: do próprio autor.

Figura 48 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\text{Cos}(\Delta)$ para o CP-2, usando um modelo óptico de duas camadas



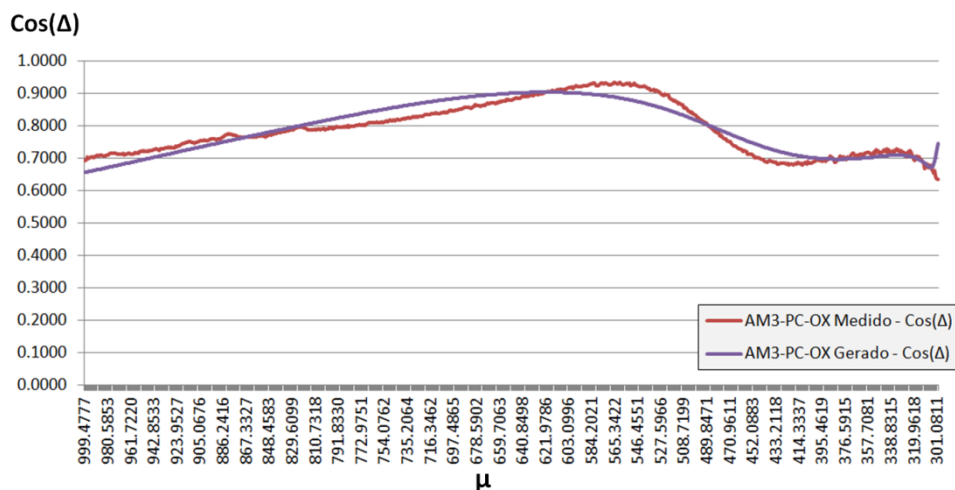
Fonte: do próprio autor.

Figura 49 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\tan(\Psi)$ para o CP-3, usando um modelo óptico de duas camadas.



Fonte: do próprio autor.

Figura 50 - Valores medidos e ajustados do parâmetro elipsométrico $\cos(\Delta)$ para o CP-3, usando um modelo óptico de duas camadas



Fonte: do próprio autor.

Para os resultados obtidos acima tivemos um Coeficiente de Determinação ($R^2 > 0,92177$). Os resultados foram significativos para uma análise das composições dos óxidos formados, assim como obter os índices de refração e coeficiente de extinção das camadas estudadas. A amostra 3 apresentou valor destoante e o menor R^2 , o que sugere claramente que é preciso melhorar o modelamento da mesma para o cálculo das propriedades ópticas

5.5 Voltametria

Nesse Momento do trabalho, foram realizadas as análises espectrométricas nas amostras, onde foi possível observar o crescimento anódico e suas características, de acordo

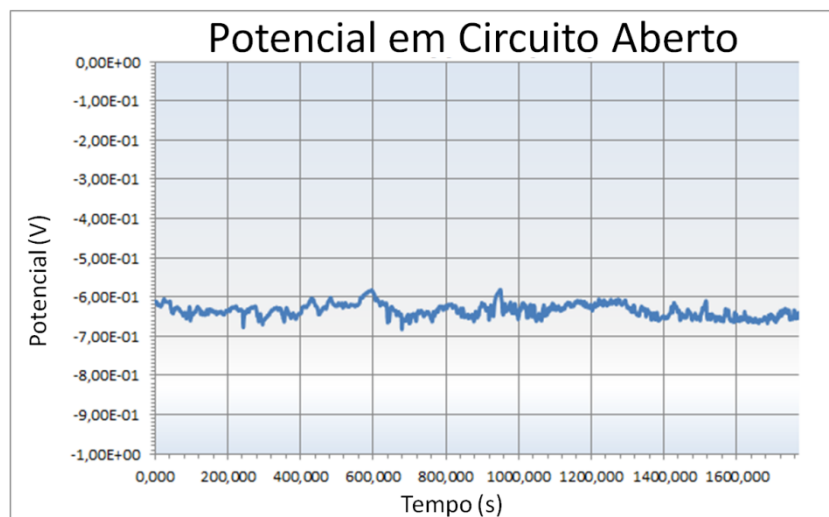
com a ddp aplicada a cada corpo de prova, em meio a solução H_3PO_4 a 0,4M. Após isso, realizou-se a polarização de cada amostra.

5.5.1 Circuito Aberto

O potencial em circuito aberto ou Open Circuit Potential (OCP) é uma técnica que mede a variação de potencial no tempo sem a passagem de corrente pelo sistema. Com isso, é possível medir o potencial de equilíbrio do sistema em estudo, o qual corresponde ao potencial de corrosão. Além de ser possível a obtenção da informação do potencial de corrosão e quanto tempo é necessário para se estabilizar (OLIVEIRA, 2012).

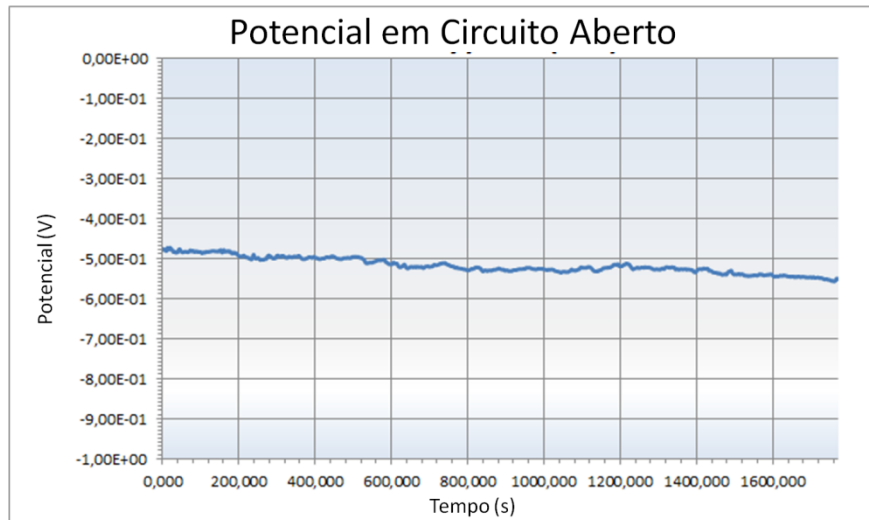
O OCP foi realizado nas três amostras e foram obtidos os resultados apresentados nas Figuras 51, 52 e 53. Esses ensaios foram realizados durante trinta minutos em solução aquosa de 3,5% de NaCl. As Figuras 51, 52 e 53 mostram em todas as amostras um potencial se reduzindo suavemente. Isso demonstra que uma constância no potencial ao longo do período de exposição à solução dos corpos de prova e, principalmente, o estado de passivação das amostras.

Figura 51 - Circuito Aberto – Corrosão (V x t) - CP-1



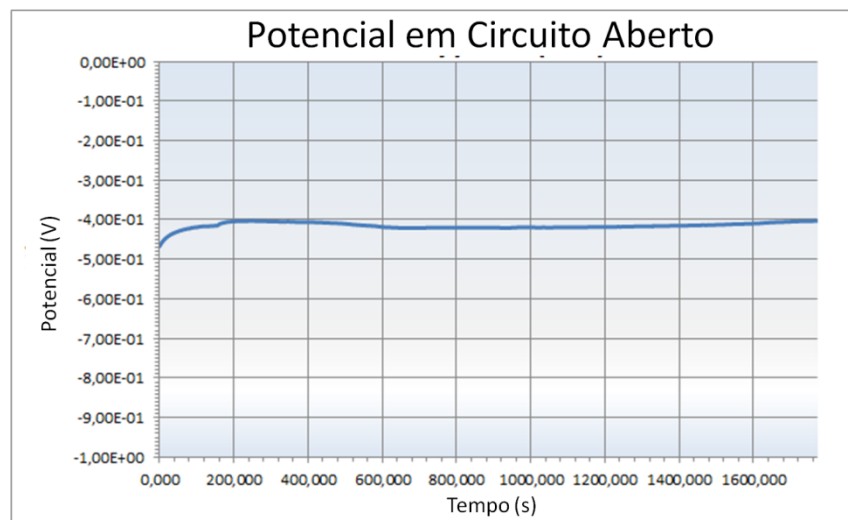
Fonte: do próprio autor.

Figura 52 - Circuito Aberto – Corrosão (V x t) – CP-2



Fonte: do próprio autor.

Figura 53 - Circuito Aberto – Corrosão (V x t) – CP-3



Fonte: do próprio autor.

Observou-se também que os potenciais onde ocorrem a passivação para cada amostra são diferentes. Assim, quanto maior o potencial necessário para a ocorrência da passivação, maior a camada de proteção à corrosão. Dessa forma, pode-se identificar que quanto maior o potencial aplicado, mais lenta ocorrerá a corrosão. Diante disso, uma camada maior de óxido crescida, mantém um potencial maior e mais distante do potencial de corrosão. Logo, maior a proteção observada.

Isso se deve pela ocorrência da passivação resultado da aplicação de potencial aos CP. Usualmente definida como uma resistência a corrosão pela formação de filmes superficiais e finos, geralmente formados de óxidos sob condições oxidantes em polarização anódica.

Assim, o alumínio apresenta um comportamento eletroquímico menos ativo e mais resistente a corrosão (AGUERO, 2015).

A Tabela 11 apresenta os valores dos dados que esclarecem o citado acima.

Tabela 11 - Dados e valores do processo de crescimento anódico sofrido pelos CP.

Corpo de Prova	Solução	Tempo (t)	ddp	Potencial médio de Passivação
CP-1	H ₃ PO ₄	30s	20 V	- 0,64 V
CP-2	H ₃ PO ₄	30s	40 V	- 0,52 V
CP-3	H ₃ PO ₄	30s	60 V	- 0,41 V

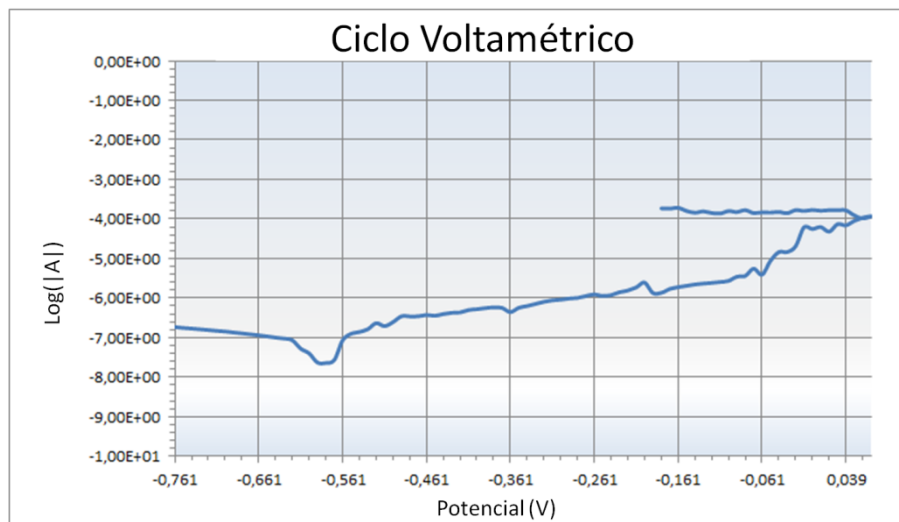
Fonte: do próprio autor.

5.5.2 Curva de Polarização

As informações eletroquímicas podem ser obtidas por meio da análise de curvas da corrente em função do potencial aplicado, também conhecidas como curvas de polarização.

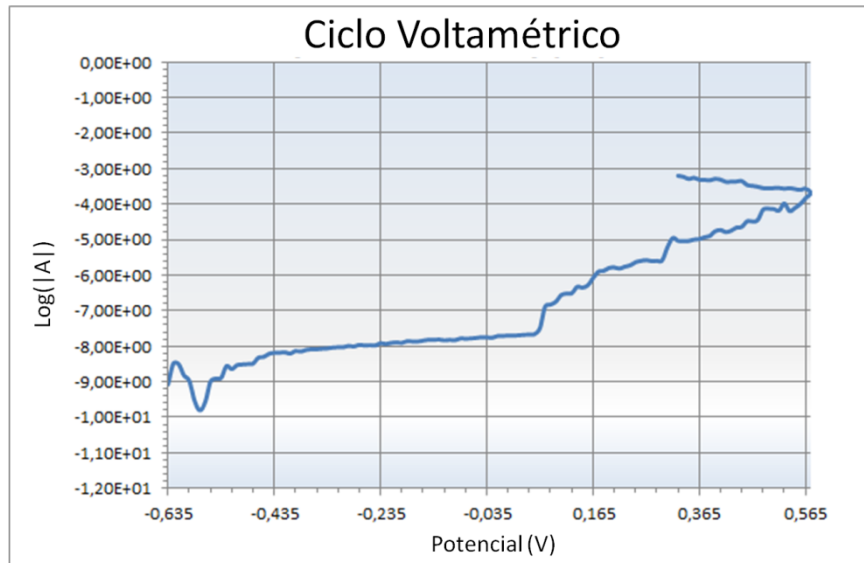
Essas curvas são obtidas quando ocorre um varrimento linear, onde o potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o de referência variando o potencial linearmente no tempo. As Figuras 54, 55 e 56 mostram os resultados das curvas de polarização realizadas nas amostras (OLIVEIRA, 2012).

Figura 54 - Curva de Polarização Log(|A|) x V CP-1



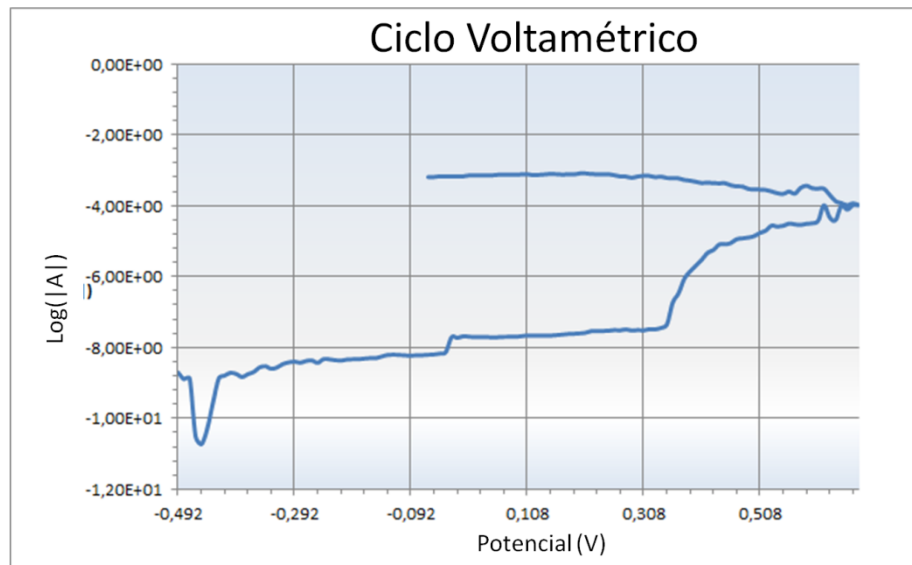
Fonte: do próprio autor.

Figura 55 - Curva de Polarização Log(|A|) x V CP-2



Fonte: do próprio autor.

Figura 56 - Curva de Polarização Log(|A|) x V CP-3



Fonte: do próprio autor.

Analisando as curvas de polarização das três amostras apresentadas nas Figuras 54, 55 e 56, verifica-se que houve uma padronização nos resultados. Inicialmente, em todas as curvas, verifica-se claramente as regiões catódicas e anódicas, com a identificação do potencial de corrosão (E^*), ponto definido no menor valor da densidade de corrente. O potencial de corrosão (E^*) aumentou com o aumento do potencial aplicado de anodização dos corpos de prova, ou seja, quanto maior a ddp aplicada para crescimento anódico de óxido maior foi o potencial de corrosão obtido.

De maneira semelhante o potencial final da região anódica transpassiva E_{trans} aumentou com o aumento do potencial de anodização dos corpos de prova. Dessa forma, a região passiva

necessitou de um maior potencial para ser vencida. Assim, o aumento da camada de óxido resultante do aumento da ddp aplicada ofereceu mais resistência a corrosão. Esses valores são apresentados na Tabela 12.

Observou-se graficamente que a camada de passivação apresentou em todas as amostras uma inclinação suave. Isso pode significar que a passivação ocorreu de maneira rápida, ou seja, a camada de óxido existente sofreu uma deteriorização constante e significativa com o aumento do potencial.

Tabela 12 - Dados e valores do processo de crescimento anódico e potenciais.

Corpo de Prova	Solução	Tempo (t)	ddp	Potencial de corrosão (E^*)	Final Potencial transpassivo E_{trans}
CP-1	H ₃ PO ₄	30s	20 V	- 0,5805 V	0,0695 V
CP-2	H ₃ PO ₄	30s	40 V	- 0,5745 V	0,5755 V
CP-3	H ₃ PO ₄	30s	60 V	- 0,2119 V	0,6781 V

Fonte: do próprio autor.

Outro fato observado foi a manutenção do valor aproximadamente constante das correntes de reversão. Essas correntes estão relacionadas ao início do processo de corrosão e espera-se que encontrem a curva no gráfico nas proximidades do início da região passiva. Quanto maior a área formada maior será a capacidade de resistir da película protetora.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo de medida de espessura e caracterização por elipsometria de óxido formado sobre o alumínio e análise de sua resistência a corrosão. Foram estudados os óxidos crescidos naturalmente e anodicamente, por meio da aplicação de um potencial imerso em uma solução de H_3PO_4 a 0,4M. Pode-se observar algumas conclusões, as quais passam a ser descritas.

Identificou-se um crescimento significativo da camada de óxido (óxido puro mais rugosidade) com o aumento da ddp aplicada, além de os resultados terem apresentado uma relação entre o valor da ddp e o crescimento do óxido. Pode-se também observar que o crescimento do Al_2O_3 ocorreu em duas camadas, conforme o modelo. Uma fase de rugosidade, a qual chamamos de EMA, e uma fase relacionada as Leis de Dispersão, para as quais foram empregadas Cauchy com Urbach Tail, Cauchy e Drude. O crescimento do óxido de alumínio ocorreu por meio de uma relação proporcional ao crescimento induzido, ou seja, parcelas proporcionais entre as fases com maior participação da rugosidade.

Em relação a concentração da fase rugosidade, verificou-se que quanto maior o potencial aplicado e maior o crescimento do óxido, maior foi a participação do ar na rugosidade, ou seja, da camada vazia.

Esse aumento de vazios na camada de óxido crescida pode ter ocasionado a variação (redução) inesperada do índice de refração para o CP-3. Espera-se que o índice de refração aumente com o óxido crescido naturalmente, mas reduza quando o óxido é induzido. Para o nosso estudo esperava-se que o crescimento do óxido incrementasse o índice de refração. Isso ocorreu de maneira coerente entre os corpos de prova um e dois, mas apresentou uma queda significativa no CP-3. Como dito anteriormente pode ter relação com o crescimento da participação de maiores vazios na camada crescida.

Quanto a voltametria cíclica, as amostras foram imersas durante trinta minutos a solução aquosa de 3,5% de NaCl. Nessa fase do estudo, concluiu-se que os potenciais aplicados se apresentaram aproximadamente constantes, com pequenos reduções em seus potenciais iniciais. Essa característica determina que durante o período observado na polarização as amostras estavam sofrendo o processo de passivação.

O Al_2O_3 crescido em cada amostra foi fator determinante para se alcançar os potenciais de corrosão, durante a exposição dos corpos de prova a solução aquosa de 3,5% de NaCl. Dessa forma, observou-se que quanto maior foi a camada de óxido do corpo de prova, maior

foi o potencial aplicado na voltametria cíclica e, conseqüentemente, mais lenta ocorria a corrosão.

Para as curvas de polarização os resultados também foram significativos. Observou-se que o início do processo de passivação (potencial de corrosão) necessitou de um maior potencial aplicado, de acordo com o aumento da camada de proteção, ou óxido de alumínio. Assim como o início da corrosão propriamente dito (potencial transpassivo) necessitou de maior potencial proporcionalmente ao Al_2O_3 . Dessa forma, quanto maior a camada de óxido de alumínio, maior camada protetora, maior é o potencial corrosivo. Assim como as correntes residuais foram proporcionais as correntes de difusão.

Por fim, diante da grande demanda de proteção para materiais que sofrem com a exposição a ambientes corrosivos, visa-se à realização de trabalhos futuros. Assim, pretende-se realizar pesquisas por formas alternativas e comercialmente interessantes de determinação de crescimento anódico, seja para a fabricação ou produção de filmes finos de Al_2O_3 em superfícies que se deseja aumentar a proteção contra a corrosão, bem como por maneiras eficazes de aplicação nas superfícies que sofrem algum tipo de processo corrosivo.

REFERÊNCIAS

- [1] Agüero, B. L. F. Avaliação da Resistência à Corrosão Localizada de Revestimentos Soldados com Ligas de Níquel pelo Processo MIG-Pulsado. Escola Politécnica. UFRJ. Rio de Janeiro - RJ, 2015.
- [2] Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Campinas, São Paulo – SP, 2010.
- [3] ASM Specialty Handbook Aluminum and aluminum alloys ASM International 1993.
- [4] Azzam, R.M.A.; N.M. Bashara, “Ellipsometry and Polarized Light”, 2nd ed., Elsevier: Amsterdam, 1987.
- [5] Born, M.; Wolf, E. Principles of optics: theory of propagation, interference and diffraction of light. 6^a Ed. Cambridge University Press, 1997.
- [6] Breakspere, R. J. High-temperature oxidation of aluminium in various gases. J. Appl. Chem. V.20, p. 208-212, jul 1970.
- [7] Collett, E., “Polarized Light: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker Inc. 1993.
- [8] Csermely Z.; Horvath Z.; Hanyecz I.; Lugosi L. Spectroscopic Ellipsometry Analyzer – SEA User’s Reference Manual. Semilab Co, Budapest, Hungary, 2012.
- [9] Damiano, A. J. “Construção de um Elipsômetro Fotométrico Automático”; Tese de Mestrado; Inst. De Física Gleb Wataghin – UNICAMP (1982).
- [10] Diggle, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. Anodic oxide films on aluminum. Chem. Rev. v. 63, n. 3, p. 365-405, 1969.
- [11] Ferrari, J. B. Estudo da corrosão localizada da liga de alumínio 7475-T761 por espectroscopia de impedância eletroquímica global e local em meio de sulfato de sódio. USP, São Paulo-SP, 2011.
- [12] Fonseca, I.; Proença, L. e Capelo, S. A Voltametria Cíclica e de Varrimento Linear Unidirecional: Suas Potencialidades na Caracterização de Processos de Corrosão. Corrosão e Proteção de Materiais. V.34, N° 1, p. 12-21, 2015.
- [13] Fujiwara, Hiroyuki. Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications. John Wiley & Sons, Ltd. 2007.
- [14] Garcia, M. T. D. Caracterização de óleos e vidros por elipsometria. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda-RJ, 2016.
- [15] Gatto FR. Projeto e Construção de um Elipsômetro Automatizado. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. 2007. Rio Claro. SP.
- [16] Gentil, V. Corrosão. 3. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A. 1996, 354p.
- [17] Hecht, E. Optics. 4^aEd. San Francisco, Addison Wesley, 2012.
- [18] Keiser, G. “Optical Fiber Communications”. McGraw-Hill, 2000.

- [19] Lohner, T.; Serényi, M.; Petrik, P. Characterization of sputtered aluminum oxide films using spectroscopic ellipsometry. Institute for Technical Physics and Materials Science. Budapest-Hungary. 2015.
- [20] Magnabosco, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF2205). São Paulo, 2001. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP.
- [21] Manual del Aluminio, Principios y procedimientos modernos de fabricación. 11. Ed. Barcelona: Reverté, S.A., 1959. 465p.
- [22] Martinu, L. and Poitras, D., 2000, “Plasma deposition of optical films and coatings: A review”, *Jornal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 18, pp. 2619-2645.
- [23] Oliveira, A. R. B. Estudo eletroquímico da corrosão de aço revestido com a liga $Al_{90}Si_{10}$. FCUP-Porto. 2012.
- [24] Pacheco, W. F.; Semaan, F. S.; Almeida, V. G. K.; Ritta, A. G. S. L.; Aucélio, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*. Rio de Janeiro-RJ. 2013.
- [25] Panossian, Z.; Araújo, A.; Almeida, N. Avaliação da eficiência de inibidores voláteis de corrosão para proteção externa de fundo de tanque por meio de técnicas eletroquímicas. *Intercorr. Fortaleza – Ce*, 2014.
- [26] Pourbaix, M. *Lecciones de Corrosion Electroquímica*. Editada: Instituto Español de corrosión y Protección. P. 139-140. 1987.
- [27] Reitz, J. R., Milford, Frederick J. Milford; Robert W. Christy, “Fundamentos da Teoria Eletromagnética”. 8ª ed., 1982.
- [28] Rodriguez, R. M. Formação de Óxidos nos Revestimentos de Alumínio Depositados por Aspersão Térmica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. 2003. Curitiba. PR
- [29] Saleh, B. E. A.; M. C. Teich, “Fundamentals of Photonics”. New York: Wiley-Interscience, 1991, pp. 193-234.
- [30] Scheidt G. Caracterização óptica de filmes finos de NbOx obtidos por sputtering reativo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2014.
- [31] Silvia, M. L. e Ruth, F. V. O eletrólito suporte suas múltiplas funções em processos de eletrodo. USP. São Paulo-SP. 2004.
- [32] Solomon, H.D. e Devine, T.M. Duplex Stainless Steels. American Society of Metals, Metals Park, Ohio, USA, 693-756. 1983.
- [33] SOPRA. G E S 5: Goniometer Ellipsometer Spectroscopic 5th Generation. 2001

- [34] Thomas, S.; Sherwood, M. A. Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by $X\alpha$ calculations. *Anal. Chemistry*. V.64, p.2488-2495, 1992.
- [35] Tompkins, H. G. *A User's Guide to Ellipsometry*. New York: Academic Press, 1993.
- [36] Wang, Z.; Zang, R.; Lu, H. The impact of thickness and thermal annealing on refractive index for aluminum oxide thin films deposited by atomic layer deposition. *Nanoscale Research Letters*. 2015.
- [37] Wolyneć, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: Ed. USP. 2003.
- [38] Young, H. D.; Freedman R. A. *Física*, Vol. 3 – Eletromagnetismo. 10ª Ed. Addison Wesley, 2004.