

Influência do Nb contido em eletrólito a base de oxalato na anodização de alumínio em ácido oxálico

Influence of Nb contained in oxalate-based electrolyte on the anodization of aluminum in oxalic acid

Influencia de Nb contenido en electrolito a base de oxalato en la anodización de aluminio en ácido oxalico

Recebido: 08/09/2021 | Revisado: 14/09/2021 | Aceito: 17/09/2021 | Publicado: 18/09/2021

Gleyson Silva Falavigna

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5399-1990>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: g.falavigna31@hotmail.com

Sandra Raquel Kunst

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8060-3981>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: tessaro.sandra@gmail.com

Jane Zoppas Ferreira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3137-297X>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil
E-mail: jane.zoppas@ufrgs.br

Luã Tainachi Mueller

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-9691>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: panzermueller@gmail.com

Joseane de Andrade Santana

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8766-5379>
Universidade Federal de Sergipe, Brasil
E-mail: joseane.santana89@gmail.com

Fernando Dal Pont Morisso

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9653-9857>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: morisso@feevale.br

Cláudia Trindade Oliveira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4472-5359>
Universidade Feevale, Brasil
E-mail: ctofeevale@gmail.com

Resumo

A liga AA7075-T6 é bastante utilizada em aviação devido as suas características de baixo peso e propriedades mecânicas. Para aumento da resistência à corrosão, esta liga geralmente recebe uma proteção por cladding e posterior anodização. O recobrimento por cladding, apesar de encarecer o custo da liga, é necessário, uma vez que possibilita que toda a superfície da liga seja anodizada. Tentativas de anodização em ligas AA7075-T6 sem cladding, mostraram que a região dos precipitados da liga não é anodizada, originando sítios catódicos e, portanto, acelerando a corrosão. Devido a isso, este trabalho propôs anodizações em eletrólitos diferentes visando o recobrimento dos precipitados da liga por anodização. Para tanto, amostras de alumínio AA7075-T6 foram anodizadas em 0,3 M Ácido Oxálico e 0,15 M Oxalato de Niobila com variação de processos. As amostras anodizadas foram avaliadas quanto aos transientes de anodização, morfologia, seção transversal e resistência à corrosão. Através dos transientes de anodização foi possível caracterizar que as amostras anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico obtiveram uma carga de densidade maior que as amostras anodizadas em 0,15 M de Oxalato de Niobila. Todas as amostras apresentaram formação de pites e buracos na camada superficial do filme de óxido. Através de análises da seção transversal por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível verificar que as amostras não decapadas obtiveram um filme óxido de espessura superior as amostras que foram decapadas. No entanto, não foi possível afirmar que houve recobrimento dos precipitados.

Palavras-chave: AA7075-T6; Anodização; Ácido oxálico; Oxalato de niobila.

Abstract

The AA7075-T6 alloy is widely used in aviation due to its low weight characteristics and mechanical properties. To increase corrosion resistance, this alloy is generally protected by cladding and later anodized. Cladding coating, despite increasing the cost of the alloy, is necessary, as it allows the entire surface of the alloy to be anodized. Attempts to anodize AA7075-T6 alloys without cladding, showed that the precipitates region of the alloy is not anodized, originating cathode sites and, therefore, accelerating corrosion. Because of that, this work proposed anodizing in different electrolytes aiming the coating of the alloy precipitates by anodizing. For this purpose, AA7075-T6 aluminum samples were anodized in 0.3 M Oxalic Acid and 0.15 M Niobyl Oxalate with process variation. Anodized samples were evaluated for anodizing transients, morphology, cross section and corrosion resistance. Through the anodizing transients, it was possible to characterize that the samples anodized in 0.3 M of Oxalic Acid had a higher charge density than the samples anodized in 0.15 M of Niobyl Oxalate. All samples showed formation of pits and holes in the surface layer of the oxide film. Through analysis of the cross section by scanning electron microscopy (SEM), it was possible to verify that the unblasted samples obtained an oxide film of greater thickness than the samples that were pickled. However, it was not possible to state that the precipitates were covered.

Keywords: AA7075-T6; Anodizing; Oxalic acid; Niobyl oxalate.

Resumen

La aleación AA7075-T6 se usa ampliamente en la aviación debido a sus características de bajo peso y propiedades mecánicas. Para aumentar la resistencia a la corrosión, esta aleación generalmente se protege con un revestimiento y luego se anodiza. El revestimiento de revestimiento, a pesar de aumentar el costo de la aleación, es necesario, ya que permite anodizar toda la superficie de la aleación. Los intentos de anodizar aleaciones AA7075-T6 sin revestimiento, mostraron que la región de precipitados de la aleación no está anodizada, originando sitios de cátodos y, por lo tanto, acelerando la corrosión. Por eso, este trabajo propuso anodizar en diferentes electrolitos con el objetivo de recubrir los precipitados de aleación por anodización. Para este propósito, se anodizaron muestras de aluminio AA7075-T6 en ácido oxálico 0,3 M y oxalato de niobilo 0,15 M con variación del proceso. Las muestras anodizadas se evaluaron para determinar los transitorios anodizados, la morfología, la sección transversal y la resistencia a la corrosión. A través de los transitorios de anodización, fue posible caracterizar que las muestras anodizadas en 0,3 M de ácido oxálico tenían una densidad de carga más alta que las muestras anodizadas en 0,15 M de oxalato de niobilo. Todas las muestras mostraron formación de picaduras y agujeros en la capa superficial de la película de óxido. A través del análisis de la sección transversal por microscopía electrónica de barrido (SEM), se pudo verificar que las muestras no granalladas obtuvieron una película de óxido de mayor espesor que las muestras que fueron decapadas. Sin embargo, no fue posible afirmar que los precipitados estaban cubiertos.

Palabras clave: AA7075-T6; Anodizado; Ácido oxálico; Oxalato de niobil.

1. Introdução

A liga de alumínio AA7075 é uma das mais importantes para a indústria aeronáutica, originada em meados dos anos 40 pela ALCOA e tinha inicialmente o nome comercial 75S. Foi introduzida durante a segunda guerra mundial como parte da estrutura metálica localizada na asa do avião militar Boeing B29 Superfortress. A redução de peso conquistada pela utilização da liga fez com que o B29 pudesse carregar um número significativamente maior de bombas (Skrabec, 2017; Meira et al., 2010).

Segundo Skrabec, 2017, com o passar do tempo, a liga se tornou presente em uma diversidade de nichos, como aplicações industriais, comerciais e militares, onde a liga faz importante aparência no Fuzil de Assalto M-16.

A resistência mecânica elevada deve-se principalmente aos precipitados da liga. Esta liga, quando submetida a tratamentos térmicos, torna-se suscetível à corrosão localizada (Meira et al., 2010). De acordo com Andreatta et al., 2004, as ligas contendo Alumínio, Zinco, Magnésio e Cobre, como a AA7075, são predispostas a favorecer a corrosão severa localizada e por fim tornam-se um problema para o setor de aviação.

Para resolver esse problema, a indústria anodiza as ligas AA 7075, criando sobre elas uma camada de óxido. No entanto, essa camada não cobre os precipitados da liga, exigindo que seja depositado algum tipo de recobrimento, comumente do tipo sol-gel, para revestir os precipitados (Andreatta et al., 2004).

Pilling e Bedworth (Dunn, 1996), descobriram que os metais podem ser classificados em duas categorias de acordo com a natureza do óxido produzido. Se o volume do óxido formado for maior que o volume do metal consumido para formação do óxido, então um filme óxido de estrutura compacta e propriedades protetivas será produzido. Se o volume do

óxido formado for menor que o do metal consumido para formação do óxido, então um filme quebradiço que não possui ação protetiva será produzido.

Portanto, este trabalho teve como objetivo propor um método de anodização para que ocorra a cobertura desses precipitados através da morfologia dos óxidos obtidos por anodização bem como verificar o comportamento frente à corrosão dos óxidos obtidos por anodização e relacionar com o recobrimento dos precipitados.

2. Metodologia

Preparação da superfície

As amostras de AA7075-T6 foram cortadas em formato retangular, em dimensão de 2 x 2 cm, com área superficial de 4 cm². A preparação superficial das amostras foi feita por meio de métodos metalográficos de lixamento, na seguinte sequência 180, 240, 400, 600, 800, 1200, 2400, 3000 e 4000 mesh e polimento com pasta de diamante 1µm. Para tanto foi utilizada politriz Pantec, modelo Polipan-U. Depois da preparação superficial foi feito contato elétrico entre a face não lixada das amostras de AA7075-T6 com fio de cobre, e isolamento feito com fita isolante líquida.

Parâmetros da anodização

Previamente ao processo anodização, metade das amostras de AA7075-T6 foram decapadas com uso de método convencional, visando melhor preparação superficial (Pinheiro et al., 2021). A decapagem foi feita a temperatura ambiente, por meio da imersão das amostras em solução de 10% de NaOH (m/v) durante 2 minutos, lavagem em água destilada, imersão em solução de 30% de HNO₃ (v/v) por 30 segundos, lavagem em água destilada e secagem com ar frio.

A anodização foi realizada nas amostras somente lixadas e nas amostras lixadas e decapadas. Foram utilizados dois tipos diferentes de eletrólitos: 0.3 M de Ácido Oxálico e 0.15 M de Oxalato de Niobila. Para efeito de comparação, ambos os eletrólitos possuem íons de oxalato em sua formulação, portanto foi calculada a proporção para que houvesse a mesma concentração de íons oxalato nos dois eletrólitos (Kunst et al., 2021). No processo de anodização, o ânodo utilizado foi o metal de interesse, AA7075-T6; e o cátodo foi o fio de platina. O ânodo e o cátodo foram colocados paralelamente sempre mantendo a distância entre eles de 2 cm. As amostras foram feitas em triplicatas. Para efeito de simplificação, foi adotada a nomenclatura descrita na Tabela 1 para identificação das amostras.

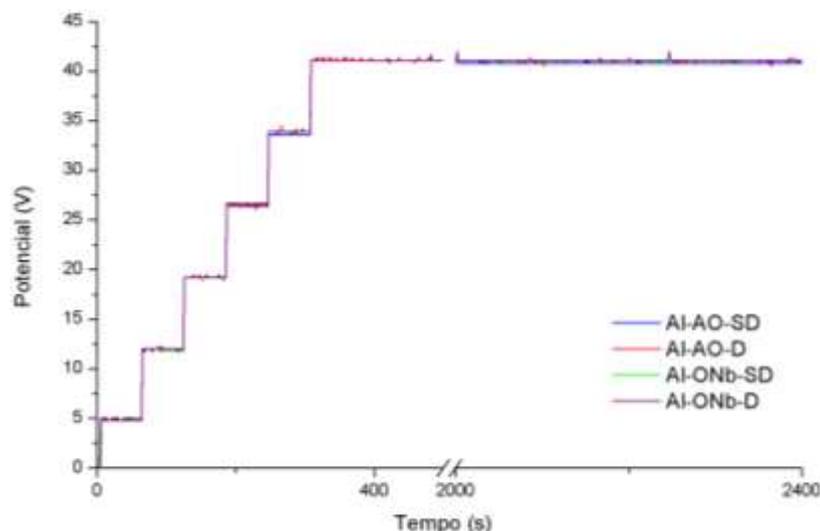
Tabela 1. Nomenclatura das amostras de acordo com as condições de preparação das amostras.

Amostra	Condições de preparação das amostras
AA-Pura-SD	AA7075-T6 apenas com lixamento.
AA-Pura-D	AA7075-T6 com lixamento e decapagem.
AA-AO-SD	AA7075-T6 com lixamento e anodização em 0.3 M ácido oxálico.
AA-AO-D	AA7075-T6 com lixamento, decapagem e anodização em 0.3 M ácido oxálico.
AA-ONb-SD	AA7075-T6 com lixamento e anodização em 0.15 M oxalato de niobila.
AA-ONb-D	AA7075-T6 c/ lixamento, decapagem e anodização em 0.15 M oxalato de niobila.

Fonte: Autores.

O método proposto para o recobrimento de precipitados consistiu em um aumento gradual de potencial de acordo com o tempo de anodização (Boeing, 1998). A Figura 1 representa o método utilizado.

Figura 1. Variação da tensão aplicada na anodização em 0,3 M de ácido oxálico e 0.15 M de oxalato de niobila para as amostras de AA7075-T6.



Fonte: Autores.

De acordo com a Figura 1, é possível identificar o método aplicado (Boeing, 1998). Para os primeiros 62 segundos, um potencial de 5 V foi adicionado e, a cada 61 segundos, 7 V foram aumentados, até que se atingiu um potencial de 40 V, aos 306 segundos, o qual permaneceu nesse potencial até o término da anodização, de 40 minutos. O primeiro pico de potencial foi adicionado aos 62 segundos ao invés de 60 segundos devido ao modo como o software utilizado registra os dados.

Caracterização da superfície da camada anodizada

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento JEOL-JSM-6510LV com tensão de aceleração de 20 keV sendo utilizada tanto para avaliar a espessura, por corte transversal quanto a morfologia da superfície da camada anodizada. Antes de serem analisadas, as amostras foram preparadas através de metalização com alvo de ouro para a condução elétrica e obtenção de imagens.

A hidrofobicidade das amostras foi analisada pelos testes de ângulo de contato pelo método da gota sésil. Para tanto foi utilizado o equipamento OCA 15EC, da marca LabControl. A análise consistiu na adição de uma gota de água deionizada em cima da superfície da amostra com o auxílio de uma agulha de 0,4 mm, a qual depositou, exatamente, 8,3 μL de água deionizada com vazão de 2 $\mu\text{L/s}$.

O comportamento eletroquímico das amostras de AA7075-T6 anodizadas por testes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) em que foi utilizado o potenciostato modelo PGSTS302, marca AUTOLAB. O eletrodo de referência utilizado foi o calomelano saturado e o contra-eletrodo foi o fio de platina. O software no qual foram coletados os dados referentes aos testes foi o NOVA 1.11.

Os parâmetros utilizados durante os testes eletroquímicos foram de faixa de frequência 100 kHz a 1 mHz, com 0,02 V de amplitude. O eletrólito utilizado foi de 0,2 M de K_2SO_4 com borbulhamento para desaeração por 1 h em gás inerte (N_2).

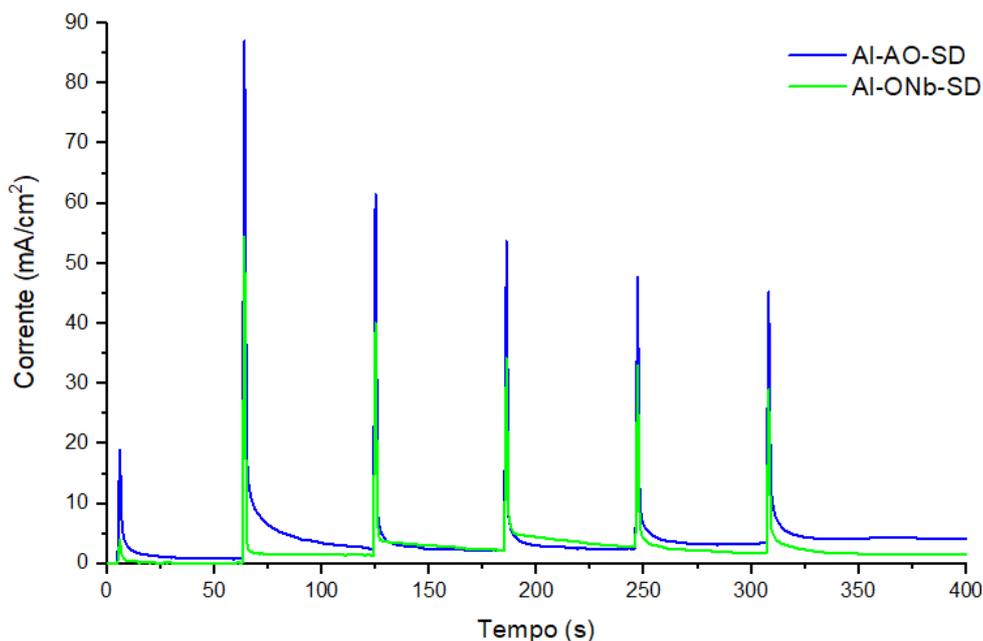
A análise da resistência à corrosão foi feita em eletrólito que simula atmosfera corrosiva. Para tanto as amostras foram imersas em solução de 3,5% de NaCl, e as análises foram feitas a cada 24 horas, durante um período de 96 horas. A área superficial exposta de todas as amostras para os testes foram de, aproximadamente, $4 \text{ cm}^2 \pm 0,1 \text{ cm}^2$.

3. Resultados e Discussão

Transientes de anodização

A Figura 2 mostra os transientes de densidade de corrente das amostras de liga AA7075-T6 anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico e 0,15 M de Oxalato de Niobila por 40 V e 40 minutos. As análises foram realizadas nas amostras sem decapagem.

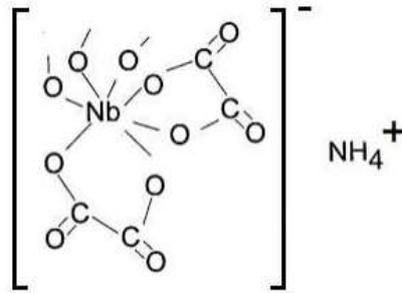
Figura 2. Transiente da densidade de corrente das amostras de AA7075-T6 com clad, em 40V por 40min.



Fonte: Autores.

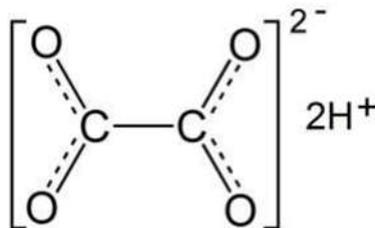
Na Figura 2 observa-se que os transientes de densidade de corrente possuem comportamento semelhante para os dois eletrólitos de anodização. Para cada aumento de potencial, ocorre também um salto de densidade de corrente, até o potencial atingir 40 V, o que corresponde à formação e aumento da espessura do óxido na superfície do alumínio. A partir disso, o potencial mantém-se constante e a densidade de corrente diminui, chegando a valores de 5 mA/cm², não nulos, indicando a formação de óxido poroso (Young, 1961). É possível verificar que para todos os saltos de potencial, as amostras que atingem os maiores valores de picos de densidade de corrente são aquelas anodizadas em ácido oxálico em comparação às anodizadas em oxalato de niobila. Como as concentrações dos eletrólitos foram ajustadas para conter a mesma quantidade de íons oxalato, uma hipótese para explicar a maior densidade de corrente observada para o oxalato de niobila seria devido à provável incorporação de Nb. As Figuras 3 e 4 mostram a molécula do oxalato de niobila e do ácido oxálico, respectivamente, confirmando a presença de nióbio em oxalato de niobila.

Figura 3. Estrutura molecular básica do ânion oxalato de niobila.



Fonte: (Kunst et al., 2021).

Figura 4. Estrutura molecular básica do ânion oxalato.

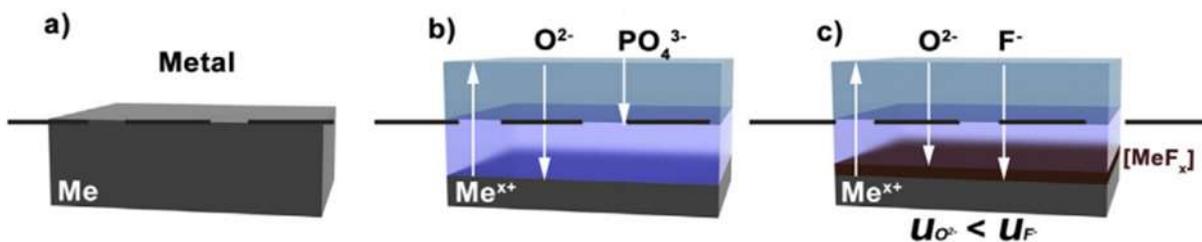


Fonte: (Kunst et al., 2021).

Uma vez que o complexo do oxalato de niobila é um composto de coordenação que tem água coordenada (Papulovskiy et al., 2020) e que libera íons oxalato durante o processo de anodização e possivelmente as duas moléculas de água também sejam liberadas, é possível que o NbO residual oxide pela oferta de oxigênio no meio e evolua para NbO₅ que apresenta estrutura de cluster cúbica. É possível que o Nb₂O₅ possa migrar para a camada de óxido poroso, proveniente da anodização de acordo com a curva, Figura 2, na forma de cluster cúbico ou até mesmos na forma de Nb₂O₅, ocupando o poro, funcionando como uma resistência que atua junto com o poro inibindo a passagem de corrente, o que justificaria a menor densidade de corrente observada.

Para a incorporação do Nb, pode-se fazer uma analogia à incorporação de fósforo na anodização de titânio, conforme Figura 5, se observa que existe a incorporação de PO₄³⁻ e a incorporação de oxigênio para formação de óxido. A única diferença é a velocidade com que os íons penetram a camada de óxido (Kowalski et al., 2012).

Figura 5. Camada estrutural de óxidos tipo barreira formados em eletrólitos aquosos.



Fonte: (Young, 1961).

Levando em consideração que o Nb apresenta uma relação de Pilling-Bedworth 2 vezes maior do que a de alumínio, o

que implica que o volume de óxido formado no metal Nb é o dobro daquele formado em metal alumínio. Portanto, considerando que a incorporação do Nb no óxido ocorre a partir do eletrólito, ou seja, mesmo que a incorporação do nióbio seja pouca, é possível que exista a formação preferencial deste óxido, inibindo ou reduzindo a taxa de formação de óxido de alumínio, o que levaria a menor quantidade de corrente observada. As variações das densidades de corrente em função dos aumentos de potencial podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2. Valores máximos de densidade de correntes durante os picos de anodização em ácido oxálico e em oxalato de niobila.

Eletrólitos	Potenciais aplicados					
	5V	12V	19V	26V	33V	40V
	Valores de densidade de corrente correspondente a cada potencial aplicado					
Ácido oxálico	18,875	87	61,5	53,75	47,75	45,25
Oxalato de niobila	4	54,5	40	34,25	33	29

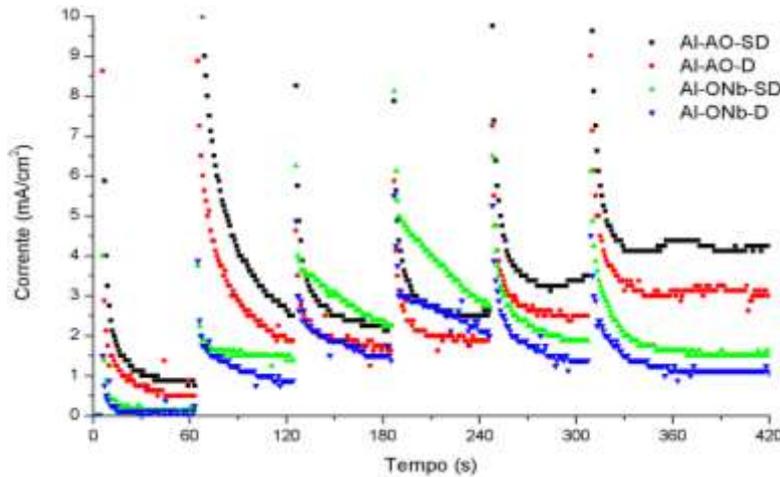
Fonte: Autores.

No primeiro salto de potencial (5V), a densidade de corrente atinge valores de 18,875 mA/cm² para o eletrólito de ácido oxálico e 4 mA/cm² para o eletrólito de oxalato de niobila.

Nos transientes de densidade de corrente, observa-se que primeiro pico (5 V), apresenta uma densidade de corrente menor que 20 mA/cm² seguida de uma queda até aproximadamente zero no final do primeiro pico, que pode ser explicado pelo fato de que o alumínio forma óxido de alumina de baixa espessura em potenciais baixos, uma vez que o crescimento do óxido, de acordo com a literatura, tem o fator aproximado de 1,2 nm/V (Baron-Wiecheć et al., 2013; Ma et al., 2016; Stella, 2011).

Já no segundo pico (12 V), a densidade de corrente atinge o maior valor em comparação aos outros picos, e depois diminui gradativamente em cada salto de potencial. Com a mudança brusca de potencial, a corrente iônica aumenta ou diminui descontinuamente na direção do estado estacionário, ou seja, toda a corrente aplicada na fonte de tensão será utilizada para formação do óxido. A razão fundamental para esse comportamento, é devido ao fato de que o aumento descontínuo de corrente com o aumento do campo não é somente por causa do aumento na velocidade intersticial dos íons metálicos, mas também por que a concentração da dos íons móveis aumenta, e o ajuste dessa concentração ao valor correspondente ao aumento do campo é lento (Young, 1961). Isso explica os aumentos bruscos de densidade de corrente em cada salto de potencial. A Figura 6 reproduz os transientes de corrente das amostras com ampliação para uma análise aprimorada do comportamento das curvas obtidas durante o processo de anodização.

Figura 6. Transientes de corrente com ampliação de 10 mA/cm² até 420s.



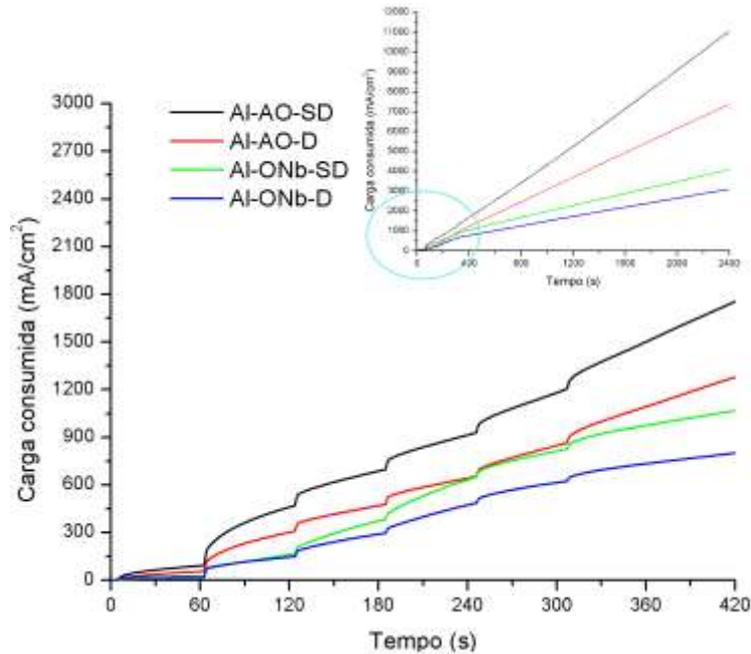
Fonte: Autores.

Através da Figura 6, é possível verificar diferenças de densidade de corrente entre as amostras, porém o comportamento se mantém idêntico entre elas. Todas as densidades de corrente apresentam diminuição após o salto de potencial. O crescimento da camada de óxido em potencial constante gera um decréscimo na intensidade do campo. Consequentemente a corrente iônica cai. À medida que a corrente cai, a taxa de diminuição do campo também cai e, portanto, a taxa de diminuição da corrente cai. Finalmente a taxa de crescimento é tão pequena que se diz que alcançou um valor limite. Matematicamente, nenhum valor limite existe, isto depende do tempo de anodização. Neste caso, a corrente total pode ou não ser pequena neste estágio de anodização, pois a corrente total é a soma da corrente iônica e de fuga (Young, 1961). Portanto, a corrente de fuga corresponde à corrente que não é utilizada para a formação de óxido, a qual estaria relacionada com a dissolução do óxido e formação dos poros, o que explicaria a diminuição da densidade de corrente após os saltos de potencial e a formação de óxidos porosos nos eletrólitos utilizados neste estudo.

Além disso, as amostras anodizadas em ácido oxálico (AO) atingiram uma densidade de corrente final (após cada salto de potencial) maior que as anodizadas em oxalato de nióbila (ONb), alcançando o dobro do valor de corrente na maioria das vezes. A estabilização da densidade de corrente ocorre no salto de potencial final, a partir dos 420 segundos, e as amostras apresentam os valores aproximados de densidade de corrente de 4,25 mA/cm² para Al-AO-SD, 3 mA/cm² para Al-AO-D, 1,625 mA/cm² para Al-ONb-SD e 1,125 mA/cm² para Al-ONb-D.

Observa-se que as anodizações em ácido oxálico mostraram maiores valores de densidade de corrente final a cada salto, do que aqueles em oxalato de nióbila, e isto pode estar relacionado com a dissolução deste último eletrólito, uma vez que a incorporação do íon nióbila comparado a incorporação do íon oxalato, favorece a formação de um óxido com menos defeitos, o que diminui o processo de dissolução (Bianchin, et al., 2020). Uma hipótese para explicar a maior densidade de corrente observada pode estar relacionada com pontos de ataque localizados na superfície da amostra para a formação de poros. Neste caso as amostras anodizadas em ácido oxálico apresentam maior quantidade de poros ou poros com diâmetro maior comparadas as de oxalato de nióbila. A Figura 7 indica a carga consumida por tempo para cada uma das amostras, em 2400 segundos e 420 segundos para melhor análise e comparação.

Figura 7. Gráfico de carga consumida por tempo das amostras de AA7075-T6 anodizados em 0,3 M de Ácido Oxálico e 0,15 M de Oxalato de Niobila.



Fonte: Autores.

Como pode ser visto na Figura 7, as amostras que não foram decapadas, obtiveram uma carga maior quando comparada às amostras decapadas. As amostras anodizadas com ácido oxálico (AO) também obtiveram carga consumida acima das amostras anodizadas com oxalato de niobila (ONb). Os valores de carga consumida podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3. Carga consumida pelas amostras de AA7075-T6 anodizados em 0,3 M de Ácido Oxálico e 0,15 M de Oxalato de Niobila.

Amostra	420 segundos	2400 segundos
Al-AO-SD	1,75 C/cm ²	11,05 C/cm ²
Al-AO-D	1,28 C/cm ²	7,366 C/cm ²
Al-ONb-SD	1,06 C/cm ²	4,08 C/cm ²
Al-ONb-D	0,80 mC/cm ²	3,11 C/cm ²

Fonte: Autores.

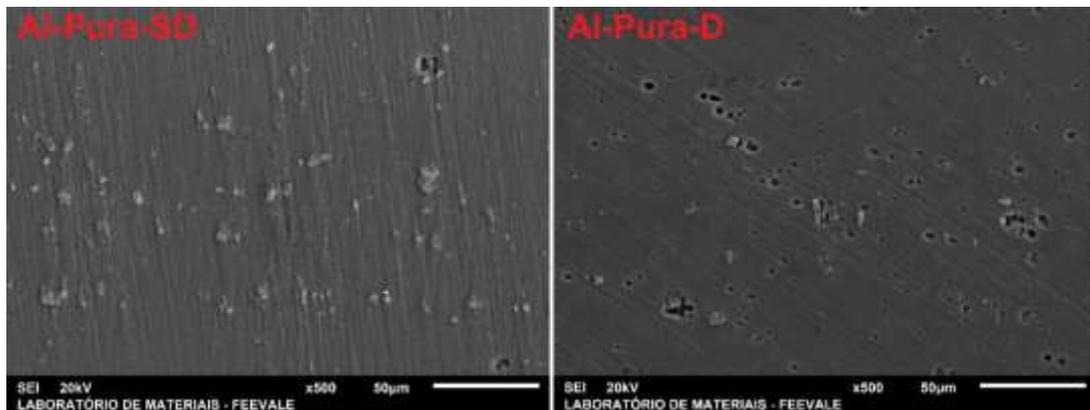
Estes valores concordam com os resultados de que a decapagem favorece a formação de uma camada de óxido mais homogênea e a incorporação de oxalato de niobila assemelha-se a incorporação de PO₄³⁻ deixando o óxido mais denso, ou inibindo ou retardando a formação do óxido de alumínio.

Análise morfológica das amostras de AA7075-T6 pura e anodizadas

A Figura 8 mostra a morfologia em vista de topo das amostras de AA7075-T6 puras, antes e depois do processo de decapagem. É possível observar que o processo de decapagem promoveu a remoção das impurezas da superfície da amostra

Al-Pura-D quando comparada à amostra Al-Pura-SD, Figura 8. De acordo com Fratila-Apachitei et al., 2014, e Shimizu, et al., 1982, essas impurezas são classificadas como partículas residuais, as quais ficam, muitas vezes, ocluídas dentro do filme de óxido formado. Neste caso, ficariam ocluídas dentro do óxido formado ao ar para a amostra não decapada.

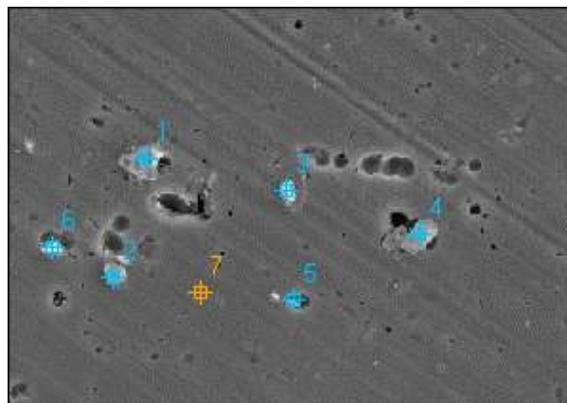
Figura 8. Micrografias em vista de topo de AA7075-T6 sem e com processo de decapagem.



Fonte: Autores.

Observa-se que após o processo de decapagem, verificam-se pequenos buracos na superfície da amostra oriundos da remoção das partículas residuais. A partir da Figura 9, foram escolhidos pontos para análise de EDS na amostra AA7075 decapada, os quais estão mostrados na Tabela 4.

Figura 9. Micrografia com numeração de acordo com análise por EDS da amostra Al-Pura-D.



Fonte: Autores.

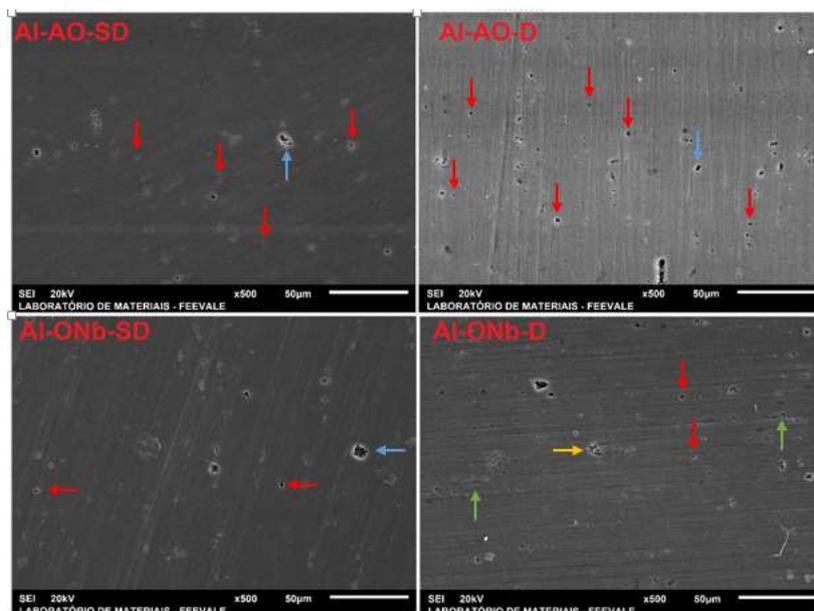
Tabela 4. Composição de massa atômica (%) dos precipitados (de 1 a 7) da amostra Al-Pura-D apresentada na Figura 11.

Ponto	Al	Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Ca	S	O
1	61,14	1,49	0,99	3,88	12,61	-	0,16	0,32	-	-	19,4
2	89,46	3,18	2,36	0,97	-	3,56	-	0,19	-	-	0,29
3	91,64	3,15	3,1	1,09	0,22	-	-	0,19	-	-	0,61
4	38,62	1,37	1,2	0,57	0,26	56,94	-	0,13	0,35	-	0,59
5	91,92	2,69	2,49	0,76	0,12	-	-	0,13	-	1,52	0,37
6	90,76	3,07	2,47	1,23	0,23	-	-	0,16	-	1,49	0,58
7	93,62	2,68	2,49	0,91	-	-	-	0,12	-	-	0,18

Fonte: Autores.

A composição pontual dos elementos de liga mostra valores superiores aqueles encontrados na composição da liga AA7075-T6, comprovando a existência de precipitados, Tabela 4. A Figura 10 apresenta as micrografias em vista de topo dos óxidos obtidos durante o processo de anodização com 0,3 M de Ácido Oxálico e 0,15 M com as amostras decapadas e não decapadas em ambas as concentrações (Al-AO-SD, Al-AO-D, Al-ONb-SD e Al-ONb-D).

Figura 10. Micrografias em vista de topo de AA7075-T6 anodizados em 0,3 M de Ácido Oxálico e 0,15 M de Oxalato de Niobila (Setas vermelhas representam pites; setas azuis representam buracos; setas verdes representam fissuras e seta amarela representa o “crack”).



Fonte: Autores.

Observa-se, na Figura 10, que após o processo de anodização, todas as amostras apresentaram a formação de pites (setas vermelhas) e buracos (setas azuis) na camada superficial de óxido e, na amostra Al-ONb-D, também houve a formação de fissuras (setas verdes). De acordo com Iewkitthayakorn et al., 2004, os poros são comumente encontrados próximos às partículas de Si, uma vez que estas bloqueiam o crescimento do óxido. Somado a isso, deve-se considerar que partículas com altos teores de cobre são rapidamente dissolvidas durante a anodização, resultando em cavidades no filme de óxido (Ma et al., 2011).

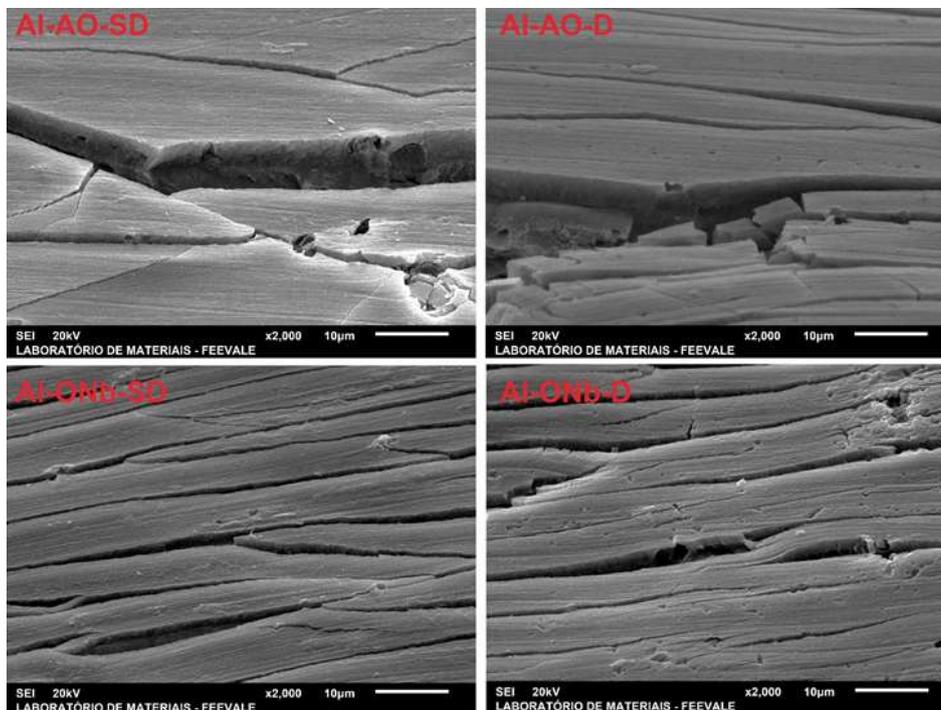
Além disso, observa-se que algumas partículas ainda permanecem na superfície da amostra, sem ter sido anodizadas. De acordo com Guminski et al., 1968, essas partículas não anodizadas apresentam comportamento de partículas intermetálicas

ou precipitados endurecedores durante anodização, as quais são inertes em relação à matriz no eletrólito determinado. Por exemplo, partículas com composição mais próxima à fase (Al-CuMg) se mostraram mais reativas que a matriz de alumínio, sendo completamente oxidadas durante anodização, enquanto partículas de Al-Cu-Fe não foram oxidadas (Meira et al., 2010; Curioni et al., 2008) e equipe avaliaram o comportamento da liga AA2024 após anodização sulfúrica, no qual foi possível observar a formação da camada de óxido apenas sobre a matriz de alumínio e não sobre a partícula de segunda fase de Al-Cu.

Análise da seção transversal das amostras sem e com processo de decapagem e com processo de anodização

A Figura 11 mostra as micrografias em seção transversal das amostras anodizadas em 0,3 M ácido oxálico e 0,15 M oxalato de niobila sem e com decapagem.

Figura 11. Seção transversal das amostras sem e com decapagem e anodizadas em 0,3 M de ácido oxálico e 0,15 M de oxalato de niobila.



Fonte: Autores.

Observa-se nas micrografias da Figura 11 que o óxido cobre a superfície metálica, o que já era esperado, no entanto, não se pode afirmar que ocorre a cobertura dos precipitados. A partir das micrografias da Figura 11 foi medida a espessura dos óxidos, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Média da espessura da camada porosa do óxido acrescido nas amostras de AA7075-T6 sem e com decapagem e anodizadas em 0,3 M de ácido oxálico e 0,15 M de oxalato de niobila.

Amostra	Espessura (μm)
Al-AO-SD	$3,552 \pm 0,11$
Al-AO-D	$3,278 \pm 0,20$
Al-ONb-SD	$1,106 \pm 0,08$
Al-ONb-D	$0,882 \pm 0,04$

Fonte: Autores.

De acordo com a Tabela 4, identifica-se que as amostras sem decapagem, quando comparadas com àquelas que foram decapadas, possuem maior espessura. Estes resultados concordam com os transientes de densidade de corrente para estas amostras (Figura 2), as quais apresentaram os maiores picos. Neste caso, toda a corrente medida durante a anodização, decorrente do potencial aplicado, será utilizada para formação do óxido, o que explica os maiores valores de espessura.

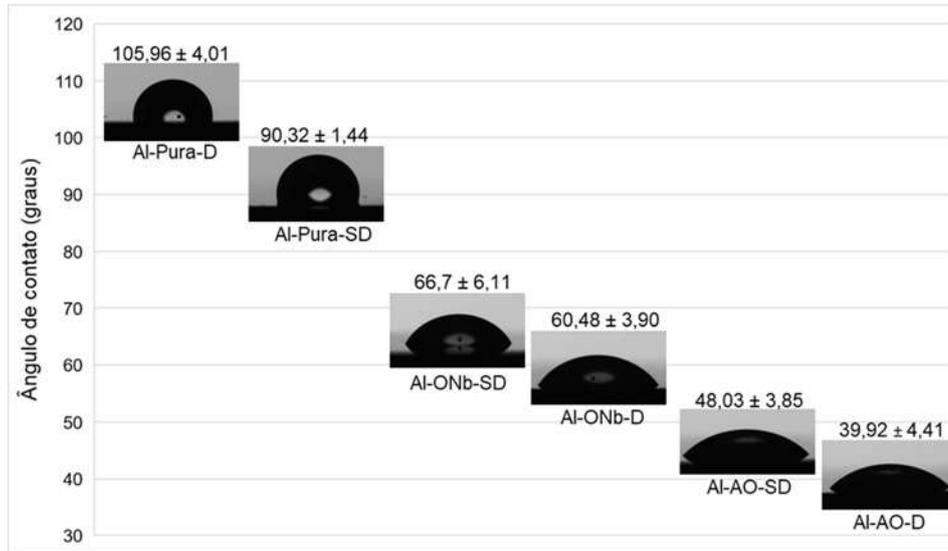
Comparando as amostras quanto ao eletrólito de anodização, observa-se que aquelas anodizadas em ácido oxálico apresentaram valores de espessura maiores, quase o triplo, do que as anodizadas em oxalato de niobila. Esses resultados corroboram com os transientes de anodização (Figura 2), em que a densidade de corrente, em cada salto de potencial, para o ácido oxálico foi quase o triplo do que para o oxalato de niobila. Nesse caso, a hipótese argumentada foi de que existe a incorporação de nióbio (presente no eletrólito) no óxido durante a anodização, e, mesmo que essa incorporação seja pouca, é possível que exista a formação preferencial deste óxido, inibindo ou retardando a formação do óxido de alumínio.

Análise de molhabilidade (ângulo de contato)

Na Figura 12 é possível observar as imagens obtidas e seus respectivos ângulos de contato das amostras pura, anodizadas em 0,3 M de ácido oxálico e 0,15 M de oxalato de niobila sem e com decapagem, pelo método de gota séssil.

As amostras não anodizadas, “Al-Pura-D” e “Al-Pura-SD”, são as que apresentam maior valor de ângulo de contato, $105,25^\circ$ e $91,1^\circ$, respectivamente, apresentando uma característica superficial hidrofóbica, ou seja, sem espalhamento do líquido, fazendo com que o líquido não molhe o sólido (Luz, et al., 2008). Essa característica hidrofóbica é consequente da velocidade de formação do óxido de alumínio (Al_2O_3) na superfície, o qual é formado preferencialmente em contato com o ar (Cao, et al., 2017; Mehrabian, et al., 2018), o mesmo ocorre com outros óxidos e essa característica também é atribuída à diminuição da energia livre superficial (Albuquerque, et al., 2014). De acordo com Kesong et al., 2013, as amostras que não foram anodizadas apresentam uma resistência à corrosão acima das que foram anodizadas devido ao caráter hidrofóbico apresentado.

Figura 12. Imagens dos testes de ângulo de contato e desvio padrão das amostras de AA7075-T6.



Fonte: Autores.

Por outro lado, deve-se considerar a rugosidade da superfície da amostra sem decapagem em comparação a decapada, Figura 8. Maiores rugosidades podem promover alterações locais nas energias de superfície, proporcionando assim, a obtenção de valores de ângulo de contato diferentes de uma condição de equilíbrio (Luz, et al., 2008). Com isso, a rugosidade promovida pela preparação superficial da amostra sem decapagem aumentou a energia de superfície da liga, o que comprova o menor ângulo observado para a amostra sem decapagem em comparação a decapada.

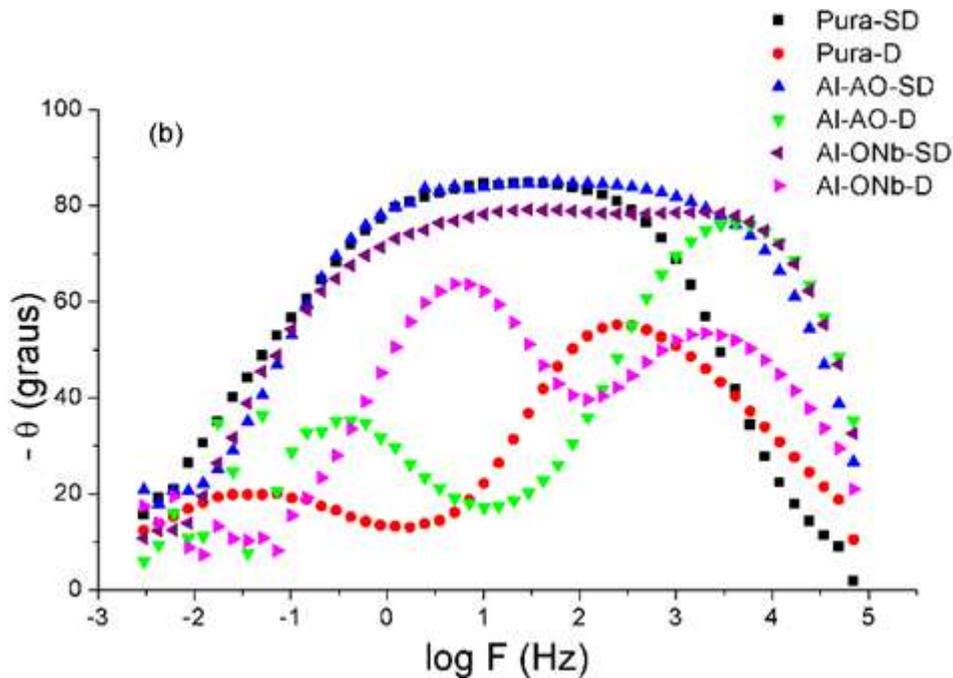
Comparando o comportamento entre os eletrólitos, observa-se que o ácido oxálico apresenta comportamento mais hidrofílico em comparação ao oxalato de niobila. Isso pode estar relacionado com as duas hipóteses sugeridas anteriormente. Na primeira delas, foi sugerido que a formação em ácido oxálico resultaria em densidade de corrente final maior, após cada salto de potencial, indicando maior porosidade nesse óxido. De fato, a superfície mais porosa apresenta a maior energia livre de superfície, constatada por um maior espalhamento da gota, resultando em um comportamento hidrofílico (Luz, et al., 2008). Na outra hipótese foi sugerido que ocorre a incorporação de Nb (proveniente do eletrólito) durante a anodização, e, por ser o volume de óxido formado maior do que aquele do alumínio (pela relação de Pilling-Bedworth), o Nb inibiria ou retardaria a formação de óxido de alumínio. Portanto, isso resultaria em um óxido formado em oxalato de niobila, menos poroso e mais denso, o que foi observado nas medidas de espessura dos óxidos, resultando em comportamento hidrofóbico para esta amostra quando comparada aquela anodizada em ácido oxálico.

Análise da camada de óxidos através de espectroscopia de impedância eletroquímica

Com a finalidade de verificar o comportamento semicondutor do óxido e sua resistência a corrosão com o tempo, foram feitas análises de impedância eletroquímica nos eletrólitos K_2SO_4 e $NaCl$, respectivamente.

A Figura 13 mostra os gráficos de espectroscopia de impedância eletroquímica de Bode de fase, das amostras puras sem e com decapagem e das amostras anodizadas sem e com decapagem em 0,3 M de ácido oxálico e 0,15 M de oxalato de niobila em solução de 0,2 M de K_2SO_4 .

Figura 13. Espectro de impedância eletroquímica Bode de fase, das amostras pura sem e com decapagem e amostras anodizadas sem e com decapagem em 0,3 M de ácido oxálico e 0,15 M de oxalato de niobila em solução de 0,2 M K_2SO_4 .



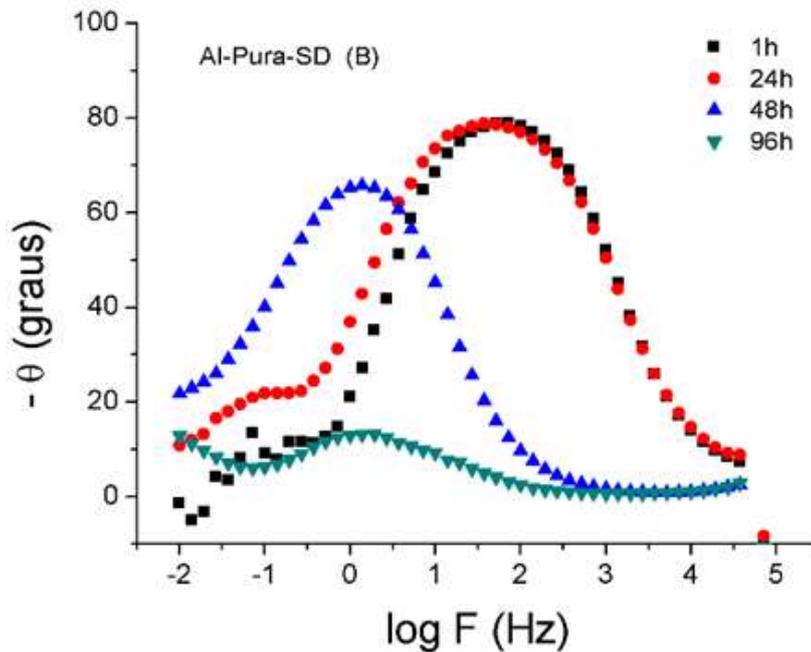
Fonte: Autores.

É possível observar, Figura 13, que as amostras decapadas possuem uma constante em baixa frequência mais pronunciada do que as que sem decapagem, que pode ser atribuída aos processos de corrosão no filme de óxido que existe na superfície das amostras anodizadas e, no caso da amostra Pura-D, do filme criado preferencialmente ao ar. Esses resultados estão de acordo com o ângulo de contato mais hidrofílico para as amostras anodizadas decapadas.

Na Figura 13, nota-se uma constante de alta para média frequência nas amostras sem decapagem, com ângulos acima de 80° , de forma mais significativa para as amostras anodizadas. Essa constante indica a resistência à corrosão nessas amostras quando comparadas às amostras decapadas, as quais apresentam menores ângulos de fase em alta frequência. Esta análise concorda com estudos apresentados por Choudhary em alumínio (Choudhary, et al., 2015), em que foram incorporadas nanopartículas de $\alpha-Al_2O_3/m-ZrO_2$, apresentando ângulos de fase de 86° , 81° , 79° e 71° . Abreu et al., 2015 também relatam análises em AA7075-T6 onde obtiveram constante em alta frequência, com ângulos de fase acima de 80° , próximo aos 100 Hz. Ângulos de fase próximos a 90° apresentam uma resposta próxima à capacitiva pura, indicando a dificuldade dos meios corrosivos em penetrar os revestimentos hidrofóbicos (Choudhary, et al., 2015), o que concorda com os ângulos de contato, uma vez que, para as amostras anodizadas, as que apresentaram comportamento mais hidrofóbico foram as que não passaram por processo de decapagem, quando comparadas às que passaram.

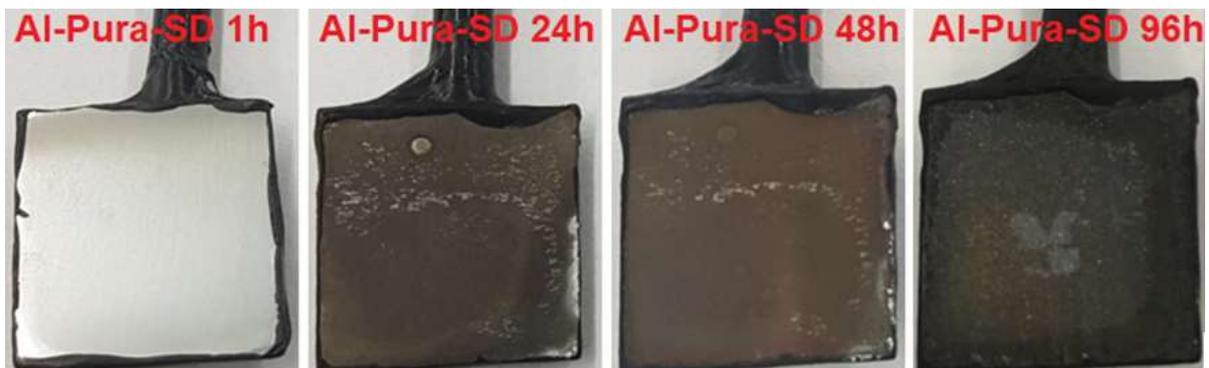
A Figura 14 mostra os espectros de Bode de fase da amostra pura sem decapagem e a Figura 15 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 14. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra pura sem decapagem após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 15. Imagens da amostra pura sem decapagem após testes em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.



Fonte: Autores.

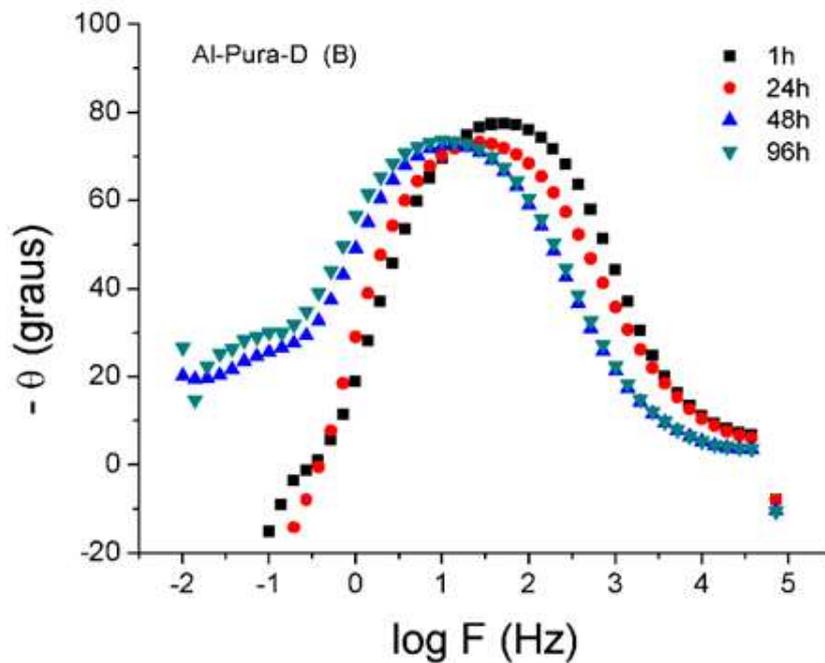
A amostra Al-Pura-SD, Figura 14, exibe características bem similares após 1h e 24h de imersão, apresentando uma constante em alta para média frequência, com valores próximos a 80°, o que é característico de comportamento capacitivo. Reyna-Montoya et al., 2019, obtiveram resultados que corroboram com amostras de AA7075 pura, imersas em água do mar, com ângulos em alta-média frequência próximos a 80°. Estas amostras também apresentam uma constante em baixa frequência, característica do processo de corrosão, a qual é mais pronunciada em 24h, Figura 14.

Na medida em que o tempo de imersão aumenta, o fenômeno em alta-média frequência exibido nas primeiras horas, diminui e desloca para média frequência, o que indica a permeabilidade do eletrólito através do óxido. Em 96 horas, o fenômeno em média frequência desaparece e se observa apenas uma constante de tempo em baixa frequência, com ângulo de

fase muito baixo (15°), o qual também é atribuído ao processo corrosivo decorrente da permeação do eletrólito através da camada. Esse comportamento fica evidente nas imagens da Figura 15, onde observa-se a formação de produtos de corrosão na superfície, bem como a mudança de coloração, característicos dos produtos formados com o tempo de imersão em NaCl.

A Figura 16 mostra os espectros de Bode de fase da amostra pura após o processo de decapagem e a Figura 17 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 16. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra pura decapada após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 17. Imagens da amostra pura decapada após testes em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.



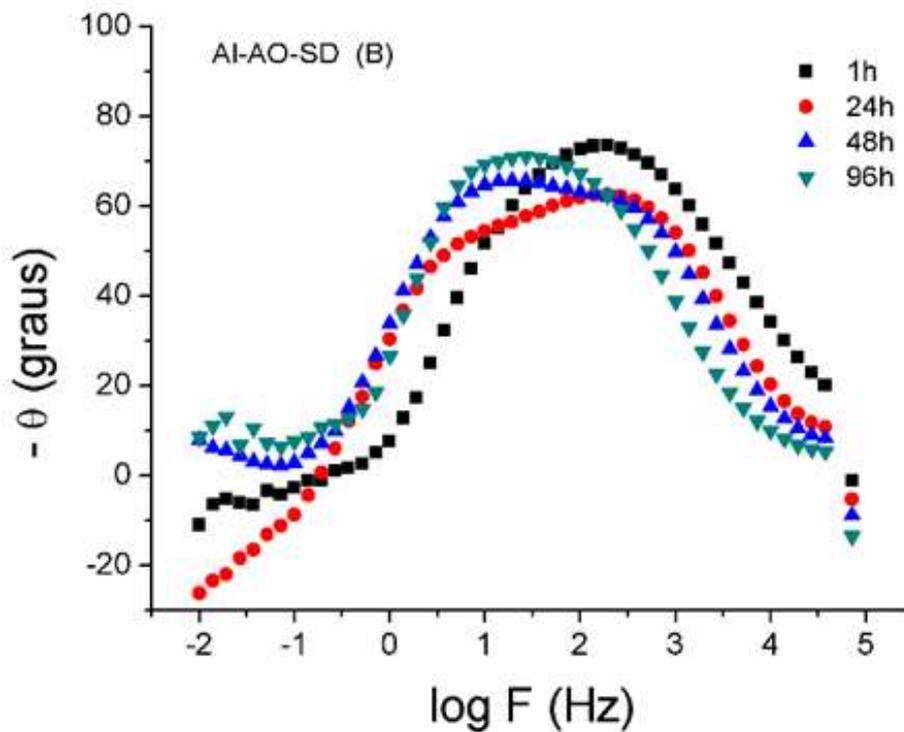
Fonte: Autores.

A amostra Al-Pura-D, Figura 16, apresenta comportamento semelhante durante as 96 horas de imersão com ângulos de fase em alta-média frequência um pouco mais elevados durante as primeiras 24 horas, próximos a 80° , caracterizando um

comportamento capacitivo. A partir de 48 horas, a amostra apresenta uma constante de média frequência, atribuída à camada de óxido que se formou de modo instantâneo quando exposta ao ar, após a decapagem e uma constante em baixa frequência, indicando um processo de corrosão. Esse comportamento pode ser evidenciado nas fotografias da Figura 17.

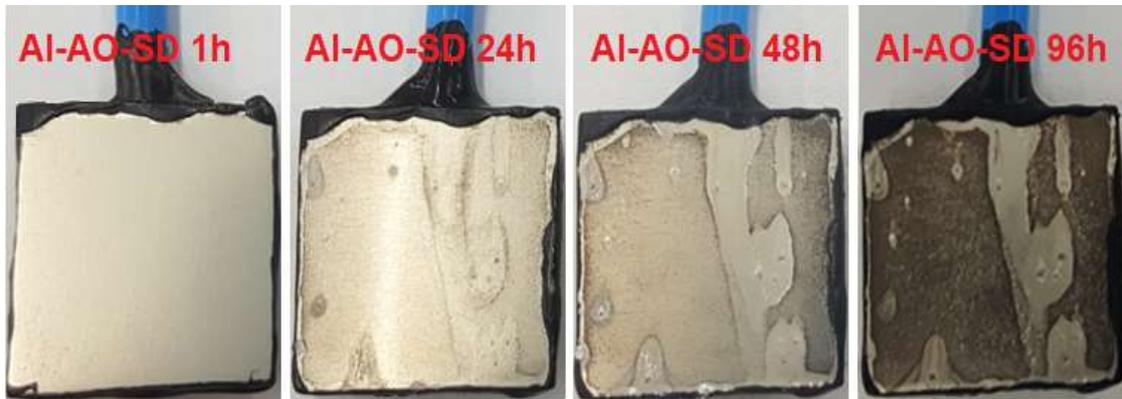
Na Figura 17 é possível verificar o processo corrosivo durante as 96 horas de imersão, nota-se que, quando comparado à amostra Al-Pura-SD, Figura 15, a corrosão não ocorreu em alguns pontos da amostra, provavelmente àqueles referentes aos precipitados “revelados” durante a decapagem, Figura 8, a qual mostra a remoção das impurezas classificadas como partículas residuais, oriunda do processo de decapagem, gerando a formação de “buracos”, que se tornam caminhos preferenciais para corrosão. A Figura 18 mostra os espectros de Bode de fase da amostra sem decapagem, anodizada em 0,3 M de ácido oxálico e a Figura 19 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 18. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra sem decapagem anodizada em 0,3 M de ácido oxálico após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 19. Imagens da amostra sem decapagem anodizada em 0,3 M de ácido oxálico após testes em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.



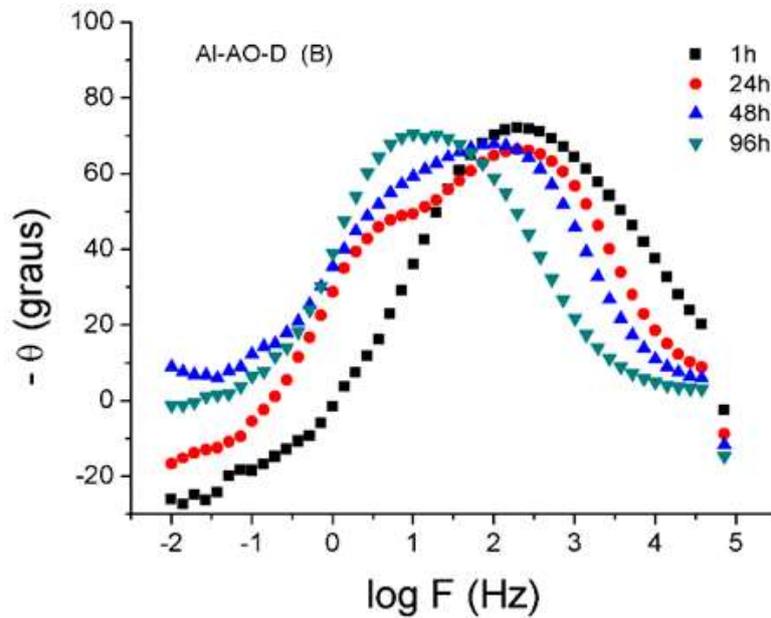
Fonte: Autores.

Em 1 hora de imersão, é possível observar que a amostra Al-AO-SD, Figura 18, apresenta duas constantes de tempo, uma em alta-média, com ângulos próximos a 70° , característico do comportamento dielétrico do filme protetivo (comportamento capacitivo da amostra e resistência de poro) (Abreu, et al., 2017); e uma constante em baixa frequência, correspondendo ao processo de corrosão.

Em 24 horas, a constante de alta-média frequência se torna mais pronunciada, com ângulo de fase menor, entre 50 e 60° , onde verificam-se dois fenômenos acoplados, correlacionados à presença de óxido barreira e poroso.

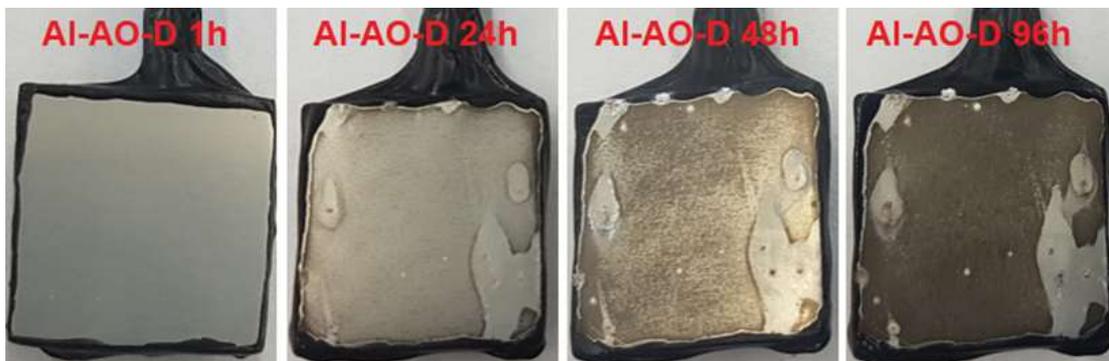
Com o aumento do tempo, a corrosão progride e isso se torna evidente na constante em baixa frequência apresentadas em 48 e 96 horas de imersão, aumentando a quantidade de defeitos e reduzindo a resistência iônica da camada (Abreu, et al., 2017). A progressão da corrosão também é notável nos registros fotográficos da amostra, Figura 19. A Figura 20 mostra os espectros de Bode de fase da amostra decapada e anodizada em 0,3 M de ácido oxálico e a Figura 21 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 20. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra decapada e anodizada em 0,3 M de ácido oxálico após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 21. Imagens da amostra decapada e anodizada em 0,3 M de ácido oxálico em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.

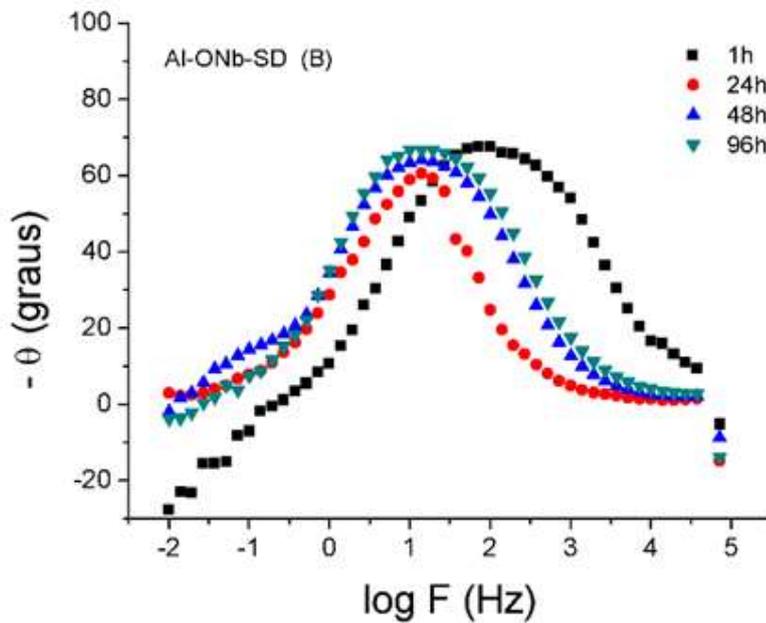


Fonte: Autores.

Após 1h de imersão a amostra Al-AO-D, Figura 20, apresenta uma constante em alta frequência característica de comportamento capacitivo. Em 24 horas também ocorrem dois processos, um em alta-média frequência e outro em média frequência, como visto na amostra Al-AO-SD, Figura 18, em que, se observa o início da permeação do eletrólito. Em 48 horas de imersão, a constante de alta-média frequência reaparece, juntamente com uma constante em baixa frequência mais pronunciada, indicando o processo de corrosão. Após 96 horas de imersão, a constante em média frequência aparece, a qual está relacionada à característica de permeação do eletrólito na camada anodizada (Kunst et al., 2021).

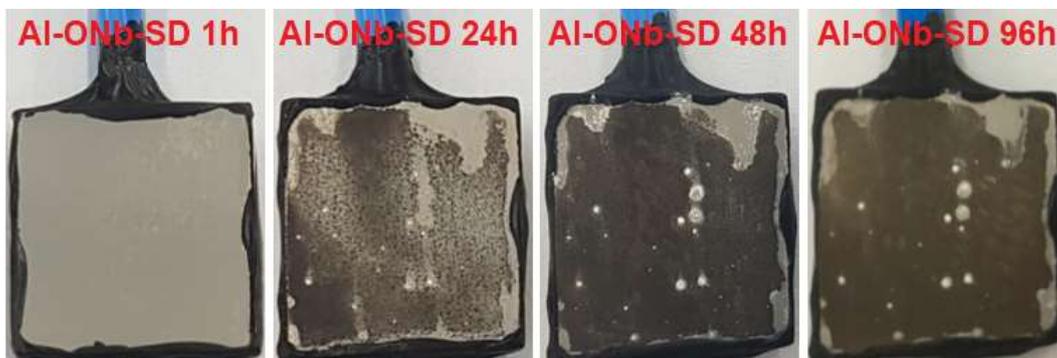
A Figura 22 mostra os espectros de Bode de fase da amostra sem decapar anodizada em 0,15 M de oxalato de nióbio e a Figura 23 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 22. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra sem decapagem anodizada em 0,15 M de oxalato de niobila após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 23. Imagens da amostra sem decapagem anodizada em 0,15 M de oxalato de niobila após testes em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.

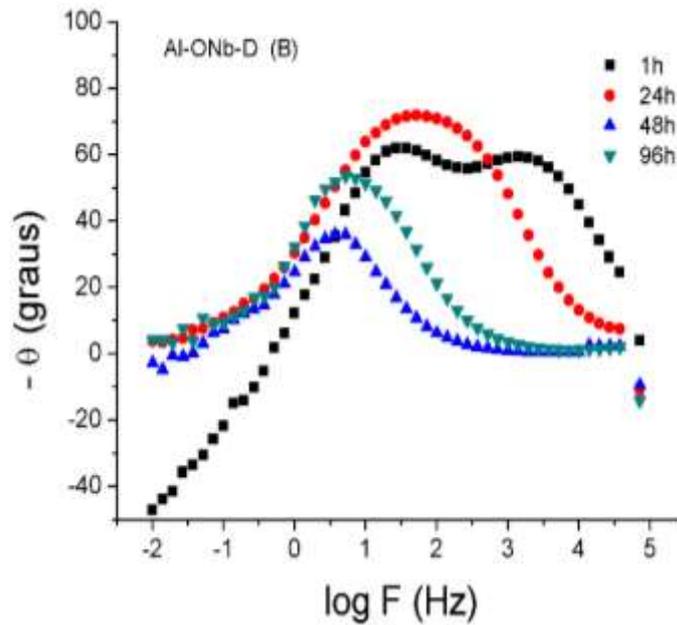


Fonte: Autores.

A amostra Al-ONb-SD apresenta, Figura 22, após uma 1h de imersão, apenas uma constante em alta-média frequência, com ângulo próximo à 70° , o qual está relacionado com o comportamento dielétrico do filme protetivo, visto anteriormente Al-AO-SD, Figura 18. De 24 horas até as 96 horas finais, as curvas têm comportamento similares, com deslocamento para a região de média frequência e uma constante de tempo em baixa frequência, a qual está associada à permeabilidade do eletrólito, ocasionando a formação de produtos de corrosão (Cao, et al., 2017).

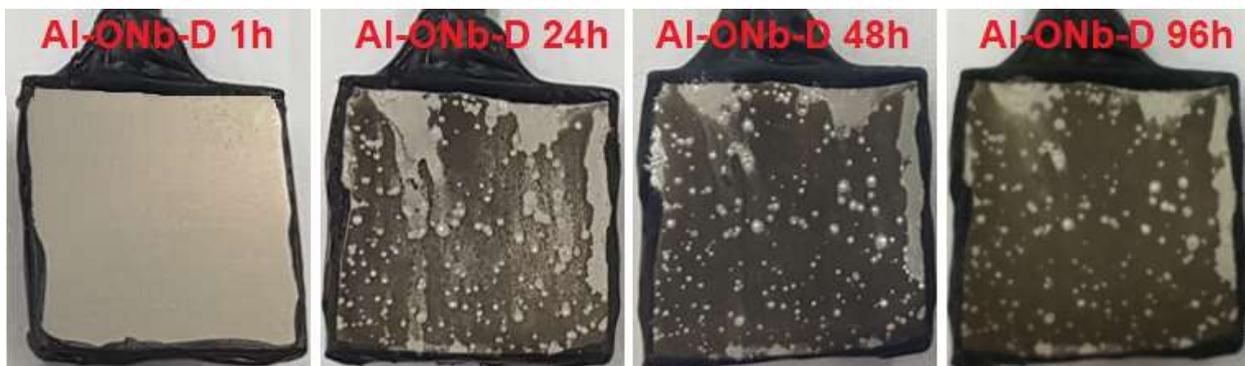
A Figura 24 mostra os espectros de Bode de fase da amostra decapada e anodizada em 0,15 M de oxalato de niobila e a Figura 25 mostra as fotos dessas amostras após 1h, 24h, 48h e 96h de imersão em 3,5% de NaCl.

Figura 24. Diagramas de Bode de fase (EIE), da amostra decapada e anodizada em 0,15 M de oxalato de niobila após testes em solução de 3,5% de NaCl durante 96 horas.



Fonte: Autores.

Figura 25. Imagens da amostra decapada e anodizada em 0,15 M de oxalato de niobila após testes em solução de 3,5% de NaCl no período de imersão de 1h, 24h, 48h e 96h.



Fonte: Autores.

A amostra Al-ONb-D, Figura 24, é a que apresenta maior variação com o tempo de imersão em NaCl. Em 1h de imersão, se observa uma constante entre alta e média frequência, com dois fenômenos associados à camada barreira e porosa presente no óxido.

Já em 24 horas, uma constante em média frequência é observada, associada à permeabilidade do eletrólito e uma constante em baixa frequência, associada ao processo de corrosão. Esse comportamento pode ser associado à formação de produtos de corrosão nos poros, obstruindo-os com a formação de produtos de corrosão. Isso provavelmente levou a uma compactação do óxido (com o fechamento da porosidade) com a formação dos produtos de corrosão que, ainda assim, apresentam comportamento capacitivo.

Em 48 horas, nota-se uma constante em média frequência com ângulo de fase próxima a 30° e em 96 horas, essa

constante sobe para $\sim 50^\circ$ a qual, de acordo com Cao et al., 2017, se trata da impedância de transferência de carga para controle de difusão, onde a forma da curva indica que a cinética do processo de corrosivo. Esse comportamento também foi observado por Kunst et al., 2021, em amostras de Zamac 5.

4. Considerações Finais

Este trabalho foi realizado a partir de práticas de anodização apresentadas no procedimento: Boeing SOP-20-43-01 (1998), com o objetivo de aprimorar o processo de anodização para o recobrimento de precipitados, melhorando assim, a resistência à corrosão da liga. As amostras foram anodizadas em 0,3 M Ácido Oxálico e 0,15 M Oxalato de Niobila sem e com processo de decapagem, por 40 V e 40 minutos.

Com isso, as seguintes conclusões são listadas a seguir:

- As anodizações em ambos os eletrólitos apresentaram boa reprodutibilidade e as curvas do gráfico apresentadas são semelhantes;

- A amostra que atingiu maior valor durante os picos de corrente foi Al-AO-SD, seguida por Al-AO-D, Al-ONb-SD e Al-ONb-D;

- O processo de decapagem influencia diretamente na densidade de corrente durante a anodização, pois faz com que as amostras não decapadas mantenham sua camada de óxido formada ao ar, relacionando aos processos de reanodização ao qual apresenta aumento da camada barreira já presente;

- As amostras que não decapadas necessitam de uma densidade de corrente maior, uma vez que o óxido funciona como uma resistência elétrica.

- A partir do eletrólito, o nióbio em poucas quantidades é incorporado ao filme óxido, possibilitando a existência de formação preferencial deste óxido, inibindo a taxa de formação de óxido de alumínio, que possui uma relação Pilling-Bedworth inferior ao nióbio, fazendo com que uma menor quantidade de corrente seja observada.

Com respeito à morfologia e seção transversal das amostras, as seguintes conclusões são listadas:

- Após o processo de decapagem, a amostra apresentou pequenos buracos em sua superfície, resultado da remoção de partículas residuais;

- Formação de pites e buracos, os quais foram observados na superfície de todas as amostras anodizadas;

- Como esperado, o óxido cobriu a superfície metálica, porém não é possível afirmar se ocorreu a cobertura dos precipitados;

- Constatou-se que as espessuras do filme óxido das amostras anodizadas em um mesmo eletrólito são maiores quando não passam pelo processo de decapagem;

- Foi possível verificar que as amostras anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico obtiveram uma maior espessura em comparação com as anodizadas em 0,15 M de Oxalato de Niobila.

Os ângulos de contatos proporcionaram as seguintes conclusões:

- As amostras não anodizadas, foram as que obtiveram maior valor de ângulo, caracterizando as mesmas como hidrofóbicas;

- As amostras anodizadas em 0,3 M de Ácido Oxálico, apresentaram os menores valores de ângulos de contato, remetendo à um caráter mais hidrofílico quando comparado as amostras que foram anodizadas 0,15 M de Oxalato de Niobila.

- Considerando a hipótese da incorporação do nióbio, o filme de nióbio resultante seria mais denso e menos poroso, fazendo com que apresente comportamento hidrofóbico quando comparado com as amostras anodizadas em ácido oxálico.

Com os testes de impedância, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Durante o teste em solução de 0,2 M de K_2SO_4 , as amostras que passaram pelos processos de decapagem, tiveram

uma constante em baixa frequência mais pronunciada do que as sem decapagem, o que é atribuída aos processos de corrosão ocorridos no filme de óxido na superfície;

- Durante o teste em solução de 3,5% de NaCl, todas as amostras puras e anodizadas, sem e com processo de decapagem, apresentaram, após 96 horas, constantes em baixa frequência o que é associado aos processos de corrosão.

Futuramente pretende-se fazer a anodização do alumínio “puro” sem os elementos de liga a fim de verificar a influência dos mesmos quanto à resistência à corrosão. Além disso, analisar através de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) a fim de verificar a porosidade e relacionar com a maior e menor densidade de corrente observada nos dois eletrólitos bem como a análise no DRX (Difração de Raios-X) para verificar a incorporação de nióbio no óxido formado por anodização.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do governo brasileiro focada na formação de recursos humanos. Os autores também agradecem ao apoio financeiro de agências brasileiras: CNPq, CAPES e FAPERGS.

Referências

- Abreu, R. M., Júnior, J. B. A., Azevedo, P. F., Mansour, R. C., Machado, W. R., & Silva, M. H. P. (2017). Análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de resíduo de tiro. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, 34(3), 10-12.
- Albuquerque, A. R., Santos, I. M. G., & Sambrano, J. R. (2014). Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: Cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. *Química Nova*, 37(8), 1318-1323.
- Andreata, F., Terryn, H., & Wit, J. H. W. (2004). Corrosion behaviour of different tempers of AA7075 aluminium alloy. *Electrochimica Acta*, 49(17-18), p.2851-2862.
- Baron-Wiecheć, A., Burke, M. G., Hashimoto, T., Liu, H., Skeldon, P., Thompson, G. E., Habazaki, H., Ganem, J.-J., & Vickridge, I.C. (2013). Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid. *Electrochimica Acta*, 113, 302-312.
- Bianchin, A. C. V., Kunst, S. R., Mueller, L. T., Ferreira, J. Z., Morisso, F. P., Carone, C. L. P., & Oliveira, C. T. (2020). Influence of the Anodization Process on Zamak 5 Corrosion Resistance. *Materials Research*, 23, p. e20190601
- Boeing – Standard Verhaul Practices Manual. (1998), Chromic Acid Anodizing: SOP-20-43-01, 1-8.
- Cao, Z., Kong, G., Che, C., & Wang, Y. (2017). Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution. *Applied Surface Science*, 426, 67-76.
- Choudhary, R. K., Mishra, P., Kain, V., Singh, K., Kumar, S., & Chakravarty, J. K. (2015). Scratch behavior of aluminum anodized in oxalic acid: Effect of anodizing potential. *Surface and Coatings Technology*, 283, 135-147.
- Curioni, M., Miera, M. S., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Ferguson, J. (2008). Macroscopic and Local Filming Behavior of AA2024 T3 Aluminum Alloy during Anodizing in Sulfuric Acid Electrolyte. *Journal Of The Electrochemical Society*, 155(8), 387-395.
- Dunn, J. S. (1926). The High Temperature Oxidation of Metals. Proceedings Of The Royal Society A: *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 111(757), 203-209.
- Fratila-Apachitei, L. E., Terryn, H., Skeldon, P., Thompson, G. E., Duszczuk, J., & katgerman, L. (2004). Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layers. *Electrochimica Acta*, 49(7), 1127-1140.
- Guminski, R. D., Sheasby, P. G., & Lamb, H. J. (1968) Reaction Rates of Second-Phase Constituents in Aluminium During Etching, Brightening and Oxalic Acid Anodizing Processes. *Transactions Of The Imf*, 46(1), 44-48.
- Iewkitthayakorn, I., Janudom, S., Mahathaninwong, N., Karrila, S., & Wannasin, J. (2019). Anodizing parameters for superheated slurry cast 7075 aluminum alloys. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(6), 1200-1210.
- Kesong, T., Ye, J., & Iang, L. (2013). Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. *Progress In Materials Science*, Beijing, 58(4), 503-564.
- Kowalski, D., Kim, D., & Schmuki, P. (2013). TiO₂ nanotubes, nanochannels and mesosponge: Self-organized formation and applications. *Nano Today*, 8(3), 235-264.
- Kunst, S. R., Bianchin, A. C. V., Mueller, L. T., Santana, J. A., Volkmer, T. M., Morisso, F. D. P., Carone, C. L. P., Ferreira, J. Z., Mueller, I. L., & Oliveira, C. T. (2021). Model of anodized layers formation in Zn-Al (Zamak) aiming to corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology-JMR&T*, 12, 831-847.
- Luz, A. P., Ribeiro, S., & Pandolfelli, V. C. (2008). Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, L, 54,174-183.

- Ma, Y., Wen, W., Li, J., Li, Y., Zhang, Z., Feng, C., & Sun, R. (2016) Fabrication of Self-Ordered Alumina Films with Large Interpore Distance by Janus Anodization in Citric Acid. *Scientific Reports*, 6(1), 1-8.
- MA, Y., Zhou, X., Thompson, G. E., Curioni, M., Zhong, X., Koroleva, E., Skeldon, P., Thompson, P., & Fowles, M. (2011). Discontinuities in the porous anodic film formed on AA2099-T8 aluminium alloy. *Corrosion Science*, 53(12), 4141-4151.
- Mehrabian, M., Nayebi, B., Dietrich, D., Lampke, D., & Shokouhimehr, M. (2018). Characteristics of dynamically-formed surface oxide layers on molten zinc–aluminum alloys: A multimodality approach. *Thin Solid Films*, 667, 34-39.
- Miera, M. S., Curioni, M., Skeldon, P., & Thompson, G. E. (2010). Preferential anodic oxidation of second-phase constituents during anodising of AA2024-T3 and AA7075-T6 alloys. *Surface And Interface Analysis*, 42(4), 241-246.
- Papulovskiy, E., Kirik, S. D., Khabibulin D. F., Shubin, A. A., Bondareva, V. M., Samoilo, A. S., & Lapina, O. B. (2020). Condensation of ammonium niobium oxalate studied by NMR crystallography and X-ray powder diffraction. *Catalysis Today*, 354, 26-35.
- Pinheiro, J. S., Oliveira, C. T., Regio, G., Goi, N., & Ferreira, J. Z. (2021) Characterization of anodized and bare 7075-T6 aluminum alloy treated with Zr-based conversion coating. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 18, p. e2407.
- Reyna-Montoya, J. S., García-Rentería, M. A., Cruz-Hernández, V. L., Curiel-López, F. F., Dzib-Pérez, L. R., & Falcón-Franco, L. A. (2019). Effect of electromagnetic interaction on microstructure and corrosion resistance of 7075 aluminium alloy during modified indirect electric arc welding process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(3), 473-484.
- Shimizu, K., Thompson, G. E., & Wood, G. C. (1982). The generation of flaws in anodic barrier-type films on aluminium. *Electrochimica Acta*, 27(2), 245-250.
- Skrabec, Q. R. (2017). *Aluminum in America: A History*. North Carolina, Mcfarland & Company.
- Stella, K. (2011). *Electronic Dissipation Processes During Chemical Reactions on Surfaces*. Duisburgo-essen: Disserta Verlag. 256 p.
- Thompson, G. E. (1997). Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, Manchester, 297(1-2), 192-201.
- Young, L. (1961). *Anodic Oxide Films*: Academic Press. p.377.