



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/03.30.16.49-TDI

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E TERMO-ÓPTICA DO ALUMÍNIO ANODIZADO NEGRO

Marco Aurelio Horban

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Graziela da Silva Savonov, Carina Barros Mello e José Eduardo May, aprovada em 23 de setembro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/428JBR8>>

INPE
São José dos Campos
2020

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

CEP 12.227-010

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/7348

E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Membros:

Dra. Carina Barros Mello - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Alisson Dal Lago - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dr. Evandro Albiach Branco - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação - (CPG)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Cauê Silva Fróes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/03.30.16.49-TDI

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E TERMO-ÓPTICA DO ALUMÍNIO ANODIZADO NEGRO

Marco Aurelio Horban

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Graziela da Silva Savonov, Carina Barros Mello e José Eduardo May, aprovada em 23 de setembro de 2020.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34R/428JBR8>>

INPE
São José dos Campos
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Horban, Marco Aurelio.

H781c Caracterização eletroquímica e termo-óptica do alumínio anodizado negro / Marco Aurelio Horban. – São José dos Campos : INPE, 2020.

xxvi + 93 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21c/2020/03.30.16.49-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2020.

Orientadores : Drs. Graziela da Silva Savonov, Carina Barros Mello e José Eduardo May.

1. Anodização. 2. Alumínio. 3. Corrosão. 4. Propriedades termo-ópticas. I.Título.

CDU 544.6:546.62



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).



INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

[Secretaria]
[Departamento]

ATA DE REUNIÃO

DEFESA FINAL DE DISSERTAÇÃO DE Marco Aurelio horban

No dia 23 de setembro de 2020, às 09h, por videoconferência, o aluno mencionado acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O aluno foi **APROVADO** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Tecnologia Espaciais. O trabalho precisa da incorporação das correções sugeridas pela Banca Examinadora e revisão final pelos orientadores.

O título foi aprovado sem modificações.

O aluno tem 30 dias corridos para efetuar as correções.

Eu, Dra. Carina Barros Mello, como Presidente da Banca Examinadora, assino esta ATA em nome de todos os membros.

Membros da Banca

Dra. Carina Barros Mello – Presidente – INPE

Dra. Graziela da Silva Savonov – Orientadora – INPE

Dr. José Eduardo May – Orientador – INPE

Dr. Luiz Angelo Berni – Convidado – INPE

Dr. Emerson Sarmiento Gonçalves – Convidado – IAE/DCTA

De acordo:

Evaldo José Corat

Coordenador CMS/ETE

SIAPE: 664192



Documento assinado eletronicamente por **Evaldo José Corat, Pesquisador**, em 09/10/2020, às 14:38 (horário oficial de Brasília), com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **5962704** e o código CRC **9A5F1B40**.

Referência: Processo nº 01340.006893/2020-61

SEI nº 5962704

“Concentra-te na arte que aprendeste e ame-a.”

Marcus Aurelius Antoninus

Para pessoas que eu amo.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Aurelio, Eugênia e Juliana pelo amor e apoio incondicional.

Aos meus orientadores Dra. Carina Barros Mello, Dra. Graziela da Silva Savonov e Dr. José Eduardo May pelos ensinamentos.

Ao Dr. Luiz Angelo Berni e Dra. Neidenei Gomes Ferreira pela disponibilização dos equipamentos do GDF e LABEMAC, respectivamente.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fomento do presente trabalho.

Ao pessoal do grupo Gama: Gabi, Edson, Zé, Guilherme (Barba) e Felipe pela amizade verdadeira.

Aos amigos da pós-graduação: Fabrício, Laís, Samira, Bianca, Rebeca, Sardinha, Javier e Thalita pelo companheirismo.

Por fim, a Camila pelas coisas que mais importam.

RESUMO

A anodização de ligas de alumínio é amplamente utilizada pela indústria aeroespacial devido a suas características anticorrosivas. Além disso, o alumínio anodizado pode ser colorido a fim de prover ao material propriedades termo-ópticas específicas, tornando-o apto para a aplicação no controle térmico passivo de satélites. No entanto, a influência das variáveis de processo na formação da camada de óxido anódico ainda não é completamente compreendida. Dessa forma, este trabalho se propôs a estudar o efeito da concentração de H_2SO_4 no eletrólito e o tempo de anodização sobre a resistência à corrosão do alumínio anodizado não colorido. Adicionalmente, foi investigado o impacto da concentração do eletrólito nas propriedades termo-ópticas e químicas em amostras de alumínio anodizado negro. Para isso, amostras de alumínio de liga 2024, 6061 e 7075 foram anodizadas e caracterizadas fazendo uso de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por dispersão de energia, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Ademais, as amostras submetidas ao processo de coloração passaram por caracterizações adicionais utilizando perfilometria óptica e espectrofotometria. Foi observada uma tendência de aumento de espessura das camadas anódicas proporcional ao tempo de anodização. Paralelamente, as amostras anodizadas com menores concentrações de H_2SO_4 apresentaram melhores resultados de resistência à corrosão. A liga 7075 não apresentou coloração negra para nenhuma condição de eletrólito utilizada. Enquanto a liga 2024 apresentou melhoria das propriedades termo-ópticas ao se utilizar eletrólito com maiores concentrações de H_2SO_4 , a liga 6061 teve suas propriedades termo-ópticas beneficiadas com o uso de eletrólitos menos concentrados.

Palavras-chave: Anodização. Alumínio. Corrosão. Propriedades termo-ópticas.

ELECTROCHEMICAL AND THERMO-OPTICAL CHARACTERIZATION OF BLACK-ANODIZED ALUMINUM

ABSTRACT

The anodizing of aluminum alloys is widely utilized by the aerospace industry due to its anticorrosive characteristics. Besides, the anodized aluminum can be colored in order to provide specific thermo-optical properties to the material, making it suitable to application in the passive thermal control of satellites. However, the influence of variables in the process of anodic layer formation is not completely understood. Thus, this work proposed the study of the effect of H_2SO_4 concentration in the electrolyte and the anodizing time on the corrosion resistance of non-colored anodized aluminum. Additionally, the impact of electrolyte concentration on thermo-optical and chemical properties of black anodized aluminum samples was investigated. For this purpose, 2024, 6061 and 7075 aluminum alloys samples were anodized and characterized by scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Furthermore, samples subjected to the coloring process went through additional characterizations with optical profilometry and spectrophotometry. A tendency of rise in anodic layer thickness proportional to anodizing time was observed. In parallel, samples anodized with lower H_2SO_4 concentration presented better results for corrosion resistance. The 7075 alloy did not achieve a black coloring with any electrolyte condition utilized. While the 2024 alloy presented an improvement in its thermo-optical properties when electrolytes with higher H_2SO_4 concentration were used, the 6061 alloy had their thermo-optical properties favored by the use of less concentrated electrolytes.

Keywords: Anodizing. Aluminum. Corrosion. Thermo-optical properties.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Representação do processo de anodização.....	6
Figura 2.2 – Representação morfológica do OAA.	7
Figura 2.3 – Representação morfológica do OAA poroso.	7
Figura 2.4 – Transporte de íons através da camada do tipo barreira e porosa..	9
Figura 2.5 – Etapas de crescimento da camada do tipo porosa	10
Figura 2.6 – Transporte de íons através da camada do tipo barreira e porosa	11
Figura 2.7 – Mudanças na espessura de OAA poroso durante anodização	12
Figura 2.8 – Circuitos equivalentes utilizados para representar OAA	15
Figura 2.9 – Propriedades termo-ópticas de superfícies	17
Figura 2.10 – Princípio óptico do OSR.	18
Figura 2.11 – Princípio de funcionamento do MLI.	19
Figura 2.12 – Dissipação térmica de componentes eletrônicos.....	20
Figura 3.1 – Interação da luz com superfície rugosa.....	24
Figura 3.2 – Medida de rugosidade média.	25
Figura 3.3 – Gráfico de polarização.	26
Figura 3.4 – Extrapolação de Tafel	27
Figura 3.5 – Gráfico de Nyquist.....	28
Figura 3.6 – Gráfico de Nyquist característico para OAA poroso.....	29
Figura 3.7 – Tipos de interação entre luz e matéria.	30
Figura 3.8 – Medida de refletância.	31
Figura 4.1 – Fluxograma de etapas do trabalho.	32
Figura 4.2 – Etapas do processo de anodização.....	33
Figura 4.3 – Microscópio eletrônico de varredura modelo Mira3.	35
Figura 4.4 – Perfilômetro óptico modelo Wyko NT1100.	36
Figura 4.5 – Célula eletroquímica e porta amostra.	37
Figura 4.6 – Sistema espectrofotômetro.....	38
Figura 4.7 – Refletômetro portátil modelo SOC 410.	39
Figura 4.8 – Emissômetro portátil modelo ET 100.....	39
Figura 4.9 – Área de varredura da amostra.....	40

Figura 4.10 – Sistema de aquisição de mapa de absorvância.	41
Figura 5.1 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 2024.	42
Figura 5.2 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 2024. ..	43
Figura 5.3 – Micrografias da superfície das amostras de liga 2024.	44
Figura 5.4 – Incidência de trincas nas amostras de liga 2024.	45
Figura 5.5 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 6061.	46
Figura 5.6 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 6061. ..	47
Figura 5.7 – Micrografias da superfície das amostras de liga 6061.	48
Figura 5.8 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 7075.	49
Figura 5.9 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 7075. ..	50
Figura 5.10 – Delaminação pelo acúmulo de zinco na interface óxido/metal. ...	51
Figura 5.11 – Micrografias da superfície das amostras de liga 7075.	52
Figura 5.12 – Micrografias da seção transversal das amostras coloridas.	53
Figura 5.13 – Distribuição do valor de espessura das amostras coloridas.	54
Figura 5.14 – Micrografias da superfície das amostras coloridas.	55
Figura 5.15 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 2024.	56
Figura 5.16 – Falhas nas camadas anódicas das amostras de liga 2024.	57
Figura 5.17 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 2024.	57
Figura 5.18 – Variação dos valores de R_p das amostras de liga 2024.	58
Figura 5.19 – Amostras de liga 2024 com um e dois semicírculos e seus respectivos circuitos equivalentes representativos.	59
Figura 5.20 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 6061.	60
Figura 5.21 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 6061.	60
Figura 5.22 – Variação dos valores de R_p das amostras de liga 6061.	61
Figura 5.23 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 7075.	62
Figura 5.24 – Trincas em amostras de liga 7075.	63
Figura 5.25 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 7075.	63
Figura 5.26 – Variação dos valores de R_p das amostras de liga 7075.	64
Figura 5.27 – Gráficos de PPD para as amostras coloridas.	64
Figura 5.28 – Distribuição dos valores de i_o para as amostras coloridas.	65
Figura 5.29 – Gráficos de Nyquist das amostras coloridas.	66
Figura 5.30 – Variação dos valores de R_p das amostras coloridas.	67

Figura 5.31 – Trincas nas amostras de liga 7075 coloridas.....	68
Figura 5.32 – Descolamento de camada em amostra de liga 7075 anodizada colorida.	69
Figura 5.33 – Poros das amostras não coloridas e coloridas.	70
Figura 5.34 – Amostras coloridas.....	71
Figura 5.35 – EDS de amostra com e sem coloração negra.	72
Figura 5.36 – Espectros de absorvância solar obtidos com sistema espectrofotômetro.	73
Figura 5.37 – Espectros de absorvância solar obtidos com refletômetro portátil SOC410.	74
Figura 5.38 – Distribuição do valor de absorvância solar total em função da concentração de H ₂ SO ₄ utilizado.	76
Figura 5.39 – MEV da superfície das amostras negras.....	78
Figura 5.40 – Morfologia das superfícies das amostras negras.....	78
Figura 5.41 – Distribuição dos valores de Ra das amostras negras.	79
Figura 5.42 – Espectros de emitância obtidos com o emissômetro portátil ET100.....	79
Figura 5.43 – Distribuição dos valores de emitância normal total.....	80
Figura 5.44 – Mapas de absorvância.	81

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Principais elementos de liga.	5
Tabela 4.1 – Composição química das ligas de alumínio	33
Tabela 5.1 – Absortância solar total das amostras negras.	75
Tabela 5.2 – Valores de emitância normal.	80
Tabela 5.3 – Valor médio e desvio padrão da absortância dos mapas.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

OAA	Óxido anódico de alumínio
OSR	<i>Optical Solar Reflector</i> , Refletor Solar Óptico
MLI	<i>Multi-Layer Insulation</i> , Isolamento Multicamada
LDEF	<i>Long Duration Exposure Facility</i> , Instalação de Exposição de Longa Duração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PO	Perfilometria Óptica
EDS	<i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> , Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
ES	Elétrons Secundários
ER	Elétrons Retroespalhados
PPD	Polarização Potenciodinâmica
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FEG	<i>Field Emission Gun</i> , Canhão de Emissão de Campo
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
OCP	<i>Open-Circuit Potential</i> , Potencial de Circuito Aberto
DIDEA	Divisão de Eletrônica Aeroespacial
COLIT	Laboratório de Integração e Testes
GDF	Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos
ECSS	<i>European Cooperation For Space Standardization</i> , Cooperação Europeia Para Padronização Espacial

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
E	Potencial
PBR	Razão de Pilling-Bedworth
V_{ox}	Volume de oxido formado durante a anodização
V_m	Volume de metal consumido durante a anodização
K_v	Fator de expansão de volume
h_{oo}	Espessura do óxido anódico
h_{Al}	Espessura de alumínio consumido
α_s	Absortância solar
ε	Emitância
Ra	Rugosidade média
E_0	Potencial de circuito aberto
j_a	Densidade de corrente anódica
j_c	Densidade de corrente catódica
η	Sobretensão
j_0	Densidade de corrente de corrosão
j	Densidade de corrente
T	Temperatura
z	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
R	Constante universal dos gases
α_a	Coeficientes de transferência de carga anódica
α_c	Coeficientes de transferência de carga catódica
R_Ω	Resistência do eletrólito
R_p	Resistência à polarização
τ	Transmitância
ρ	Refletância
α	Absortância
ε_n	Emitância Normal

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Alumínio e suas ligas	4
2.2 Anodização do alumínio.....	5
2.3 Características anticorrosivas do óxido anódico de alumínio	13
2.4 Controle térmico de satélites.....	16
2.5 Alumínio anodizado negro no controle térmico passivo	20
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	23
3.1 Caracterizações morfológicas	23
3.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	23
3.1.2 Perfilometria óptica (PO).....	24
3.2 Caracterizações eletroquímicas	25
3.2.1 Polarização potenciodinâmica (PPD).....	25
3.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	27
3.3 Caracterizações termo-ópticas	29
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 Processo de anodização.....	32
4.2 Caracterizações morfológicas.....	35
4.3 Caracterizações eletroquímicas	36
4.4 Caracterizações termo-ópticas	37
5 Resultados e Discussões	42
5.1 Características morfológicas.....	42
5.2 Propriedades anticorrosivas	55
5.3 Propriedades termo-ópticas	71
6 CONCLUSÕES	82
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
8 TRABALHOS APRESENTADOS.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1 INTRODUÇÃO

Ligas de alumínio são amplamente utilizadas em todos os setores da indústria devido à sua baixa massa específica e propriedades mecânicas próprias para diversas aplicações. Além disso, muitas técnicas de tratamento de superfície podem ser utilizadas visando a melhoria da resistência à corrosão e desgaste do material. Um dos tratamentos de superfície mais utilizados para o alumínio é a anodização. Essa técnica visa a conversão da superfície do metal por meio de métodos eletroquímicos em uma camada de óxido protetivo (SHORT; BRYANT, 1975). O alumínio anodizado é frequentemente utilizado pela indústria espacial para mitigar os efeitos do oxigênio atômico presente em situação de baixa órbita terrestre e para evitar a deterioração por corrosão de equipamentos durante o período de montagem de satélites. Além disso, a anodização do alumínio tem importante papel no controle térmico de satélites, sendo utilizada para aumentar a aderência de tintas técnicas a superfícies ou até mesmo substituí-las. A camada anódica produzida em meios ácidos pode ser colorida, provendo propriedades termo-ópticas interessantes ao material (GOUEFFON et al., 2010).

Devido ao vácuo do espaço, a troca de calor em satélites é limitada à condução e radiação. Por esse motivo, superfícies negras com altos valores de emitância e absorptância são utilizadas para dissipar o excesso de calor gerado por componentes eletrônicos. Isso diminui a necessidade de mecanismos de transferência de calor que demandam o uso de energia elétrica e apresentam um alto nível de complexidade. Esses mecanismos necessariamente implicam em um maior risco de falha e em um satélite maior e mais pesado. Por esse motivo seu uso deve ser minimizado (HENDAOUÏ et al., 2013). O alumínio anodizado pode ser colorido com corantes metálicos a fim de obter uma superfície negra com propriedades termo-ópticas adequadas para a aplicação espacial (SHARMA et al., 1997). Além disso, alumínio anódico negro pode também proteger equipamentos ópticos contra feixes de luz dispersos (GOUEFFON et al., 2009).

Entretanto, apesar da anodização ser amplamente utilizada, os mecanismos de formação da camada anódica ainda não são bem estabelecidos. Além disso, o grande número de variáveis de processo tem alto efeito nas características da camada anódica produzida. Existe, dessa forma, a necessidade de determinar condições ideais para garantir a qualidade da camada. Normas técnicas estipulam propriedades termo-ópticas, químicas e mecânicas necessárias para garantir o bom desempenho do material em aplicações espaciais (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 2008). As normas também trazem indicações de condições de processo para a produção de revestimentos anódicos. Apesar de proverem faixas de parâmetros para as variáveis do processo de anodização, as normas frequentemente não levam em consideração diversas particularidades das ligas de alumínio. Elementos ligantes influenciam tanto positivamente quanto negativamente o processo de anodização, interagindo diferentemente com as variáveis de processo. Por esse motivo, o entendimento da relação dos elementos ligantes presentes no alumínio com as diversas variáveis de processo de anodização é de grande interesse.

O presente trabalho se propôs a estudar o efeito da concentração de ácido sulfúrico e do tempo de anodização no tratamento anódico de amostras não coloridas de liga 2024, 6061 e 7075. Adicionalmente, visou a investigação da influência da concentração de ácido sulfúrico na produção de alumínio anodizado negro nessas mesmas ligas.

Para tanto, foram realizados ensaios eletroquímicos a fim de avaliar a resistência à corrosão das amostras coloridas e não coloridas. Também foi realizada a caracterização das propriedades termo-ópticas das amostras coloridas.

O Capítulo 2 traz conceitos importantes do uso de alumínio anodizado na indústria espacial. O Capítulo 3 visa explicar o princípio de operação das técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho. No Capítulo 4 podem ser encontradas as informações sobre os parâmetros utilizados no processo de anodização e eletrocoloração das amostras, assim como os procedimentos

adotados para a realização das caracterizações. O Capítulo 5 aborda os resultados obtidos, apresentando também a discussão dos mesmos com base na literatura. Por fim, o Capítulo 6 traz as principais conclusões levantadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio e suas ligas

Apesar de ser o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, a exploração do alumínio (Al) é relativamente recente. Raramente Al é encontrado na natureza na forma metálica, porém o óxido de alumínio pode ser encontrado em mais de 270 minerais. O principal minério comercial de alumínio é a bauxita, composto majoritariamente do óxido hidratado de alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e de ferro (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A primeira forma de produzir alumínio metálico foi descoberta em 1825 pelo químico dinamarquês Hans Oersted através da redução do cloreto de alumínio (AlCl_3). No entanto, apenas em 1886 uma técnica comercialmente viável para a produção de alumínio foi desenvolvida e patenteada. Charles Martin Hall e Paul Héroult descobriram ser possível a produção de alumínio por meios eletroquímicos. Nomeado de processo Hall-Héroult, a técnica ainda compreende a base de toda produção industrial de alumínio atualmente (SINGH; SINGH; SINGH, 2018).

Alumínio pode ser combinado com diversos elementos como cobre, zinco, silício, ferro, etc. a fim de formar ligas com diversas propriedades mecânicas. A nomenclatura mais aceita para as ligas de alumínio foi estabelecida pela *Aluminum Association Inc.* e é composta de um sistema de quatro dígitos que traz informações sobre a composição da liga. O primeiro dígito se refere ao elemento de liga principal na composição seguindo a relação descrita na Tabela 2.1. O segundo dígito indica uma modificação da liga específica. Por exemplo: se o segundo dígito for 0 a liga não passou por modificações, se for 1 indica que passou pela primeira modificação catalogada, se 2 passou pela segunda modificação e assim por diante. Por fim, o terceiro e quarto dígitos são números arbitrários usados para indicar uma liga específica da série (THE ALUMINIUM ASSOCIATION, 2015).

Tabela 2.1 – Principais elementos de liga.

Série	Principal elemento de liga
1XXX	Alumínio puro comercial (>99% de pureza)
2XXX	Cobre
3XXX	Manganês
4XXX	Silício
5XXX	Magnésio
6XXX	Magnésio e silício
7XXX	Zinco
8XXX	Outros Elementos

Fonte: The Aluminum Association (2015).

As ligas mais empregadas na indústria aeroespacial são as de classe 2000, 6000 e 7000 (TROEGER; STARKE, 2000). De modo geral, a série 2000 apresenta alto grau de formabilidade, apesar de apresentar menor dureza que a série 6000 (BURGER et al., 1995). Já a série 7000 apresenta a maior resistência mecânica entre as classes de liga de alumínio, no entanto têm uma baixa resistência à corrosão (DURSUN; SOUTIS, 2014).

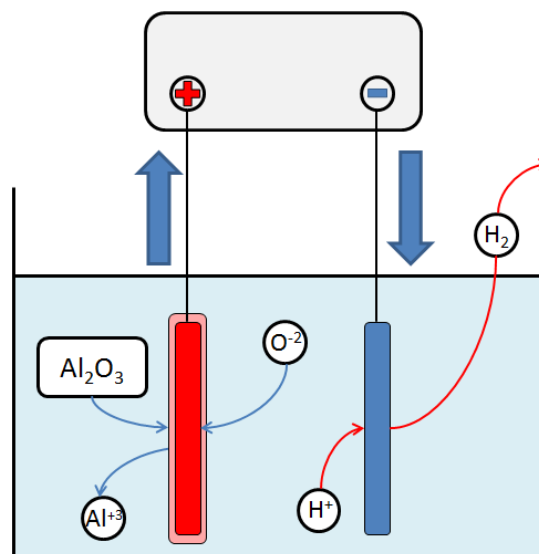
Ligas de alumínio apresentam no geral um terço da densidade e elasticidade do aço, são ótimos condutores elétricos e térmicos, apresentam baixa temperatura de fundição, alta resistência à corrosão e boa neutralidade magnética. Além disso, diversas técnicas de tratamentos de superfície foram desenvolvidas para o metal. Por esses motivos o alumínio apresenta grande versatilidade, estando presente em uma enorme quantidade de setores da indústria (DURSUN; SOUTIS, 2014).

2.2 Anodização do alumínio

A anodização é um processo eletroquímico que visa à conversão da superfície de um determinado metal em uma camada de óxido, modificando diversas propriedades do material. Apesar de ter sido descoberto em 1857 por H. Buff que o alumínio pode ter a espessura de seu óxido nativo aumentada por meios eletroquímicos (BUFF, 1857), apenas em 1923 a técnica começou a

ser explorada comercialmente a fim de aumentar a resistência à corrosão e abrasão desse metal (BENGOUGH; STUART, 1924). O processo de anodização consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma célula eletrolítica, empregando como ânodo o metal a ser tratado. Isso causa a eletrólise da água com posterior atração pelo ânodo dos íons de oxigênio formados. Com isso ocorre a oxidação controlada da superfície do metal, criando a camada de óxido protetora (GRUBBS, 2000). Esse processo é regido pela lei de Faraday da eletrólise que determina que a massa sendo depositada em um eletrodo é proporcional à carga elétrica transportada pelo eletrólito (LEE; PARK, 2014). A Figura 2.1 representa o do processo de anodização.

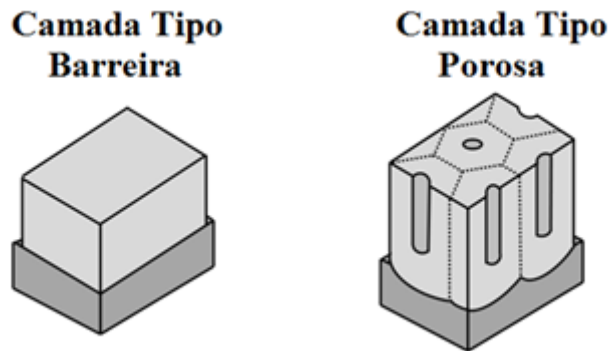
Figura 2.1 – Representação do processo de anodização.



Fonte: Produção do autor.

A natureza do eletrólito utilizado durante a anodização do alumínio influencia no tipo de camada de óxido obtido. Ao ser anodizado em eletrólitos próximos ao pH neutro (pH 5 – 7), ocorre a formação de uma camada de óxido compacta não porosa, referida usualmente como óxido anódico de alumínio (OAA) do tipo barreira (LEE; PARK, 2014). Em contrapartida, uma camada tida como OAA do tipo poroso é formada ao ser empregado um meio ácido (DIMOGERONTAKIS; KOMPOTIATIS; KAPLANOGLU, 1998). A Figura 2.2 representa ambas os tipos de camada anódica.

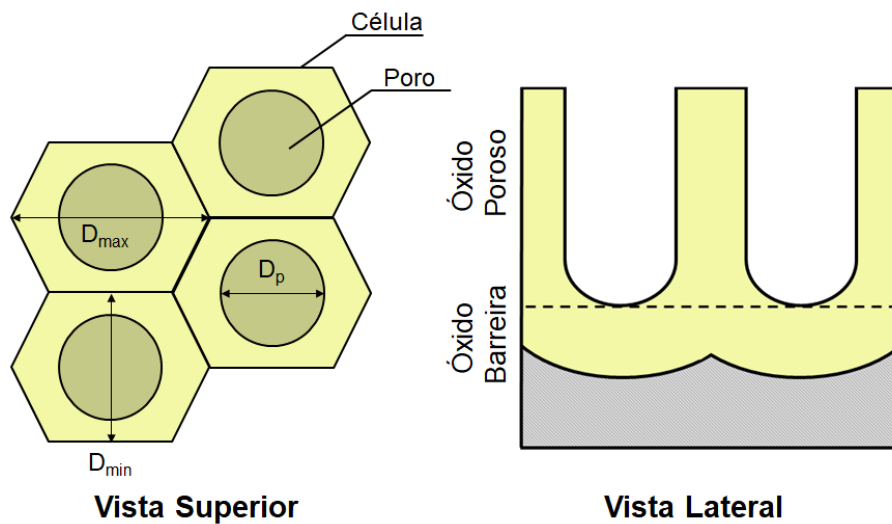
Figura 2.2 – Representação morfológica do OAA.



Fonte: Adaptado de Lee; Park (2014).

A camada do tipo porosa é composta morfológicamente por células hexagonais combinadas. A região transversal de óxido amorfo que se estende do fundo dos poros até o substrato é chamada de óxido barreira, enquanto a região em que há a presença de poros é chamado de óxido poroso (LEE; PARK, 2014). A Figura 2.3 abaixo representa a morfologia do óxido anódico poroso de alumínio.

Figura 2.3 – Representação morfológica do OAA poroso.



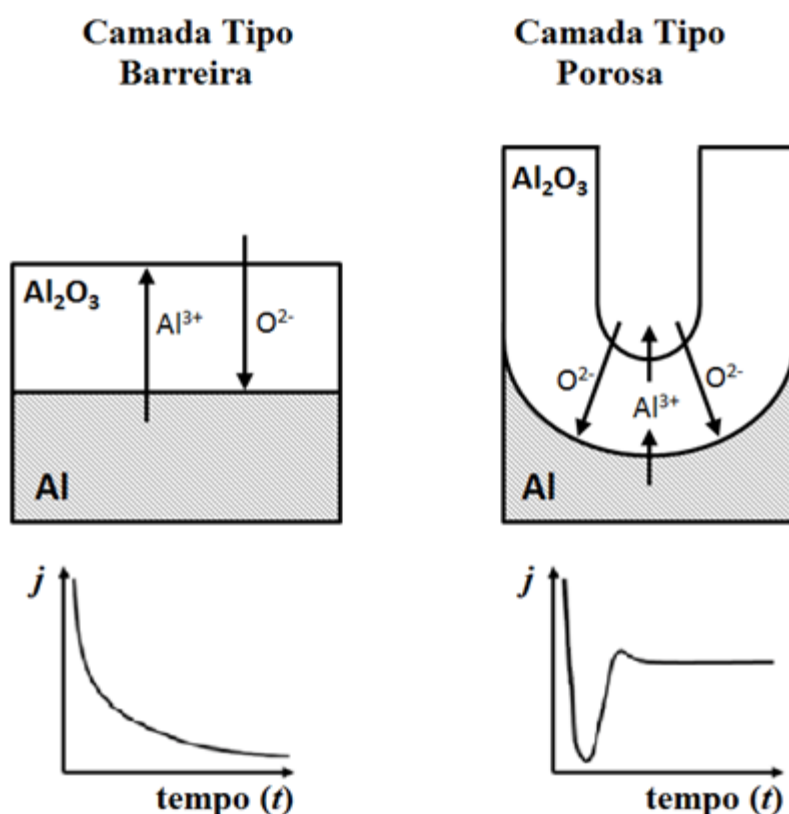
Fonte: Adaptado de Lee; Park (2014).

A diferenciação morfológica entre as classes de camadas anódicas ocorre pela solubilidade do óxido de alumínio no eletrólito utilizado. Soluções contendo ácido sulfúrico, crômico, fosfórico, entre outros, causam a dissolução espaçada e ordenada durante o processo de anodização, o que acarreta a formação da camada porosa sobre a camada barreira (THOMPSON; WOOD, 1981). Já em meios contendo boratos, fosfatos, tungstatos, entre outros, não ocorre a dissolução da camada por eletrólitos utilizando estas soluções e, por consequência, não há formação de poros (THOMPSON, 1997). De modo geral, o crescimento da camada anódica é proporcional à quantidade de cátions Al^{3+} partindo do substrato metálico e ânions O^{2-}/OH^{-} vindos do eletrólito que são transportados através da camada barreira (SKELDON et al., 1989). Para anodização potenciostática, ou seja, utilizando uma diferença de potencial constante, ocorre o crescimento da camada do tipo barreira até atingir um valor em que se torna impossível o transporte de íons no determinado potencial aplicado. Como para a camada do tipo porosa ocorre a dissolução constante do óxido pelo eletrólito, essa espessura limite da camada barreira nunca é atingida, ocorrendo dessa forma um crescimento da camada em direção do substrato metálico proporcional ao tempo de anodização empregado. Dessa forma, enquanto a camada do tipo barreira apresenta espessura proporcional à tensão aplicada, a camada do tipo porosa apresenta a espessura da região de óxido barreira proporcional a tensão e do óxido poroso independente da tensão (DIGGLE; DOWNIE; GOULDING, 1969).

A solubilidade do óxido nos eletrólitos também acarreta em diferenças em relação a cinética de crescimento entre os dois tipos de OAA. Diferente da camada do tipo barreira, no qual o crescimento da camada ocorre tanto na interface metal/óxido quanto na interface óxido/eletrólito, o crescimento da camada do tipo poroso se dá majoritariamente na interface metal/óxido (LEE; PARK, 2014). Isso ocorre devido os íons Al^{3+} provenientes do substrato metálico serem lançados ao eletrólito através da dissolução do óxido no fundo dos poros ou pela ejeção direta pela ação do campo elétrico, não havendo contribuição do transporte de Al^{3+} pelo óxido na formação da camada na interface óxido/eletrólito (CHERKI; SIEJKA, 1973). Esses fenômenos também

resultam em curvas de densidade de corrente pelo tempo distintas para cada tipo de OAA. Enquanto para o óxido do tipo barreira há a tendência de diminuição da corrente até atingir um valor de zero, há a tendência da curva do OAA do tipo poroso entrar em um estado estacionário. Lembrando que devido ao processo ser regido pela lei de Faraday da eletrólise, as curvas de densidade de corrente pelo tempo também podem ser utilizadas para analisar a taxa de formação do óxido. A Figura 2.4 representa o transporte de íons através do óxido na camada do tipo barreira e do tipo porosa e as curvas de formação característica para cada tipo de OAA.

Figura 2.4 – Transporte de íons através da camada do tipo barreira e porosa.

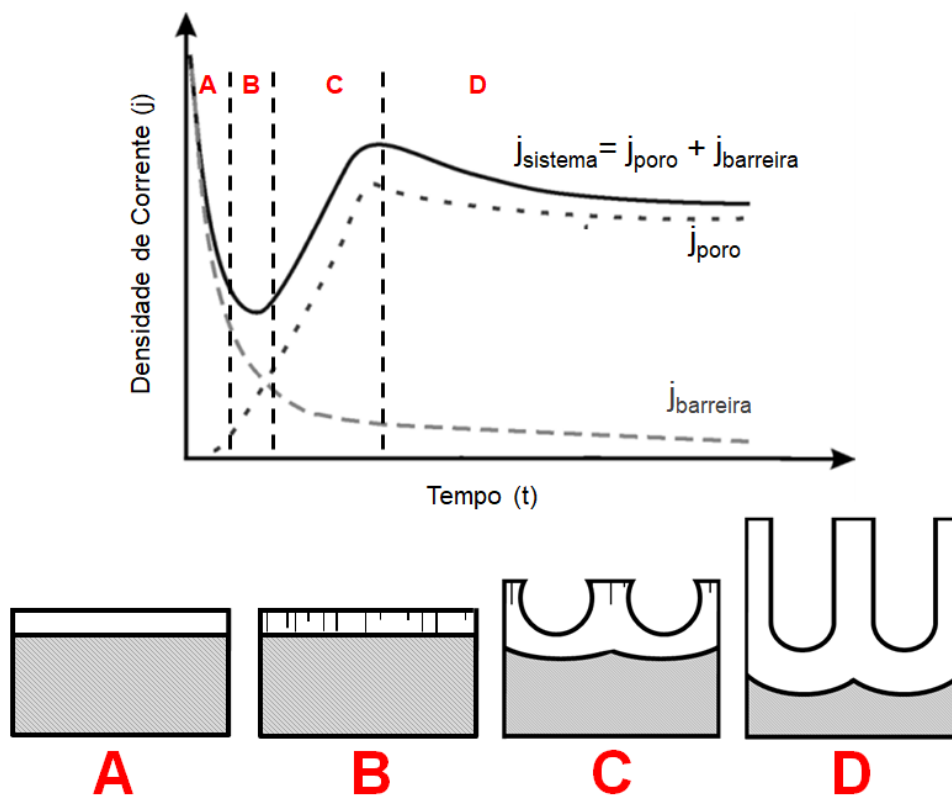


Fonte: Adaptado de Lee; Park (2014).

A curva de formação do OAA poroso é na realidade a sobreposição das curvas de formação da região de óxido barreira e poroso e pode ser utilizada para analisar as etapas de formação da camada porosa, como pode ser visto na Figura 2.5. Em um primeiro momento (etapa A), a corrente tende a

decrecer acompanhando a curva de formação do óxido barreira. Em um segundo momento (etapa B), a corrente volta a subir devido a presença de falhas no óxido que agem como caminhos prioritários para a passagem de corrente. Na etapa C, algumas dessas falhas dão origem aos poros. Há um acréscimo substancial na corrente devido ao alargamento da base desses poros pela dissolução ácida. No último estágio (etapa D), ocorre primeiramente uma queda na corrente por causa de poros que deixam de crescer devido a competição com os demais poros. Após, o sistema tende a entrar em um estado estacionário onde a corrente e, por consequência, a taxa de crescimento do óxido são limitados pela dissolução do fundo dos poros pelo eletrólito (CHOI, 2004).

Figura 2.5 – Etapas de crescimento da camada do tipo porosa.

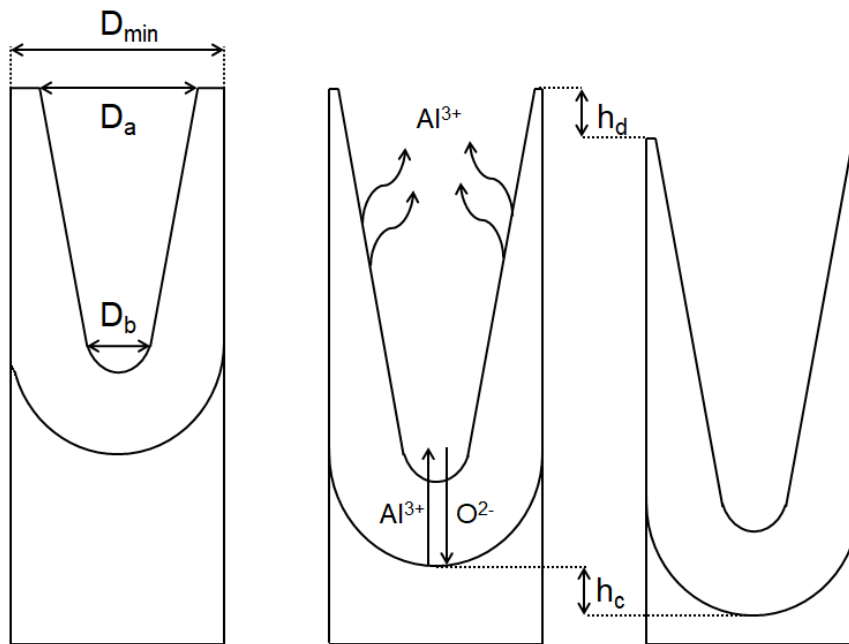


Fonte: Adaptado de Choi (2004).

O estado estacionário na curva de crescimento do OAA poroso leva a entender que a espessura da camada tende a aumentar proporcionalmente ao tempo de anodização. No entanto, existem fenômenos que limitam a espessura

máxima da camada. A morfologia interna dos poros é levemente cônica, com um diâmetro de base do poro (D_b) menor que o diâmetro de abertura de poro (D_a). Tendo em vista que ocorre paralelamente ao processo eletroquímico de crescimento a dissolução da parede dos poros, existe a tendência que D_a aumente até atingir um valor próximo do diâmetro mínimo da célula (D_{min}). A partir desse ponto, a dissolução do óxido pelo eletrólito ácido acarreta em uma diminuição da espessura, a despeito do crescimento em direção ao substrato metálico (PATERMARAKIS, 1998). A Figura 2.6 ilustra este mecanismo.

Figura 2.6 – Transporte de íons através da camada do tipo barreira e porosa.

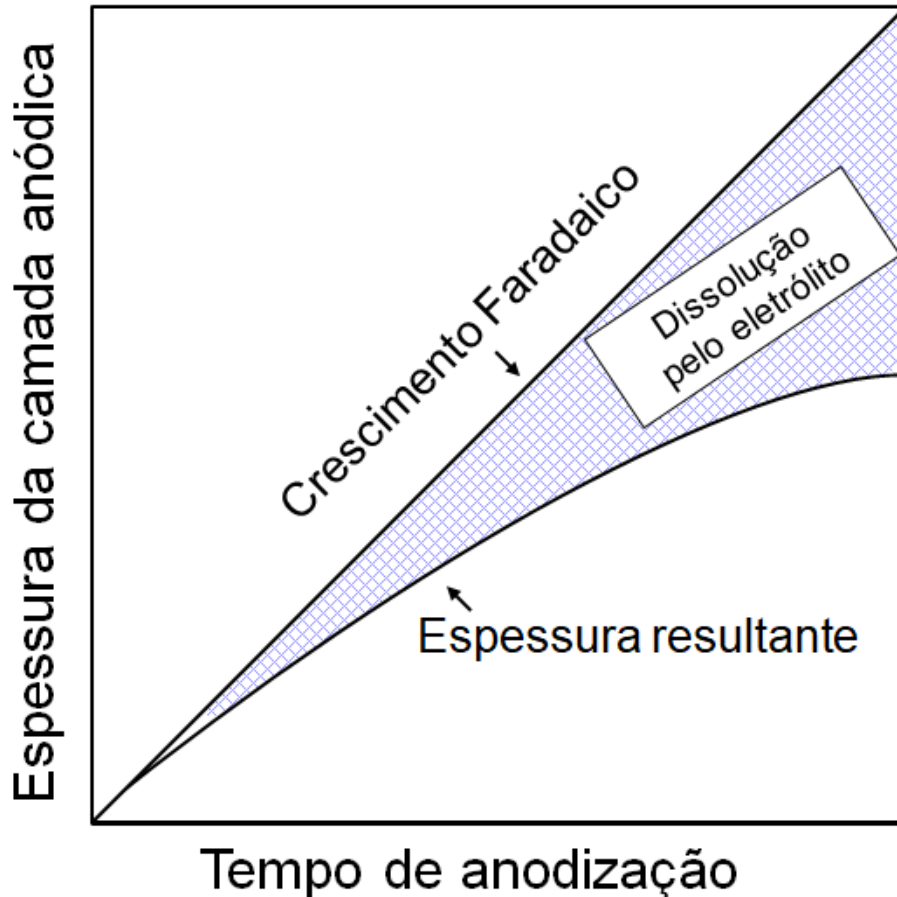


Fonte: Adaptado de Patermarakis (1998).

Dessa forma, pode-se dizer que o processo de crescimento do OAA poroso ocorre através da competição entre as reações termicamente assistidas de dissolução e de crescimento eletroquímico do óxido, com o sistema tendendo a atingir um estado estacionário em que a taxa de dissolução e de formação do óxido se igualem e a espessura se mantenha relativamente constante a despeito do crescimento em direção do substrato. A Figura 2.7 representa a diferença de espessura ocasionada pela dissolução do óxido entre um processo puramente faradaico e em um processo empírico. Diversas variáveis de processos influenciam na taxa de dissolução do óxido e,

consequentemente, a espessura máxima possível. Entre ele se destacam: composição do eletrólito, liga do substrato (TAJIMA, 1970), temperatura e densidade de corrente (PATERMARAKIS; PAVLIDOU, 1994).

Figura 2.7 – Mudanças na espessura de OAA poroso durante anodização.



Fonte: Adaptado de Gazapo; Gea (1994).

Apesar do óxido anódico poroso de alumínio ser amplamente utilizado pela indústria, não existe um consenso sobre o mecanismo de formação da camada porosa. É bem aceito que o crescimento da camada se deve pelo transporte de íons O^{2-} (em direção do substrato) e Al^{3+} (em direção ao eletrólito), no entanto, a natureza da formação dos poros ainda não foi determinada. Autores desenvolveram modelos propondo que a formação dos poros ocorre pela dissolução química do óxido gerado pelo aumento de temperatura (HUNTER; FOWLE, 1954), pela dissolução acelerada pelo campo elétrico e assistida termicamente (HOAR, 1959), pela dissolução assistida pelo enfraquecimento

das ligações iônicas da alumina causada pela ação de campo (O'SULLIVAN; WOOD, 1970), pela ejeção de íons de Al^{+3} pelo campo (SIEJKA, 1977) e pelo fluxo mássico resultante do estresse causado pelo crescimento do óxido (SATO, 1971).

O alumínio anodizado, principalmente quando produzido em eletrólitos ácidos, é amplamente utilizado por diversos setores da indústria a fim de melhorar as propriedades químicas e físicas do material (KONNO; UTAKA; FURUICHI, 1996), aumentar a adesão de tintas e filmes (STEVENSON, 1994) e prover coloração para fins técnicos ou decorativos (GIRGINOV; KANAZIRSKI; DIMITROV, 2012).

2.3 Características anticorrosivas do óxido anódico de alumínio

O alumínio apresenta naturalmente uma alta resistência à corrosão. No entanto, ambientes marítimos e industriais, onde existe a presença de íons de sulfatos e cloretos, são extremamente agressivas ao material. Diversas técnicas, como tratamentos térmicos e recobrimentos, visam à proteção do metal contra a corrosão localizada. Dentre estas técnicas, a anodização se destaca por apresentar grande durabilidade e adesão ao substrato.

Apesar de uma maior espessura ser benéfica, a principal característica que a camada anticorrosiva de óxido anódico de alumínio deve apresentar é a alta integridade estrutural caracterizada principalmente pela ausência de trincas e falhas no filme. Durante a formação da camada de OAA poroso, o óxido pode estar sujeito à tensão de compressão ou de tração. A natureza da tensão exercida sobre o óxido está relacionada com o acréscimo ou perda de volume causada pelo processo de anodização. Essa variação volumétrica pode ser expressa através da razão de Pilling-Bedworth (PBR), expressa pela Equação 2.1 (LEE; PARK, 2014). PBR é adotado como base para determinar o grau de proteção de camadas de óxido passiva de diversos metais em relação à qualidade do isolamento do substrato metálico.

$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_m} \quad (2.1)$$

Onde V_{ox} é o volume de óxido originado e V_m é o volume de metal consumido durante o processo de oxidação. $PBR > 2$ indica um aumento significativo no volume na superfície do material, originando estresse compressivo no interior do filme que leva à quebra do óxido. No entanto, $PBR < 1$ sinaliza um decréscimo no volume superficial, resultando em tração no filme que pode resultar no aparecimento de trincas. De modo geral, é tido que para existir um alto nível de integridade do filme deve existir uma situação em que $1 < PBR < 2$. Camadas de OAA do tipo barreira apresentam em média um PBR de aproximadamente 1,70, enquanto do tipo poroso apresentam entre 1,02 e 1,58 (LEE; PARK, 2014). PBR também explica a natural resistência à corrosão do alumínio comparado com outros metais como o ferro ($PBR > 2$) (MACDONALD; KURSTEN; ENGELHARDT, 2013).

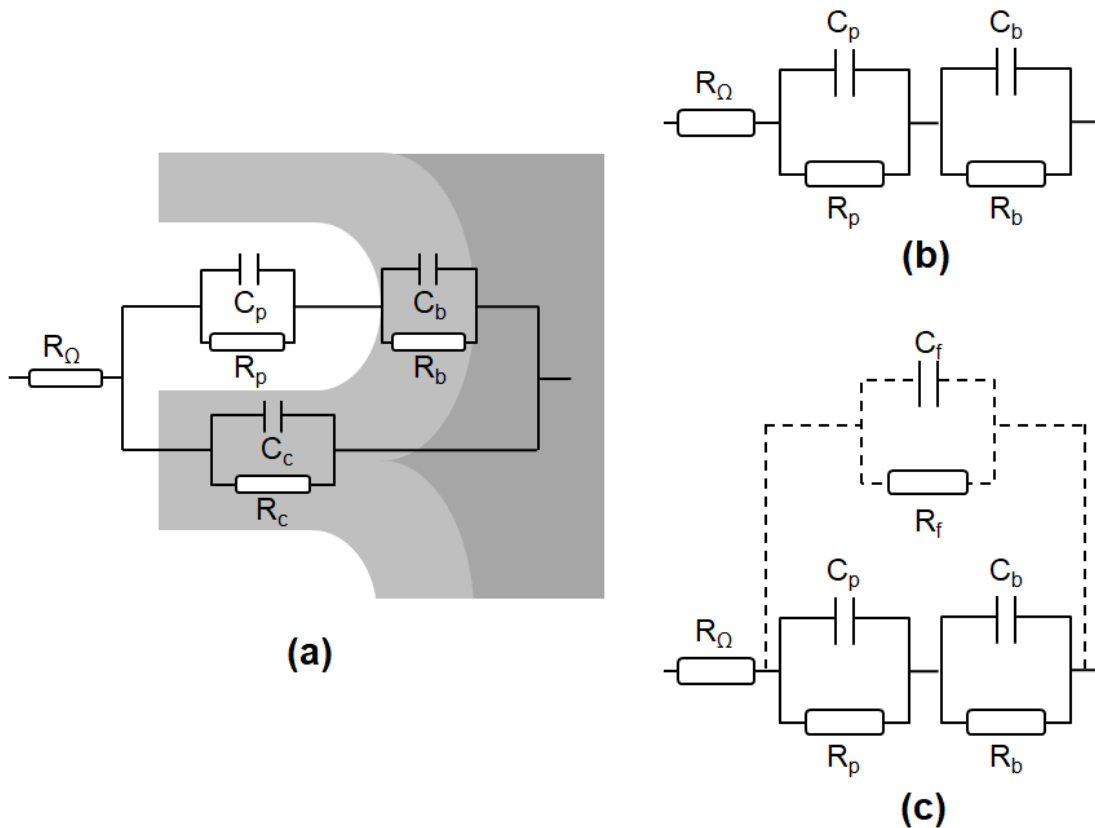
No entanto, existe certa dificuldade em estimar os volumes de óxido gerados e de metal consumido para o cálculo de PBR para o OAA. Dessa forma, a razão de crescimento da camada pode ser calculada de maneira mais simples por meio do fator da expansão de volume (k_v). O fator de expansão de volume é a razão entre a espessura do óxido anódico (h_{OAA}) e espessura de alumínio consumido (h_{Al}), como pode ser visto na Equação 2.2.

$$k_v = \frac{h_{OAA}}{h_{Al}} \quad (2.2)$$

Valores de fator de expansão de volume variando entre 0,86 e 1,90 foram obtidos através de anodização sulfúrica do alumínio utilizando diversos parâmetros de operação (VRUBLEVSKY et al., 2004) (ARURAUULT; ARURAUULT, 2016) (JESSENSKY; MÜLLER; GÖSELE, 2012) (ABD-ELNAIEM; MEBED; ABDEL-RAHIM, 2013). Essa alta faixa de k_v demonstra uma grande relação entre o crescimento da camada anódica, e conseqüentemente da resistência à corrosão, e as variáveis do processo de anodização. Também foi determinado que valores médios de fator de expansão volumétrica (por volta de 1,4) obtêm melhores ordenamentos dos poros (LI et al., 2012).

O OAA pode ser representado na forma de um circuito equivalente conforme representado na Figura 2.8 (a), com R_{Ω} sendo a resistência do eletrólito, C_c e R_c a capacitância e resistência associadas à parede da célula, C_p e R_p a capacitância e resistência associadas ao interior dos poros hidratados e, por fim, C_b e R_b sendo a capacitância e resistência do óxido barreira. Tendo em vista que a corrente elétrica tende ao caminho de menor resistência e que a resistência da parede da célula tende a ser de uma ordem de grandeza muito maior que a combinação entre a resistência dos poros e do óxido barreira, o circuito pode ser representado como na Figura 2.8 (b). Por fim, a presença de trincas e falhas na camada podem resultar em um caminho alternativo, representado na Figura 2.8 (c), com C_f e R_f sendo a capacitância e resistência associadas às falhas (SAEEDIKHANI; JAVIDI; YAZDANI, 2013).

Figura 2.8 – Circuitos equivalentes utilizados para representar OAA.



Fonte: Adaptado de Saeedikhani; Javidi; Yazdani (2013).

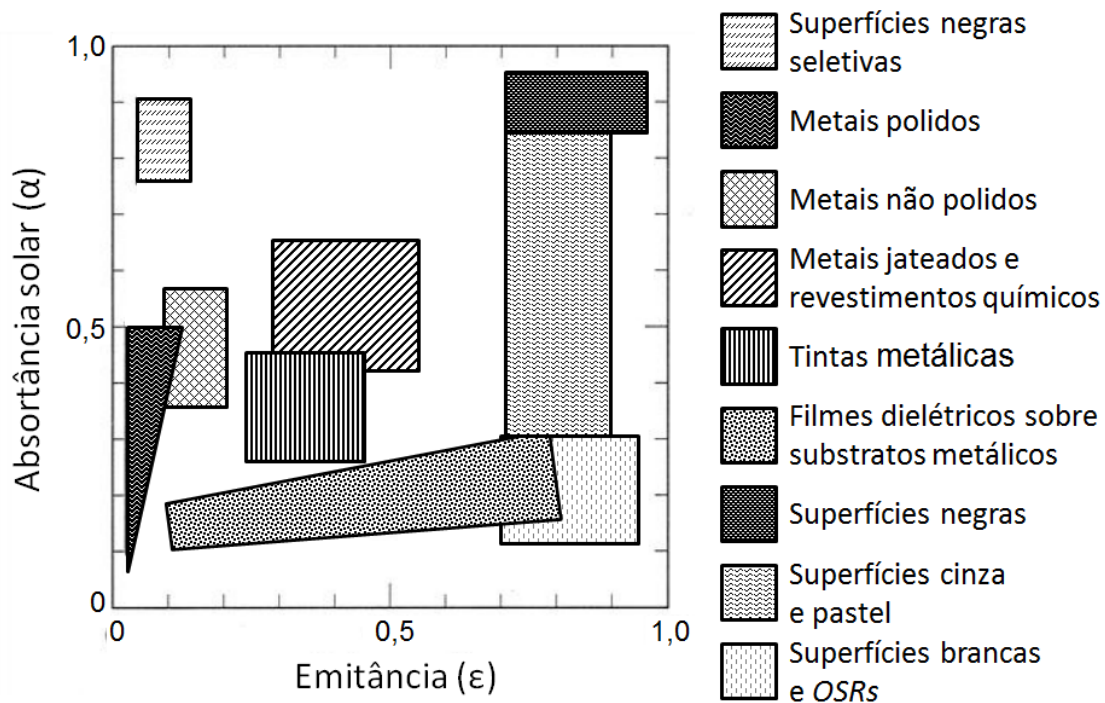
Para a indústria espacial, a resistência à corrosão se faz necessária para evitar a mudança das propriedades do material no decorrer da montagem e armazenamento de satélites e, em um segundo momento, para mitigar os efeitos do oxigênio atômico em orbitas baixas. Causado pela fotólise de moléculas de oxigênio presentes no topo da atmosfera pela radiação ultravioleta, a presença de oxigênio atômico diminui gradativamente com o aumento de altitude. Dessa forma, a corrosão por oxigênio atômico deve ser levada em consideração no projeto de satélites para orbitas baixas ou, para o caso de órbitas maiores de 1000 km, desconsiderada (GILMORE, 2002). Além de ser altamente reativo, o oxigênio atômico colide com o satélite em velocidades próximas de 8 km/s, potencializando sua interação com a superfície de equipamentos (LEGER; VISENTINEF, 1986).

2.4 Controle térmico de satélites

O controle térmico de satélites visa garantir a estabilidade da temperatura de operação dos equipamentos, possibilitando dessa forma seu correto funcionamento. Esse sistema é subdividido em duas categorias: o subsistema ativo, no qual se utiliza energia elétrica, e o passivo, no qual não há o emprego de energia elétrica. O subsistema de controle térmico ativo apresenta um alto grau de complexidade, visto que demanda o uso de sensores térmicos, circuitos eletrônicos e equipamentos refrigeradores, aumentando significativamente o peso e volume do satélite. Existe, além disso, um maior risco de falha associada ao controle ativo, uma vez que um eventual mau funcionamento de uma das partes pode comprometer o funcionamento de todo o subsistema. (HENDAQUI et al., 2013). Paralelamente, o subsistema passivo compreende o emprego de revestimentos isolantes, tubos passivos de calor e superfícies com propriedades termo-ópticas específicas (BATURKIN, 2005). A ausência de partes móveis e do uso de energia elétrica desse subsistema implica um risco de falha consideravelmente menor comparado ao controle térmico ativo (SHARMA, 2005). De modo geral, o controle térmico é realizado com a combinação dos dois subsistemas, com exceção de micro e nano-satélites, onde as restrições de peso e volume impedem a implementação de elementos de controle ativo (ESCOBAR; DIAZ; ZAGAL, 2016).

No vácuo do espaço, a troca de calor por radiação representa um fenômeno altamente importante para o controle térmico de um satélite. Por este motivo, praticamente toda superfície interna e externa de um satélite apresenta algum tipo de acabamento superficial a fim de obter propriedades termo-ópticas específicas. Características da superfície determinam a quantidade de calor absorvido na forma de radiação e emitido através de radiação infravermelha. Dessa forma, o *design* térmico de um satélite é em parte realizado com a aplicação de revestimentos com valores específicos de absorptância solar (α_s) e emitância de infravermelho (ϵ). A Figura 2.9 representa um diagrama relacionando essas duas propriedades com diversos materiais e recobrimentos utilizados pela indústria espacial.

Figura 2.9 – Propriedades termo-ópticas de superfícies.

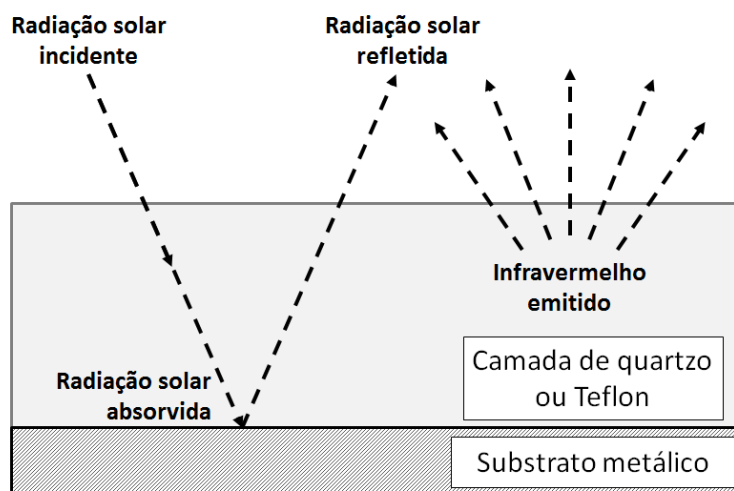


Fonte: Adaptado de Gilmore (2002).

De modo geral, a proporção α_s/ϵ baseia a aplicabilidade do material, no entanto, valores absolutos de α_s e ϵ são levados em consideração. Por exemplo, radiadores têm como função a emissão do excedente térmico no interior de satélites e por este motivo utilizam superfícies brancas e OSRs (*Optical Solar Reflectors*, “refletores solares ópticos”) que apresentam uma

razão α_s/ϵ muito baixa, implicando em uma maior emissão de calor e minimizando a absorção. A tinta branca apresenta inerentemente α_s e ϵ adequados para a aplicação em radiadores, já os OSRs fazem uso da combinação de um filme metálico refletivo (prata ou alumínio) depositado sobre uma camada transparente (vidro de quartzo ou Teflon) para atingir valores necessários de α_s e ϵ . Enquanto o metal apresenta baixos valores de α_s e ϵ , a camada transparente apresenta alta ϵ (GILMORE, 2002). Dessa forma, o sistema obtém um alto valor de ϵ mantendo a α_s baixa. A Figura 2.10 ilustra o princípio de funcionamento do OSR.

Figura 2.10 – Princípio óptico do OSR.

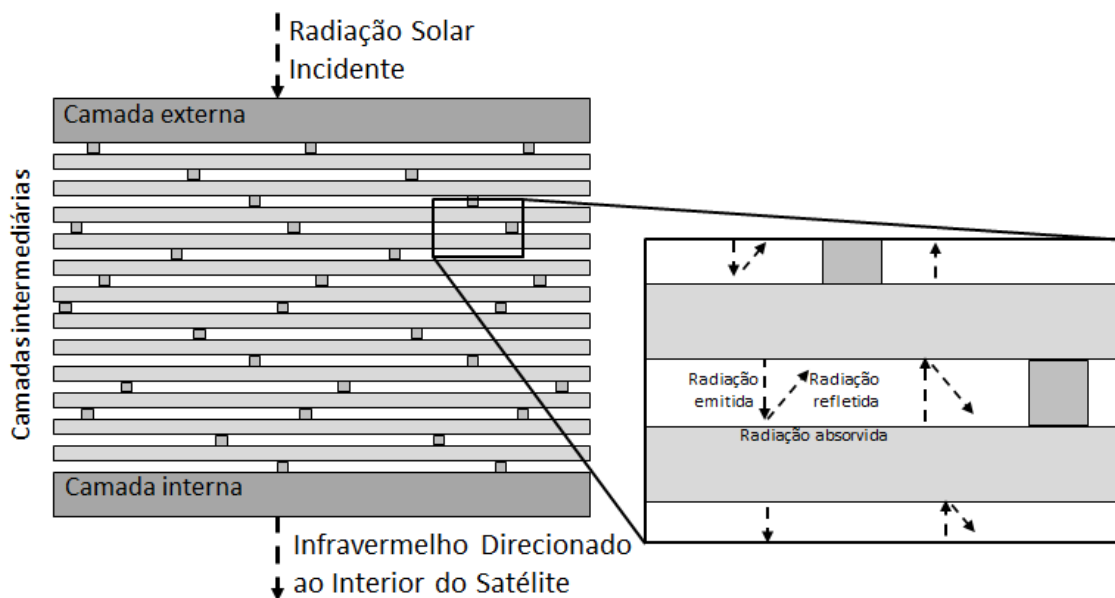


Fonte: Adaptado de Gilmore (2002).

Revestimentos isolantes térmicos também fazem uso de materiais com propriedades termo-ópticas específicas. Estes revestimentos impedem o aquecimento excessivo no interior do satélite em períodos de alta incidência de radiação solar e também impedem o resfriamento nas situações em que há baixa incidência de radiação, como no caso em que o satélite se encontra sob a sombra terrestre. Um dos revestimentos isolantes mais utilizados é o MLI (*Multi-layer Insulation*, “isolamento multicamada”), usualmente composto de múltiplos filmes de plástico aluminizado (geralmente Mylar e Kapton) com baixa ϵ . O princípio de funcionamento do MLI está representado na Figura 2.11. A troca térmica entre os filmes por condução deve ser minimizada, por esse motivo o revestimento MLI deve ser projetado de forma que o contato entre as

camadas seja mitigado. Isso é feito utilizando finas redes de poliéster (material de baixa condutividade térmica) como espaçadores entre camadas. Como cada filme apresenta baixo valor de ϵ , apenas uma fração do calor é transmitido para a camada vizinha. Dessa forma, ocorre a diminuição de calor sendo transmitido de uma camada para outra. A camada externa do MLI que fica exposta ao sol também apresenta uma baixa α_s , aumentando a eficiência do sistema. A emissividade final do MLI ($\epsilon \approx 0,005$), então, é inversamente proporcional ao número de camadas que compõe o revestimento (GILMORE, 2002).

Figura 2.11 – Princípio de funcionamento do MLI.



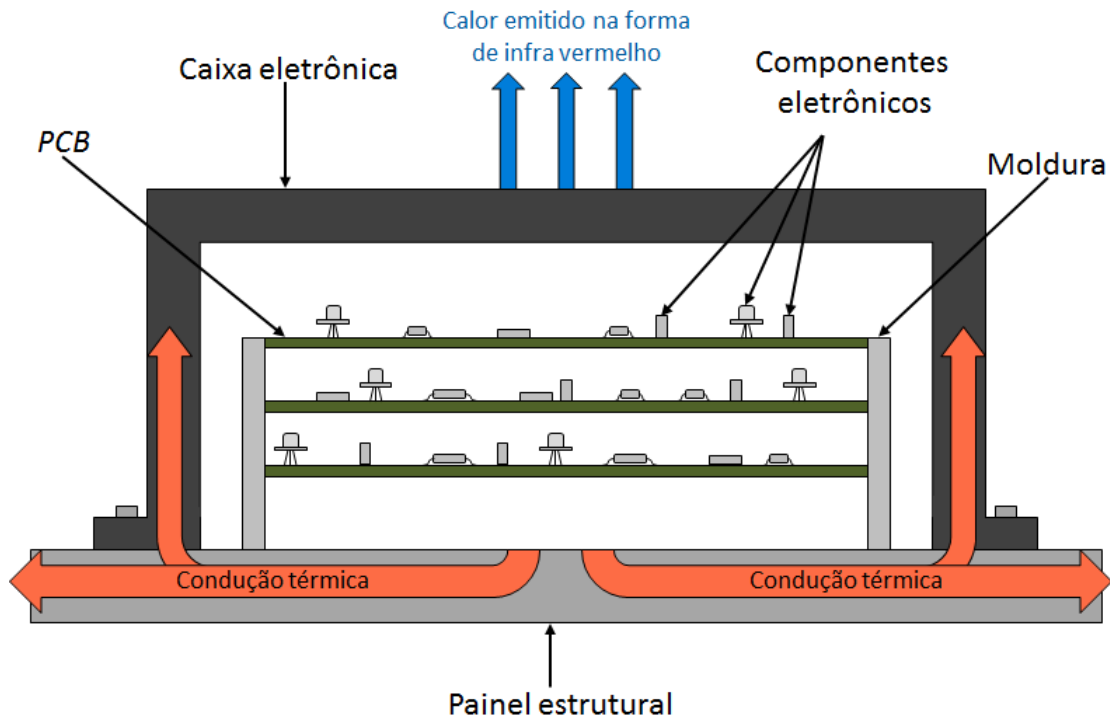
Fonte: Adaptado de Gilmore (2002).

Superfícies negras também desempenham um papel importante no controle térmico de satélites. Por apresentar altos valores de α_s e ϵ ($\alpha_s/\epsilon \approx 1$), tinta negra é aplicada extensivamente nas superfícies no interior do satélite, facilitando a transferência de radiação entre componentes e diminuindo o gradiente de temperatura (COSTA et al., 2015).

Devido às restrições de espaço, componentes eletrônicos são dispostos muito próximos uns aos outros dentro de “caixas eletrônicas”, o que pode gerar excesso de calor na região que necessita ser dissipado. A dissipação ocorre principalmente por condução (BOUSHON; PERNICKA, 2018), no entanto, a

emissão de calor na forma de infravermelho ajuda neste objetivo. Por esse motivo, utilizam-se revestimentos negros com alto valor de ϵ sobre a superfície de caixas eletrônicas e de painéis estruturais (RAWAL; BARNETT; MARTIN, 1998). A Figura 2.12 representa simplificada esse processo.

Figura 2.12 – Dissipação térmica de componentes eletrônicos.



Fonte: Adaptado de Gilmore (2002).

A superfície negra com frequência é obtida aplicando uma camada de tinta preta à base de poliuretano. No entanto, alguns tratamentos superficiais, com destaque a anodização negra do alumínio, também são adequados para essa aplicação.

2.5 Alumínio anodizado negro no controle térmico passivo

Componentes de alumínio em satélites são frequentemente pintados com tinta preta a fim de obter propriedades termo-ópticas específicas. No entanto, por apresentar baixa aderência a tintas, o alumínio necessita passar por processos de tratamento superficial como jateamento, conversão química (Alodine) e, especialmente, anodização (PERSKY, 1999). A anodização ácida

produz uma superfície altamente porosa que aumenta substancialmente a adesão de tinta ao material (LEE; PARK, 2014). Paralelamente, os poros da camada anódica podem ser impregnados com corantes orgânicos e inorgânicos, propiciando ao material uma alta gama de colorações. Apesar dos pigmentos orgânicos serem amplamente utilizados em diversas aplicações estéticas, eles não são adequados para a aplicação espacial devido sua alta degradação pela luz ultravioleta. Dessa forma, as peças de alumínio anodizado negro utilizadas em satélites são exclusivamente obtidas através de eletrocoloração utilizando corantes inorgânicos metálicos. Esse tipo de revestimento apresenta tanto vantagens quanto desvantagens em relação às tradicionais tintas pretas espaciais a base de poliuretano.

A degaseificação representa um sério problema para controle térmico passivo em satélites, tendo em vista que resulta na perda de propriedades termo-ópticas, sobretudo absorvância, no decorrer da missão. Por esse motivo, equipamentos de controle térmico passivo tendem a ser superdimensionados a fim de compensar essa mudança na absorvância. Outro risco associado à degaseificação é a contaminação de equipamentos. Materiais poliméricos, por exemplo, podem volatilizar no vácuo e se depositar em outras superfícies do controle térmico passivo, ou eventualmente em lentes de sistemas óticos, comprometendo seu bom funcionamento. No que tange a degaseificação, a literatura de forma geral indica vantagem da anodização negra do alumínio em comparação com tintas negras de matriz de poliuretano. Testes de degaseificação produzidos a partir de especificações da ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015), demonstraram uma perda de massa para o alumínio anodizado negro de 0,75% e para a tinta com base de poliuretano Chemglaze Z306 de 2,31% (PERSKY, 1999). No entanto, o fabricante afirma uma perda de massa total de 1,00% para a tinta Z306. De toda forma, parâmetros da produção da camada anódica e de aplicação da tinta influenciam profundamente no desempenho do revestimento.

Além disso, materiais poliméricos tendem a ter suas propriedades termo-ópticas deterioradas por corrosão e colisão com oxigênio atômico

(HOLTZCLAW et al., 1994). Isso se tornou evidente com os resultados obtidos com o LDEF (*Long Duration Exposure Facility*, Instalação de Exposição de Longa Duração). O LDEF foi lançado em 1984 pela NASA, para conduzir experimentos no ambiente de baixa órbita terrestre. Um dos experimentos abordado visava estudar o efeito do oxigênio atômico sobre diversos revestimentos. Após 5,8 anos a instalação foi recuperada (DURSCH; HILL, 2020). O experimento mostrou que enquanto a Chemglaze Z306 apresentou uma taxa de erosão de $5,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$ por átomo de oxigênio atômico, o alumínio anodizado apresenta valores desprezíveis (GOLDEN; DEFENSE; GROUP, 2020). Como discutido anteriormente no Item 2.3, orbitas mais elevadas não apresentam grandes problemas causados por oxigênio atômico, logo a importância desse aspecto está relacionado aos detalhes da missão.

Tintas à base de carbono também são suscetíveis à degradação por radiação ultravioleta, afetando significativamente o desempenho e vida útil do material. Isso ocorre pela energia dos raios UV ser forte o suficiente para a quebra das ligações orgânicas, resultando na deterioração das propriedades ópticas e mecânicas do material (CONNELL, 2000). Resultados obtidos com o LDEF demonstram uma ótima estabilidade à radiação ultravioleta do alumínio anodizado produzido com ácido sulfúrico (NASA CONFERENCE PUBLICATION, 1992).

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Caracterizações morfológicas

As características morfológicas influenciam profundamente tanto nas propriedades anticorrosivas quanto termo-ópticas da camada de óxido anódico de alumínio. Dessa forma, foram utilizadas Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Perfilometria Óptica (PO) para investigar as propriedades superficiais e estruturais das camadas anódicas.

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

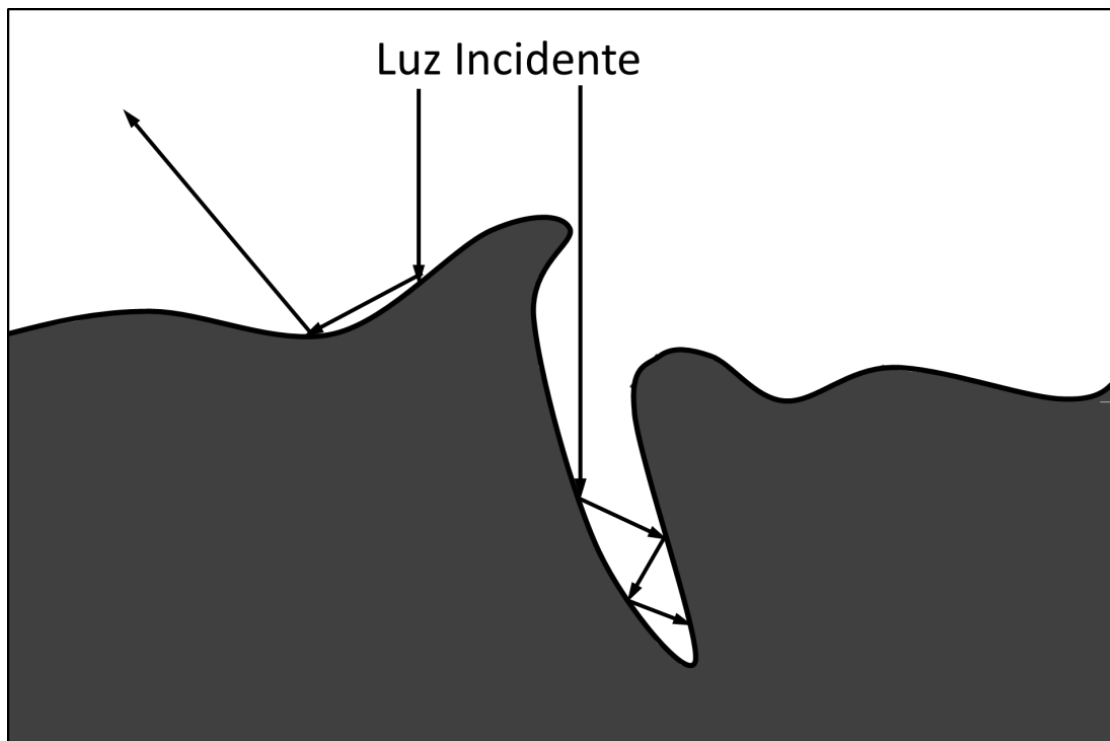
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) tem sido vastamente utilizada para analisar materiais orgânicos e inorgânicos. A técnica pode fazer a aquisição de imagens com ampliação de até 300 mil vezes permitindo a análise de materiais em uma escala nanométrica. Pode-se utilizar também em conjunto com EDS (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*, Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia) a fim de obter informações qualitativas e semi-quantitativas da composição do objeto de análise (MOHAMMED; ABDULLAH, 2018). De modo geral, todo microscópio eletrônico de varredura opera por meio de um canhão de elétrons que bombardeia um feixe através de um conjunto de lentes até atingir a superfície do material a ser analisado. Então, o sinal gerado através da interação entre o feixe e os elétrons presentes na superfície do material é obtido por um detector de elétrons. Existem dois principais tipos de sinais utilizados para a formação da imagem pela MEV: elétrons secundários (ES) e elétrons retroespalhados (ER). ES são arrancados da amostra pela interação inelástica com o feixe. A emissão de ES está confinada a um volume próximo da área de impacto do feixe e contribuem para fornecer imagens de maior resolução. Já ER são resultados de uma sequência de colisões tanto elásticas quanto inelásticas que atingem profundidades maiores da amostra. Apesar de apresentarem menor resolução que os ES, os ER são utilizados para produzir imagens com informações do interior da amostra. Paralelamente, sinais de raios X emitidos entre a interação feixe/matéria também são

importantes para análises qualitativas utilizando EDS (GOLDSTEIN et al., 2017).

3.1.2 Perfilometria Óptica (PO)

As características de superfície impactam profundamente na maneira como a luz interage com os materiais. Por exemplo, quanto maior a rugosidade, maior a absorvência, tendo em vista que há um aumento na chance da luz incidida ser refletida novamente para outro ponto da superfície ou ser aprisionada em cavidades e poros (BERGSTRÖM; POWELL; KAPLAN, 2007). A Figura 3.1 representa esse fenômeno. Dessa forma, se faz necessário a caracterização morfológica, sobre tudo da rugosidade, para entender amplamente as propriedades termo-ópticas dos materiais.

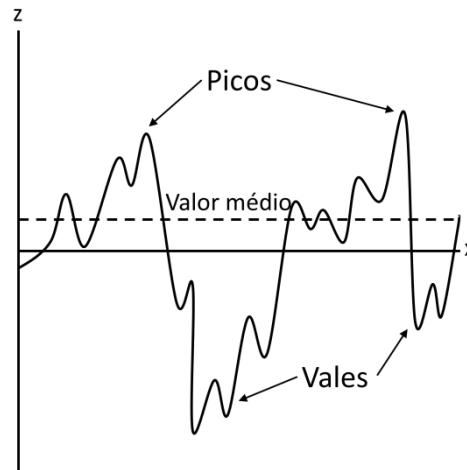
Figura 3.1 – Interação da luz com superfície rugosa.



Fonte: Adaptado de Bhushan (2000).

Diversos parâmetros são utilizados para caracterizar a rugosidade de uma superfície, com a mais utilizada sendo a Rugosidade Média (R_a). A R_a é a média aritmética dos valores de profundidade de vales e altura de relevos de uma determinada região estudada (Figura 3.2) (BHUSHAN, 2000).

Figura 3.2 – Medida de rugosidade média.



Fonte: Adaptado de Bhushan (2000).

Equipamentos foram desenvolvidos visando à medição da rugosidade de superfícies. Entre eles, o Perfilometro Óptico (PO) apresenta grande vantagem de operar sem contato, evitando danos à amostra estudada. O PO opera varrendo a superfície da amostra com uma luz incidente e medindo o sinal de luz refletido, emitido ou refratado (VISSCHER; STRUIK, 1994).

3.2 Caracterizações eletroquímicas

As caracterizações eletroquímicas visam à determinação de propriedades de materiais relacionadas com reações químicas envolvendo a transferência de elétrons entre eletrodos e eletrólitos. São amplamente utilizadas na caracterização de componentes eletrônicos como baterias e capacitores e também no estudo de corrosão de materiais.

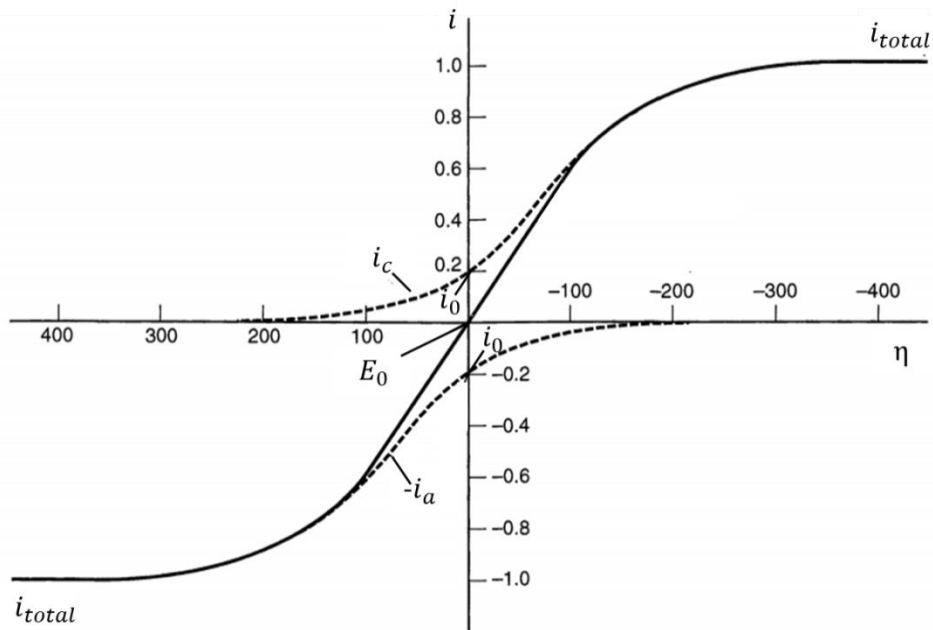
3.2.1 Polarização Potenciodinâmica (PPD)

A Polarização Potenciodinâmica (PPD) é uma técnica eletroquímica que visa o estudo do comportamento eletroquímico de materiais em determinados ambientes. A técnica é realizada fazendo a varredura do potencial antes e depois do potencial de circuito aberto. Com isso, é possível estimar a taxa de

corrosão do material utilizando o perfil do gráfico durante a polarização entre a fase catódica e anódica (BROSSIA, 2018).

Em regiões próximas do potencial de circuito aberto (E_0), existe a presença de duas correntes de sentido opostos, a corrente anódica (i_a) e catódica (i_c). Dessa forma, o valor de corrente elétrica total é a combinação entre as duas correntes, como exemplificado pelo gráfico representado Figura 3.3 abaixo. O eixo x representa valores de sobretensão (η), com $\eta = E - E_0$. A corrente de corrosão (i_0) é o ponto onde o módulo de i_a e i_c apresentam o mesmo valor e onde os ramos catódicos e anódicos passam por E_0 . Descobrir o valor de i_0 é a chave para a determinação da taxa de corrosão do material por meio da PPD. Para tal, uma técnica muito utilizada é a Extrapolação das Retas de Tafel.

Figura 3.3 – Gráfico de polarização.



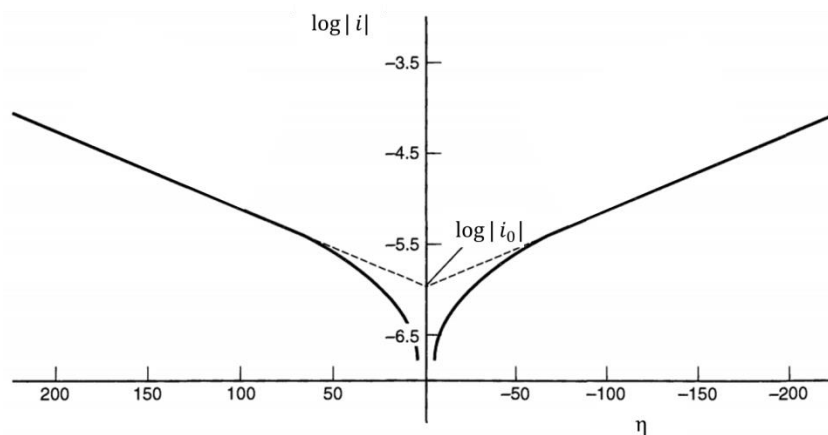
Fonte: Adaptado de Bard; Faulkne (2001).

Na Figura 3.3, é possível notar que para valores η muito positivos ou negativos a participação de uma corrente se torna desprezível em comparação a outra. Isso é demonstrado pela equação de Butler-Volmer que modela o comportamento do gráfico (Equação 3.1).

$$j = j_0 \cdot \{j_a + j_c\} = j_0 \cdot \left\{ e^{\frac{\alpha_a z F}{RT}(\eta)} - e^{-\frac{\alpha_c z F}{RT}(\eta)} \right\} \quad (3.1)$$

Com i sendo a densidade de corrente, i_0 a densidade de corrente de corrosão, i_a e i_c a densidade de corrente anódica e catódica, respectivamente, T a temperatura, z o número de elétrons envolvidos com a semireação do eletrodo, F a constante de Faraday, R a constante universal de gases, α_a e α_c os coeficientes de transferência de carga anódica e catódica, respectivamente. Pode-se notar que na medida em que η atinge valores muito negativos e positivos, ocorre a aproximação de zero da corrente anódica e catódica, respectivamente. Dessa forma, nas regiões mais distantes do potencial de equilíbrio existe apenas a participação de i_a ou i_c . Ao aplicar logaritmo nos valores do eixo y do gráfico representado na Figura 3.4, é possível obter informações importantes sobre parâmetros de cinética de corrosão. As regiões onde existe apenas o efeito de i_a ou i_c se tornam retilíneas. A técnica de Tafel consiste na extrapolação dessas regiões retilíneas, encontrando o valor de i_0 onde as retas se encontram no E_0 (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 3.4 – Extrapolação de Tafel.



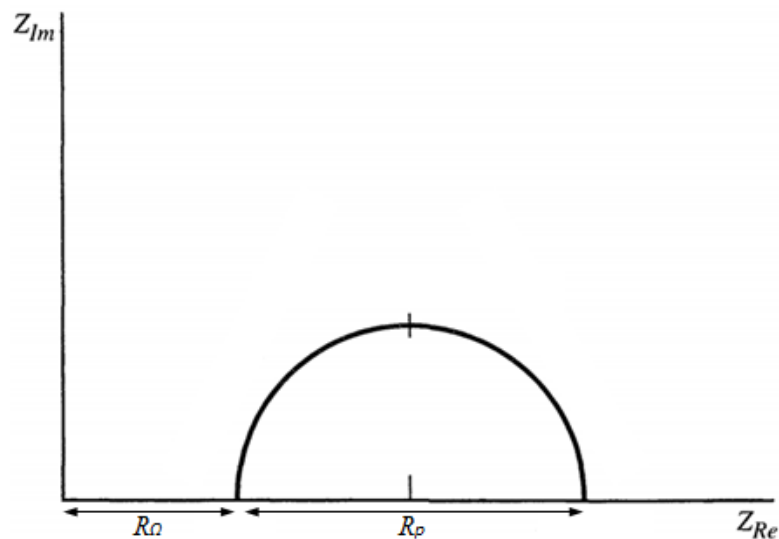
Fonte: Adaptado de Bard; Faulkner (2001).

3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica de caracterização eletroquímica que consiste na perturbação de um sistema utilizando um potencial elétrico variável em diferentes frequências. A impedância pode ser descrita como a oposição total que um sistema elétrico faz à passagem de corrente quando determinada tensão é aplicada,

combinando resistores, capacitores e indutores. A impedância é composta por uma componente “real”, caracterizada pela resistência do sistema à passagem de corrente, e “imaginário”, capacitiva em natureza e associada ao acúmulo de cargas elétricas na interface eletrodo/eletrólito. Ao se construir um gráfico onde a parte real compõe o eixo x e a parte imaginária o eixo y, tem-se o que se chama “gráfico de Nyquist”, representado na Figura 3.5 (VADIM F. LVOVICH WILEY, 2012).

Figura 3.5 – Gráfico de Nyquist.



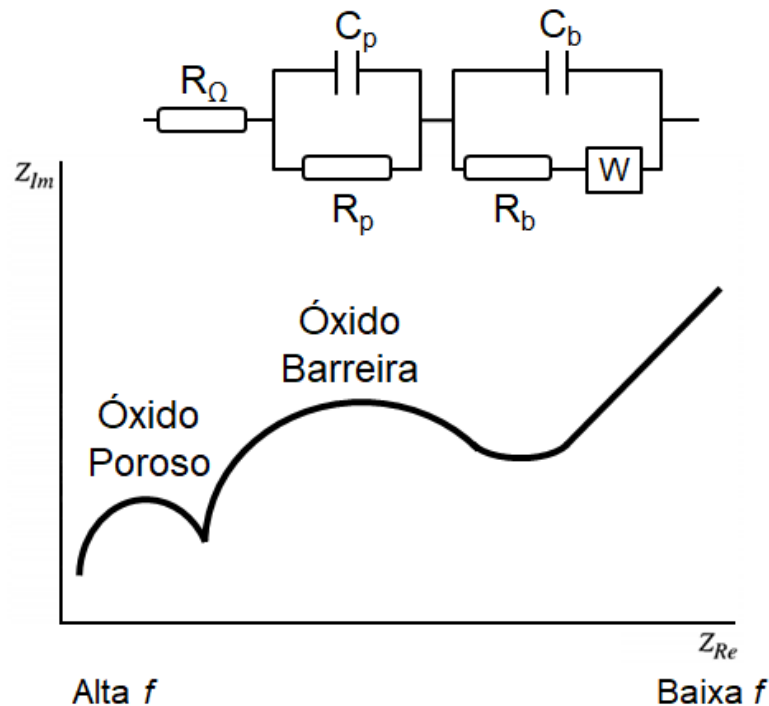
Fonte: Adaptado de Bard; Faulkner (2001).

EIE é amplamente utilizada para mensurar a resistência à corrosão de camadas protetivas como tintas, filmes isolantes e alumínio anodizado. Por meio do gráfico de Nyquist é possível obter a resistência do eletrólito (R_{Ω}) e resistência à polarização (R_p). R_p está associado com a resistência à corrosão e é utilizada para avaliar a qualidade protetiva do material, sendo que maiores valores de R_p representam uma menor taxa de corrosão (BARD; FAULKNER, 2001).

O gráfico de Nyquist para uma camada de óxido anódico de alumínio apresenta um perfil característico com dois semicírculos representando os conjuntos capacitância/resistência do óxido poroso e do óxido barreira

(BOUCHAMA et al. 2013). O circuito equivalente e o gráfico de Nyquist característico estão representados na Figura 3.6 abaixo.

Figura 3.6 – Gráfico de Nyquist característico para OAA poroso.



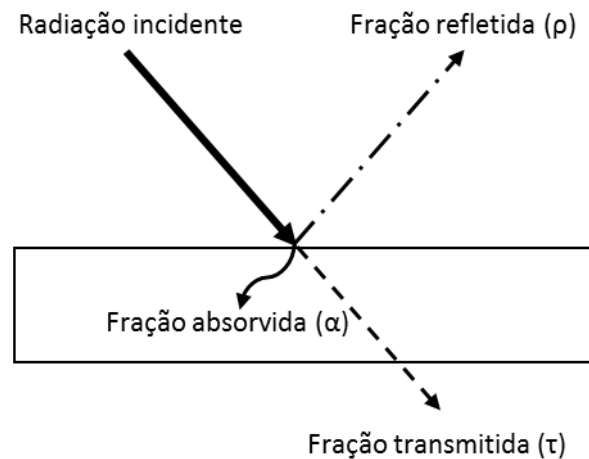
Fonte: Adaptado de Bouchama et al. (2013).

3.3 Caracterizações termo-ópticas

As propriedades termo-ópticas de materiais apresentam uma grande importância para diversas aplicações técnicas. Em linhas gerais, quatro principais propriedades termo-ópticas tentem a serem caracterizadas: transmitância (τ), refletância (ρ), absorvância (α) e emitância (ϵ). As três primeiras estão relacionados à interação entre radiação incidente e a matéria enquanto a emitância está associada com a liberação de calor do material na forma de radiação. A transmitância é a razão entre o fluxo de radiação transmitido através de determinado material pelo fluxo de radiação total incidido sobre dito material. Já a refletância é caracterizada pela razão do fluxo refletido na superfície do material pelo fluxo incidido total. A absorvância é a razão entre o fluxo absorvido pela superfície do material pelo fluxo incidente (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1996). A soma

dessas três propriedades corresponde ao fluxo total incidente sobre determinada superfície, como pode ser visto na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Tipos de interação entre luz e matéria.



Fonte: Adaptado de Holman (1998).

Por fim, a emitância é tida como a razão entre a emissão de radiação por determinada superfície pela emissão de radiação de um corpo negro na sob mesmas condições de temperatura e geometria da superfície estudada (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 1996).

Materiais opacos, nos quais não há a presença de transmitância de radiação, pode ser considerada a Equação 3.2:

$$\alpha = 1 - \rho \quad (3.2)$$

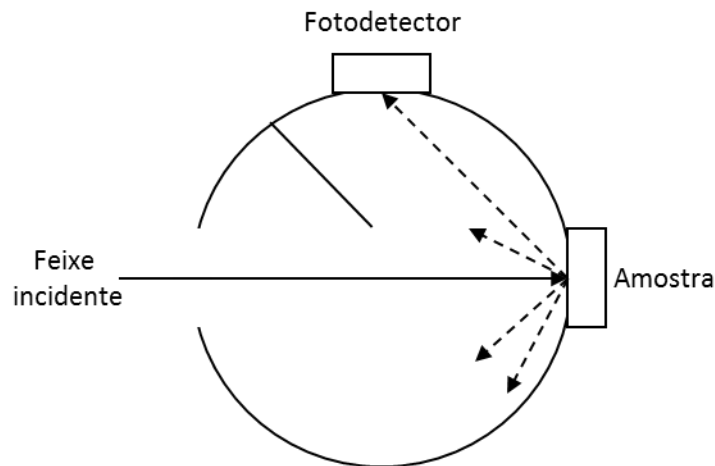
Além disso, a Lei de Kirchhoff de radiação térmica determina que para certo comprimento de onda a emitância é igual à absorvância (INCROPERA; DEWITT, 1996). Ou seja, assume-se a Equação 3.3.

$$\varepsilon = \alpha \quad (3.3)$$

Então, ao se medir a refletância de tais materiais se tem o valor de absorvância e emitância do mesmo. O valor da refletância do material em determinado comprimento de onda de radiação é obtido incidindo um feixe luminoso sobre a superfície estudada e medindo o sinal refletido com um

fotodetector. Faz-se uso de esferas integradoras a fim de acumular e evitar a perda do sinal. O resultado obtido é comparado ao resultado de um padrão conhecido medido sob as mesmas condições operacionais. A Figura 3.8 representa o sistema. Ao se medir a refletância para feixes incidentes de uma série de comprimentos de onda, obtém-se um espectro de refletância.

Figura 3.8 – Medida de refletância.



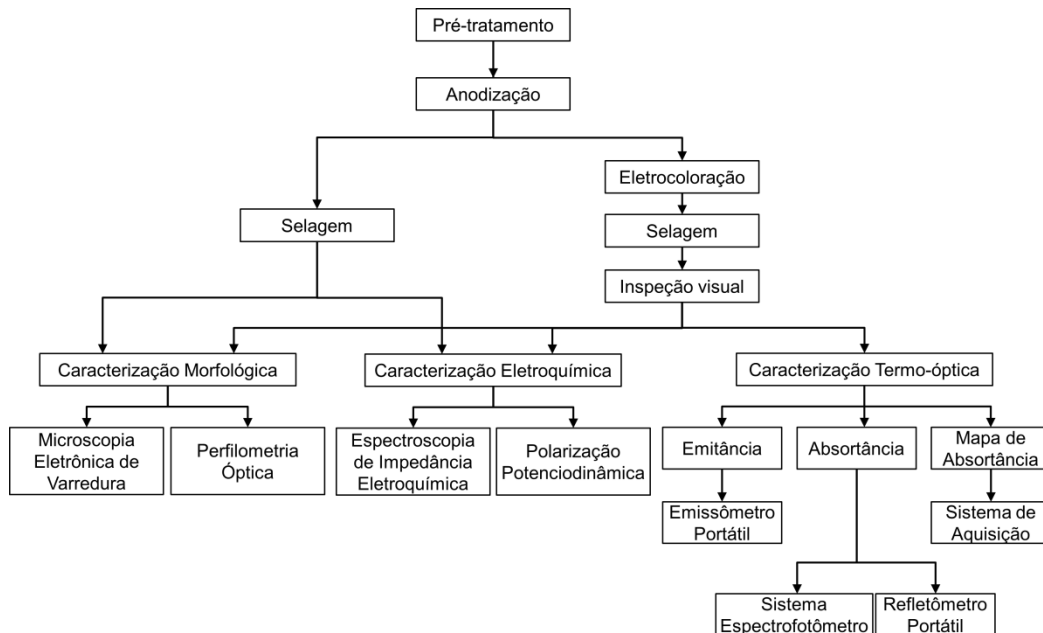
Fonte: Adaptado de American Society for Testing and Materials (1996).

Para materiais voltados à aplicação em controle térmico de satélites, mede-se o espectro de absorptância solar que vai de um valor de comprimento de onda próximo de 250 nm até cerca de 2500 nm. Já na emitância, mede-se a região de infravermelho, partindo de um valor de comprimento de onda de aproximadamente 3 μm até 21 μm (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 1996).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesse capítulo, serão abordadas as etapas da produção das camadas anodizadas e a posterior caracterização eletroquímica e termo-óptica das mesmas. A Figura 4.1 abaixo demonstra o fluxograma da metodologia do trabalho. Cada etapa do processo será discutida em maiores detalhes a seguir.

Figura 4.1 – Fluxograma de etapas do trabalho.



Fonte: Produção do autor.

4.1 Processo de anodização

A anodização do alumínio foi conduzida variando condições experimentais de tempo e concentração do eletrólito a fim de estudar a influência das variáveis de processo nas propriedades eletroquímicas e termo-ópticas da camada final de óxido anódico. Também foram utilizadas três ligas de alumínio (2024, 6061 e 7075) visando investigar o efeito dos elementos de liga sobre o processo. A Tabela 4.1 contém a composição de cada liga de alumínio utilizada.

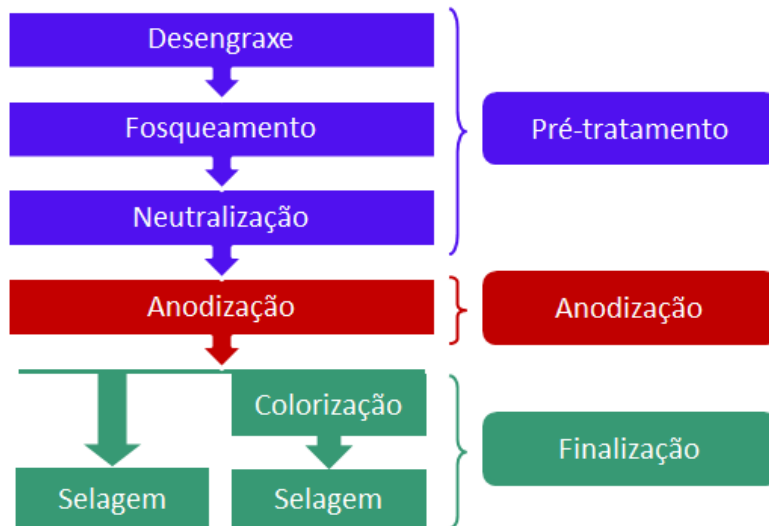
Tabela 4.1 – Composição química das ligas de alumínio.

	2024	6061	7075
Si	-	0,60%	-
Cu	4,40%	0,28%	1,60%
Mn	0,60%	-	-
Mg	1,50%	1,00%	2,50%
Cr	-	0,02%	0,23%
Zn	-	-	5,6%

Fonte: Davis (1993).

O processo de anodização pode ser subdividido em três partes: pré-tratamento, anodização e finalização. Um conjunto de amostras foi apenas anodizado e outro foi tanto anodizado como colorido eletroliticamente posteriormente. A Figura 4.2 representa o processo de anodização adotado.

Figura 4.2 – Etapas do processo de anodização.



Fonte: Produção do autor.

As amostras de alumínio circulares de 15 mm de diâmetro passaram primeiramente por uma preparação mecânica utilizando lixa número 1200 a fim

de eliminar imperfeições causadas pela usinagem e padronizar a superfície das amostras.

Em seguida, foi realizado o desengraxe em Ridoline[®] 15 (Henkel) por quinze minutos, visando a remoção de contaminantes e óleos da superfície do alumínio. Após o desengraxe as amostras passaram por fosqueamento por imersão em FOSCO[®] 400 (CPA) por 20 minutos, a fim de retirar óxidos presentes na superfície do metal. Por último, é efetuada a neutralização em ácido nítrico 10% por 5 minutos, evitando a contaminação do banho anódico.

Com a superfície da amostra adequadamente preparada, dá-se início à anodização. As amostras foram separadas em dois grupos. O primeiro foi apenas anodizado, enquanto o segundo passará por uma etapa subsequente de eletrocoloração. Para ambos os grupos foi utilizado eletrólito ácido aerado com temperatura de $22^{\circ}\pm 3$ °C, aplicando uma densidade de corrente de 1,2 A/dm². O experimento foi replicado variando a condição de concentração de ácido sulfúrico em 90 g/L, 120 g/L e 150 g/L. O tempo de anodização para as amostras não coloridas foi variado em 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Já para as amostras que seriam coloridas o tempo foi de 40 minutos.

Os parâmetros de anodização seguem as recomendações da norma ECSS-Q-ST-70-03C, com exceção do tempo de anodização e concentração de eletrólito. A norma determina que a concentração de ácido sulfúrico deva permanecer entre 120 g/L e 180 g/L (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 2008). Dessa forma, os valores foram adotados a fim de atender três condições: fora da recomendação (90 g/L), no limiar da recomendação (120 g/L) e amplamente dentro da recomendação (150 g/L).

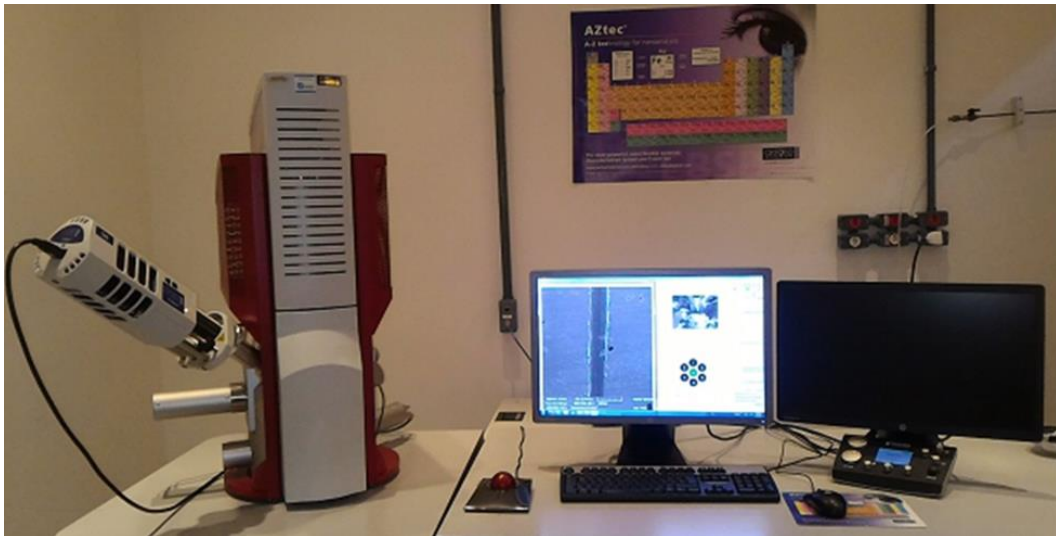
Após a anodização, as amostras não coloridas foram logo submetidas a um processo de selagem em água a 98 °C por 60 minutos. As amostras selecionadas para serem coloridas, por outro lado, passaram por uma etapa adicional de eletrocoloração em solução ácida de sulfato de estanho por 20 minutos aplicando 12 V em corrente alternada, posteriormente sendo submetidas ao processo de selagem descrito acima.

Entre cada etapa do processo, as amostras passaram por uma lavagem em água deionizada, para garantir que não houvesse contaminação entre os banhos utilizados.

4.2 Caracterizações morfológicas

As micrografias foram realizadas fazendo uso de um microscópio eletrônico de varredura modelo Mira3 LMU (TESCAN) munido de canhão de emissão de campo (FEG) e utilizando o sinal gerado por ES. O microscópio também é equipado para fazer análises de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). A Figura 4.3 representa o microscópio utilizado.

Figura 4.3 – Microscópio eletrônico de varredura modelo Mira3.



Fonte: Produção do autor.

As medições dos valores de rugosidade foram feitas através do perfilômetro óptico de modelo Wyko NT1100 (Veeco) varrendo (Figura 4.4).

Figura 4.4 – Perfilômetro óptico modelo Wyko NT1100.



Fonte: Produção do autor.

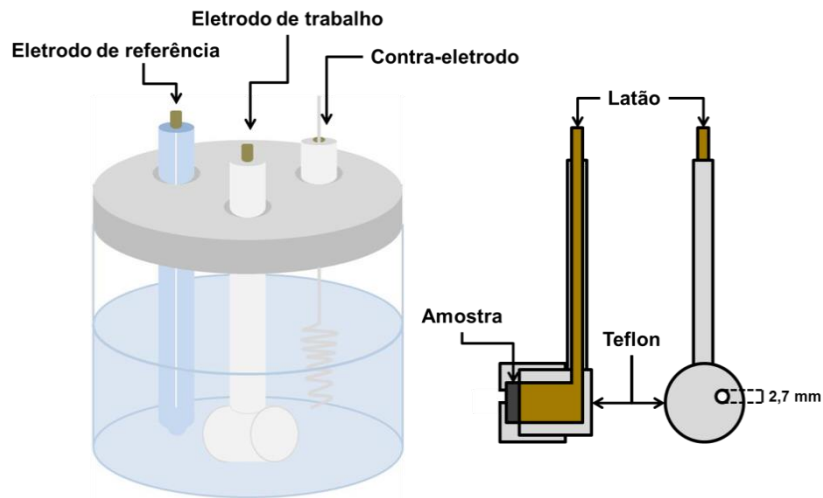
Ambos os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE.

4.3 Caracterizações eletroquímicas

Tanto os ensaios de Polarização Potenciodinâmica (PPD) quanto de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram efetuados utilizando um potenciostato PGSTAT-302N (Metrohm) e em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, tendo sido utilizado um contra eletrodo de platina e um eletrodo de referência de Ag/AgCl. Foi utilizado um eletrólito de 3,5% em massa de NaCl acidificado com HCl até atingir pH 5,0. A amostra a ser estudada foi fixada em um porta amostras de Teflon a fim de ser utilizada como eletrodo de trabalho. Uma haste de latão faz o contato elétrico entre a amostra e o equipamento de medição. Além disso, o porta-amostra apresenta uma janela com abertura de 2,7 mm para o contato entre a superfície da

amostra e o eletrodo. Todos os testes foram precedidos de 60 minutos para a estabilização do potencial de circuito aberto.

Figura 4.5 – Célula eletroquímica e porta amostra.



Fonte: Produção do autor.

Os ensaios de PPD foram realizados fazendo uma varredura linear de tensão partindo de um potencial de $-0,2$ V em relação ao OCP até um potencial final de $1,0$ V, sendo adotada uma taxa de varredura de $0,001$ V/s.

Já os testes de EIE foram efetuados em uma faixa de frequência entre 10^{-2} a 10^5 Hz, aplicando um sinal com amplitude de 10 mV em torno do potencial de circuito aberto. A resistência à corrosão das amostras foi avaliada através dos valores de resistência à polarização obtidos através dos gráficos de Nyquist.

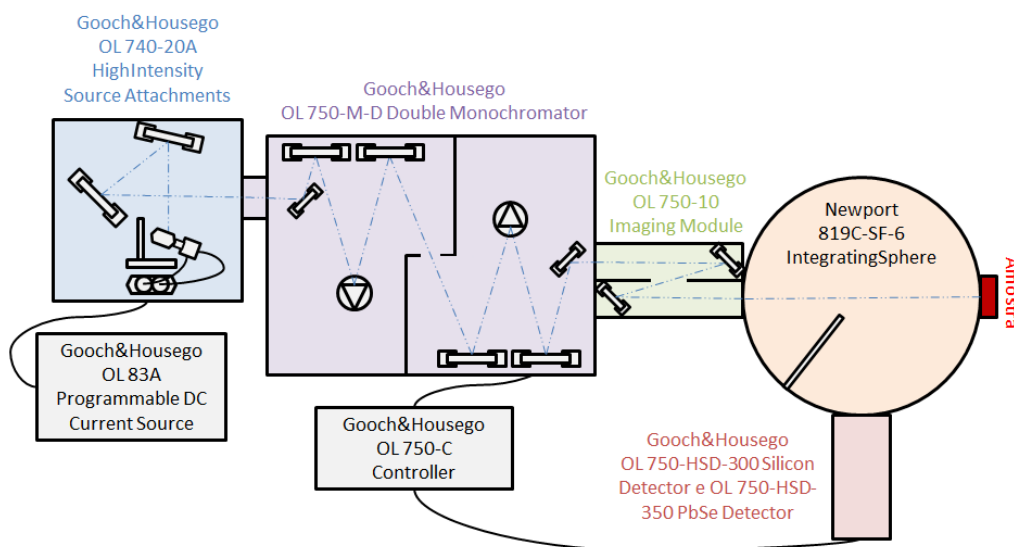
4.4 Caracterizações termo-ópticas

As caracterizações termo-ópticas foram feitas através da medição dos valores de absorvância solar, emitância normal e da homogeneidade óptica da superfície das amostras através de mapas de absorvância.

Os espectros de absorvância solar das amostras foram obtidos no laboratório de óptica da Divisão de Eletrônica Aeroespacial (DIDEA) utilizando um sistema espectrofotômetro composto por uma fonte luminosa (OL 740-20D/IR *Light Source*, Gooch & Housego), equipada com uma lâmpada halógena de 150 W com filamento de tungstênio capaz de operar em uma região de comprimento

de onda de 250 nm até 3500 nm, um monocromador duplo (OL 750-M-D *Double Monochromator*, Gooch & Housego), um módulo óptico OL 750- 10 (*Mirror Imaging Optics Module*, Gooch & Housego), uma esfera integradora (816C-SF-6 *Integrating Sphere*, Newport) e dois detectores, o primeiro com base de silicônio (OL 750-HSD-300 *Silicon Detector Module*, Gooch & Housego) que opera em comprimentos de onda que vão de 200 nm até 1100 nm, e o segundo de PbSe (OL 750-HSD-350 *PbSe Detector Module*, Gooch & Housego) que pode operar numa região de comprimento de onda de 1100 nm até 2500 nm. A Figura 4.6 representa graficamente o sistema. O sistema foi utilizado para medir o espectro de absorvância das amostras em um intervalo de comprimento de onda de 350 nm até 2350 nm.

Figura 4.6 – Sistema espectrofotômetro.



Fonte: Produção do autor.

Paralelamente, os espectros de absorvância obtidos com o sistema espectrofotômetro foram comparados com medidas efetuadas no Laboratório de Integração e Testes (COLIT) utilizando um refletômetro portátil (SOC410-*Solar Portable Reflectometer*, Surface Optics), Figura 4.7, que opera em uma faixa do espectro de 330 nm a 2500 nm. Apesar de apresentar menos detalhes nos resultados, o refletômetro portátil foi utilizado para validar os resultados obtidos com o sistema espectrofotômetro.

Figura 4.7 – Refletômetro portátil modelo SOC 410.



Fonte: Surface Optics Corporation (2019).

As medidas de espectro de emitância foram feitas no Laboratório de Integração e Testes (COLIT) utilizando um emissômetro portátil (ET 100 *Portable Emissometer, Surface Optics*), Figura 4.8, colhendo um espectro de radiação infravermelha de comprimento de onda de 1,5 μm a 21 μm .

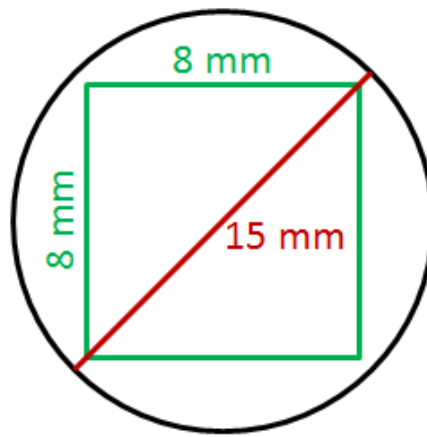
Figura 4.8 – Emissômetro portátil modelo ET 100.



Fonte: Surface Optics Corporation (2019).

As medidas de mapa de refletância foram feitas no laboratório do Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos (GDF) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS). A fim de mensurar a homogeneidade da distribuição da coloração negra na superfície da amostra foi medida a refletância ponto a ponto em uma região quadrada no centro da amostra aresta de 8 mm (Figura 4.9). A partir dos valores de refletância, foi possível calcular a absorptância em cada ponto e construir o mapa de absorptância.

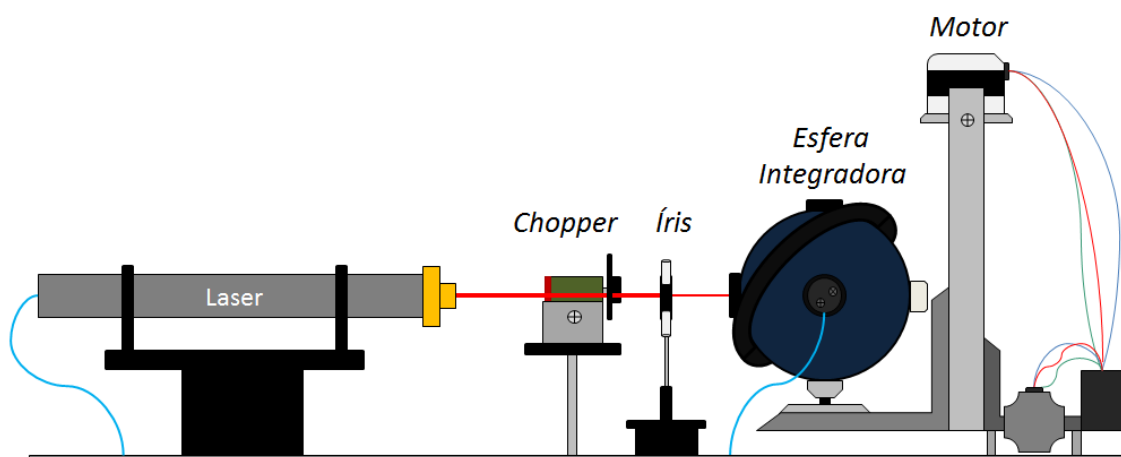
Figura 4.9 – Área de varredura da amostra.



Fonte: Produção do autor.

As medidas foram feitas utilizando um sistema munido de um laser de hélio-neônio (1125 P, JDS Uniphase) que emite um feixe vermelho (638 nm) que então é modulado por um *chopper* e em seguida atinge a amostra acoplada ao final de uma esfera integradora (816C-SF-6 *Integrating Sphere*, Newport). Por fim, a radiação refletida pela amostra é medida por um detector (818-UV *Silicon Photodetector*, Newport), capaz de operar com comprimentos de onda que vão de 200 nm a 1100 nm. Um conjunto de motores desloca a esfera nas direções vertical e horizontal a fim de obter as medidas de diversas posições, tendo sido medido 289 pontos. Além disso, uma íris posicionada na entrada da esfera integradora impede a entrada de feixes de luz dispersos. Foi utilizado um padrão conhecido de tinta negra de matriz de poliuretano (PU1, MAP Coatings) com refletância de 4,7% no comprimento de onda do feixe utilizado. A Figura 4.10 representa o sistema experimental utilizado.

Figura 4.10 – Sistema de aquisição de mapa de absorção.



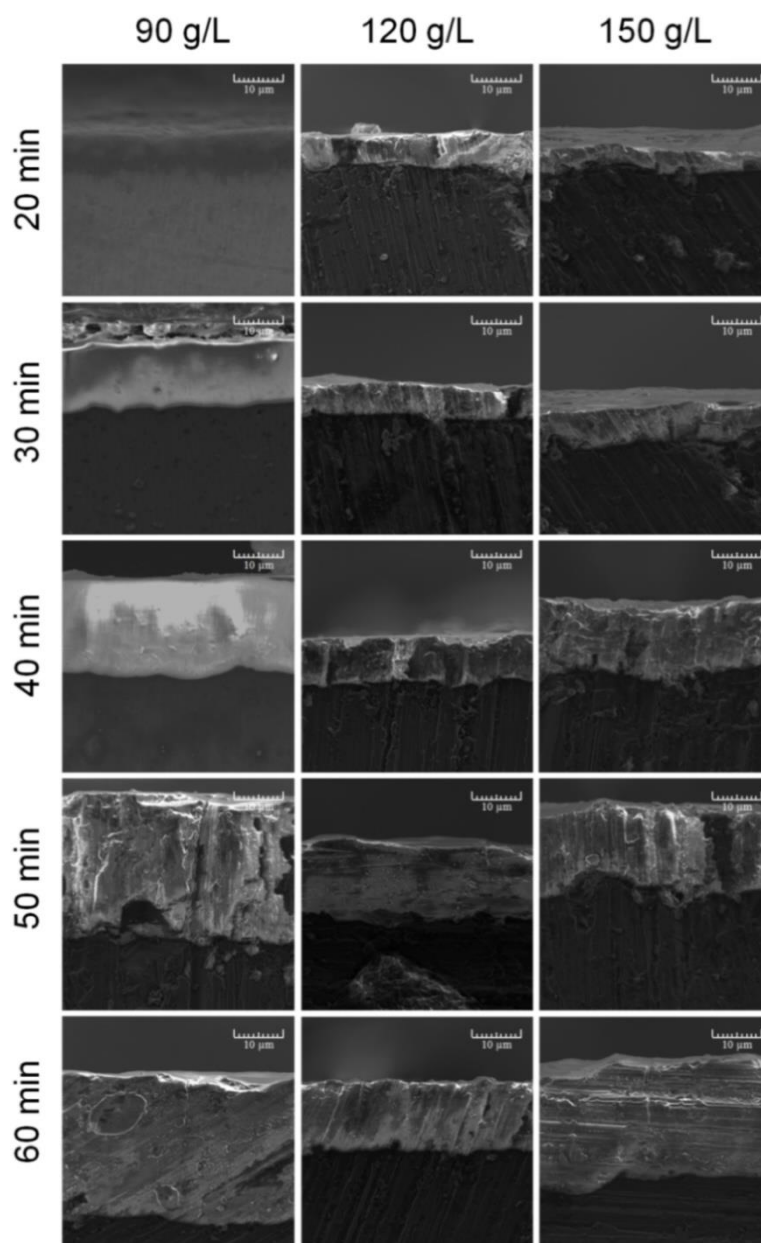
Fonte: Produção do autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Características morfológicas

O conjunto de micrografias da seção transversal das amostras anodizadas de liga 2024 está apresentado na Figura 5.1. Pode-se observar um aumento de espessura de acordo com o tempo de anodização utilizado.

Figura 5.1 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 2024.

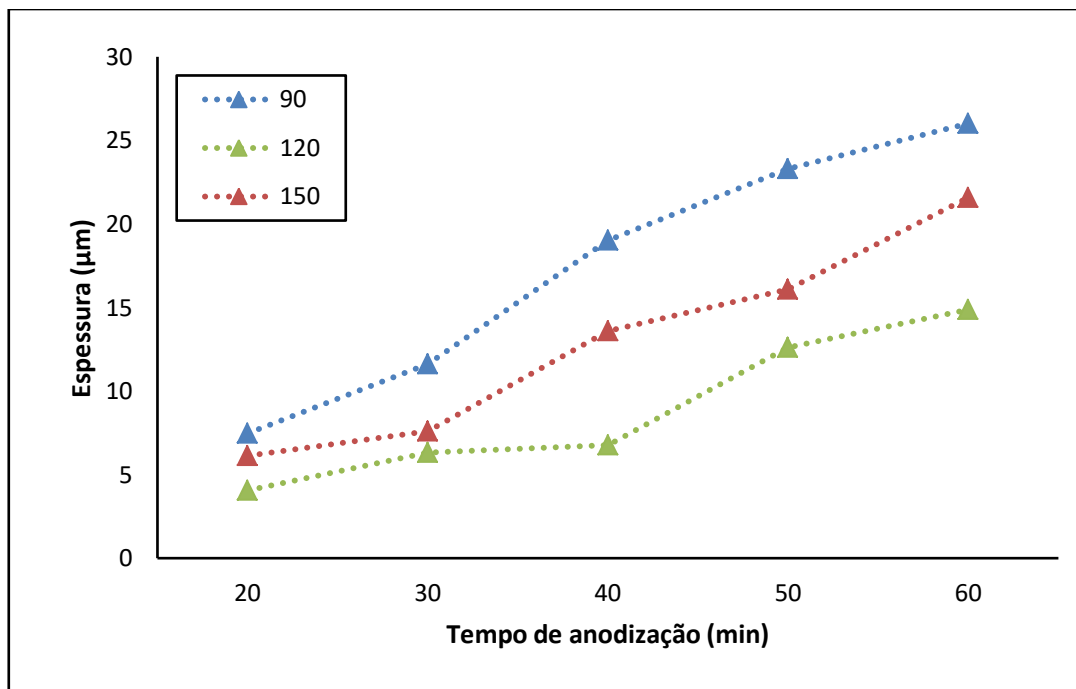


Ampliação de 6 kX.

Fonte: Produção do autor.

Por meio das imagens de secções transversais foi possível medir as espessuras das camadas. A Figura 5.2 abaixo traz a variação dos valores de espessuras obtidos, confirmando o aumento da espessura conforme o tempo de anodização utilizado observada na Figura 5.1. Como discutido no Item 2.2, a dissolução do fundo dos poros pelo eletrólito ácido faz com que a camada cresça proporcionalmente ao tempo, avançando em direção ao volume do substrato. Paralelamente, o eletrólito menos concentrado gerou para todos os tempos de anodização a maior espessura de camada anódica, talvez pela menor dissolução da superfície da camada pelo eletrólito.

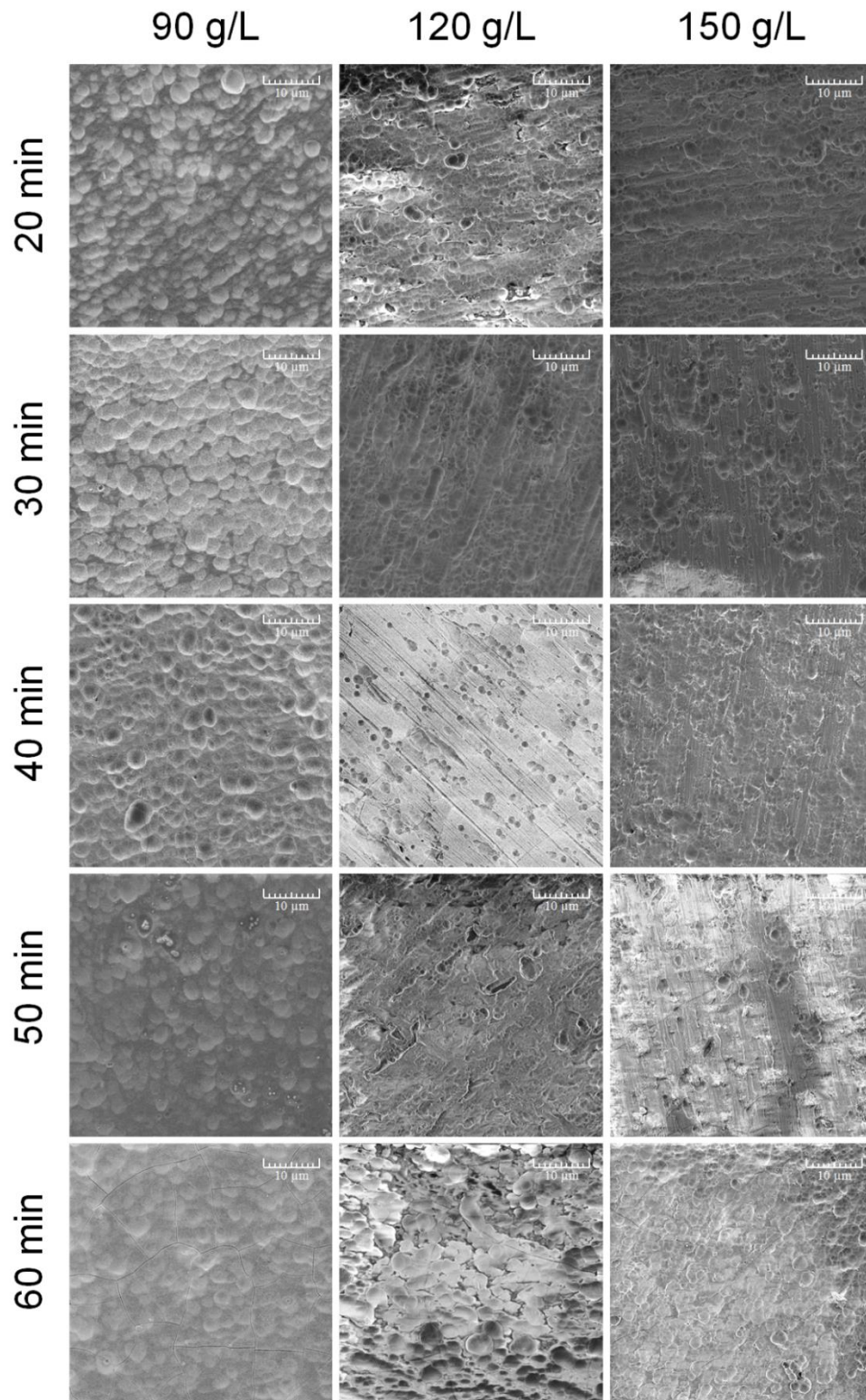
Figura 5.2 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 2024.



Fonte: Produção do autor.

Adicionalmente, foi utilizado MEV para analisar a superfície das amostras (Figura 5.3). Observa-se a presença de poros dispersos por toda a superfície e a presença de trincas em algumas imagens.

Figura 5.3 – Micrografias da superfície das amostras de liga 2024.

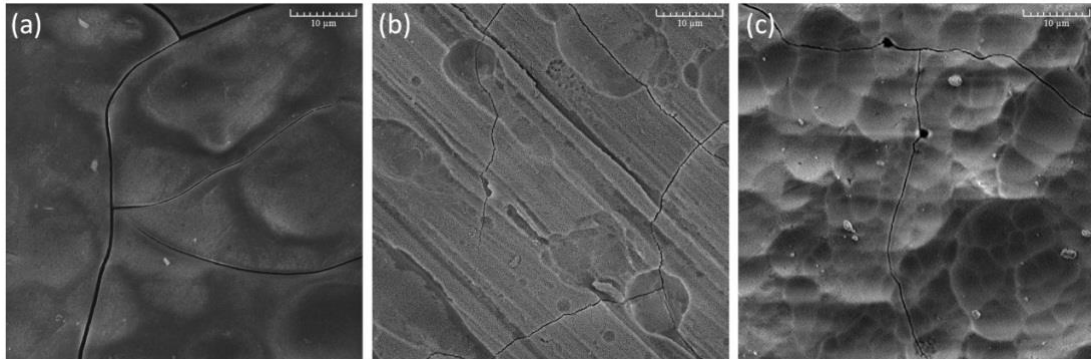


Ampliação de 1 kX.

Fonte: Produção do autor.

Amostras de maiores tempos de anodização apresentaram uma maior incidência de trincas, causadas possivelmente pela tensão gerada pelo aumento do volume de óxido (Figura 5.4).

Figura 5.4 – Incidência de trincas nas amostras de liga 2024.

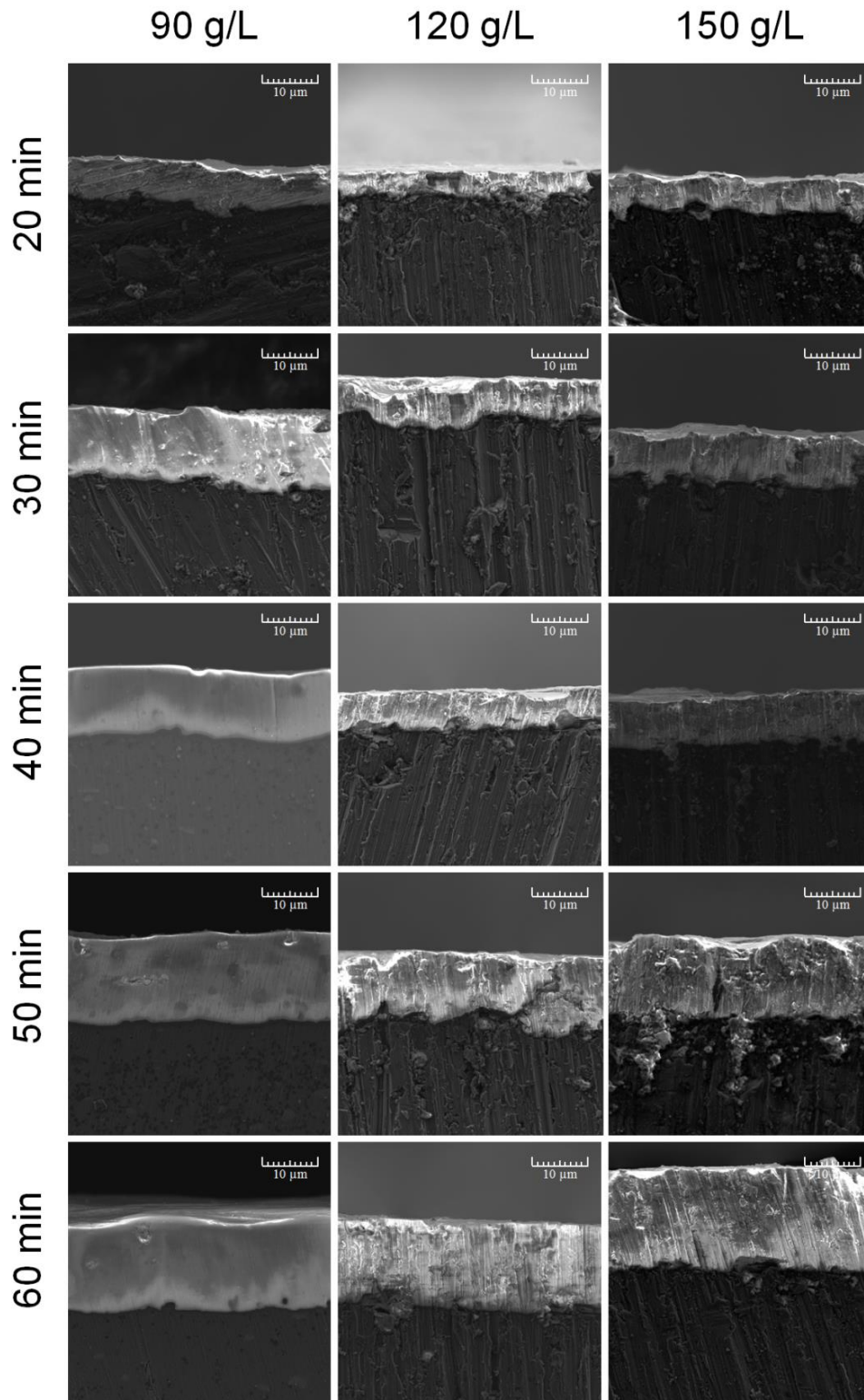


Micrografias (ampliação de 5 kX) superficiais das amostras anodizadas com (a) 90 g/L por 60 min; (b) 120 g/L por 40 min; (c) 150 g/L por 60 min.

Fonte: Produção do autor.

Foram obtidas micrografias da seção transversal das amostras anodizadas de liga 6061, expostas na Figura 5.5. Observa-se novamente uma tendência de aumento da espessura com o tempo.

Figura 5.5 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 6061.

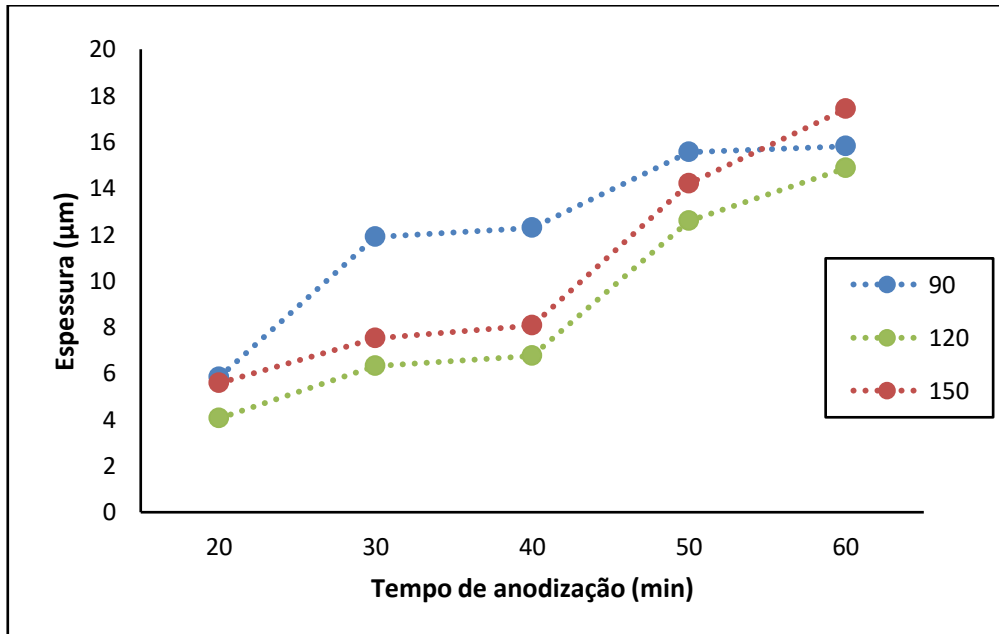


Ampliação de 6 kX.

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.6 traz os valores de espessura das camadas anódicas. Assim como as amostras de liga 2024, a espessura das camadas aumentou conforme o tempo de anodização adotado e as amostras anodizadas com 90 g/L de concentração de H_2SO_4 apresentaram maiores valores de espessura na maioria dos casos.

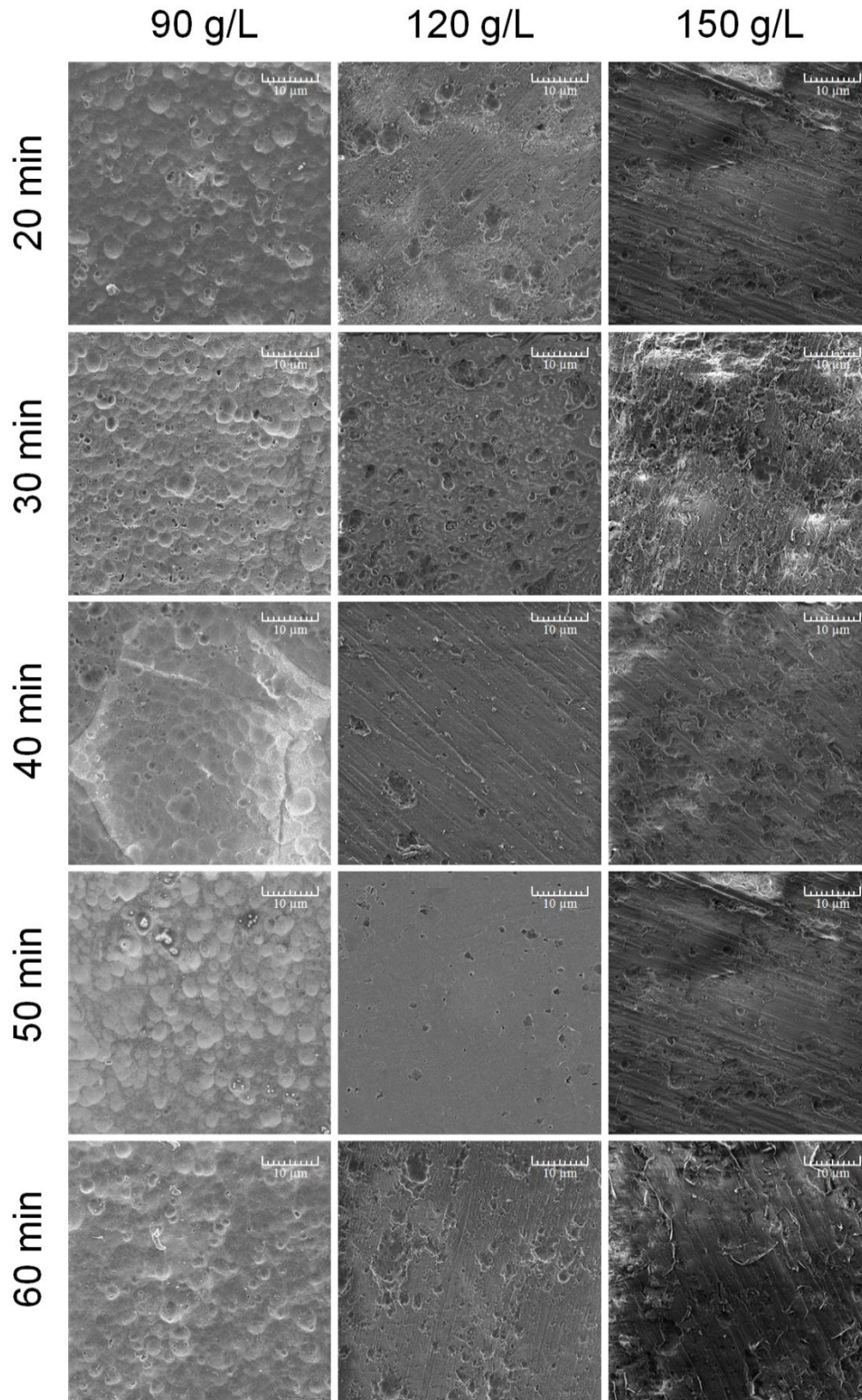
Figura 5.6 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 6061.



Fonte: Produção do autor.

As micrografias superficiais das amostras de liga 6061 (Figura 5.7) apresentaram menor incidência de trincas comparadas às imagens das amostras de liga 2024. Contudo, observa-se novamente a presença de poros dispersos por toda a superfície.

Figura 5.7 – Micrografias da superfície das amostras de liga 6061

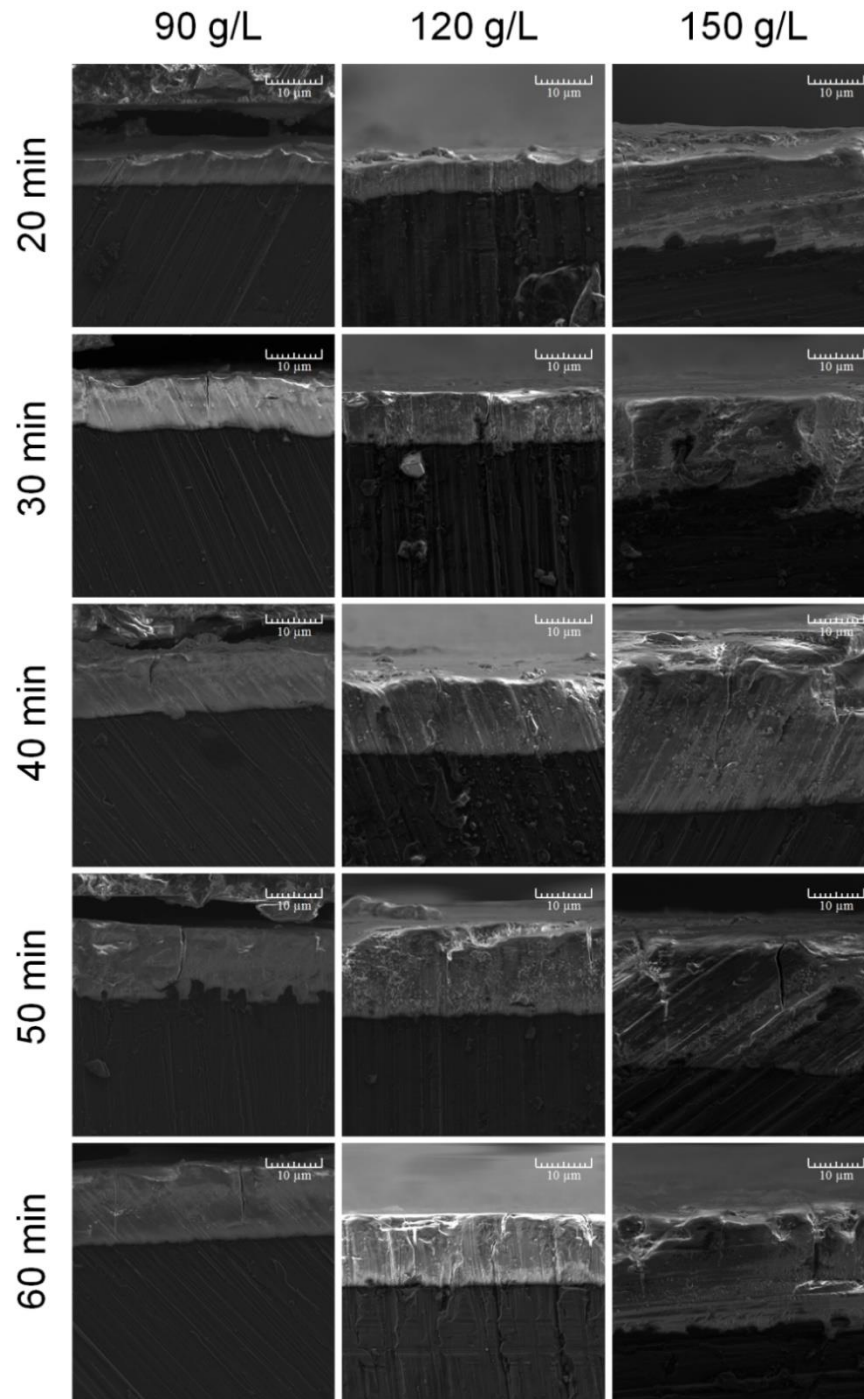


Ampliação de 1 kX.

Fonte: Produção do autor.

Assim como para ambas as ligas anteriores, foram obtidas micrografias da seção transversal das amostras de liga 7075 (Figura 5.8). De forma geral, pode-se observar a grande presença de trincas nas imagens.

Figura 5.8 – Micrografias da seção transversal das amostras de liga 7075.

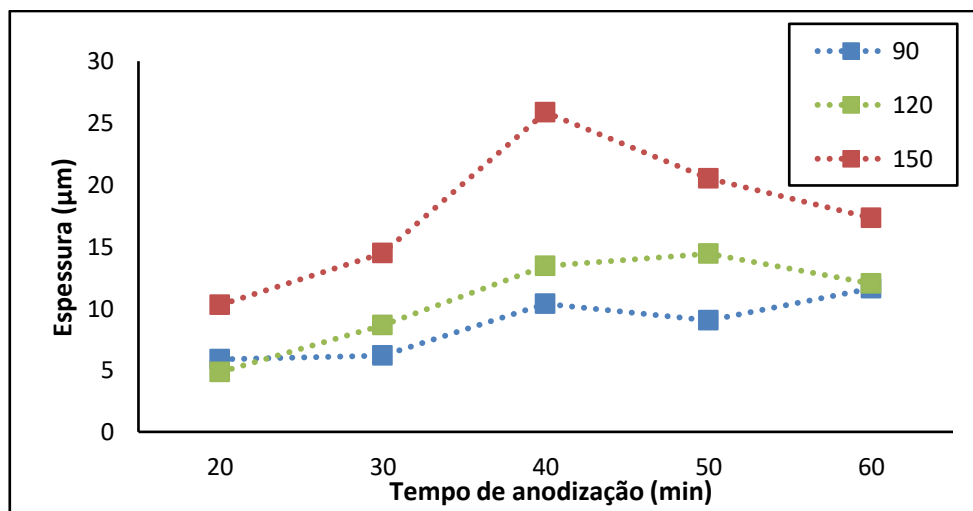


Ampliação de 6 kX.

Fonte: Produção do autor.

Diferente das ligas anteriores, a liga 7075 apresentou maiores valores de espessura para as amostras anodizadas em eletrólito de 150 g/L de H_2SO_4 (Figura 5.9). Além disso, algumas amostras de maior tempo de anodização apresentaram uma queda nos valores de espessura.

Figura 5.9 – Distribuição do valor de espessura das amostras de liga 7075.

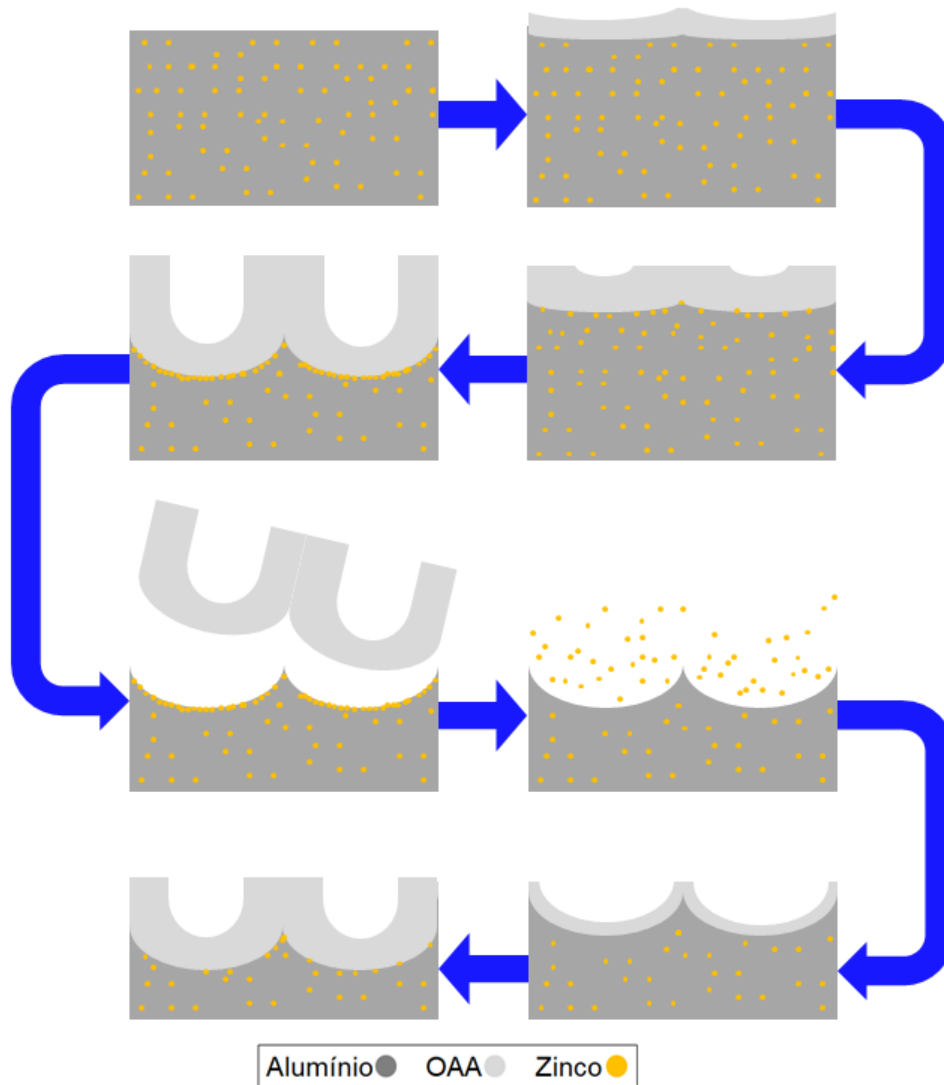


Fonte: Produção do autor.

Isso pode estar associado com a alta concentração de zinco na liga 7075. Ligas de alumínio que apresentam alta concentração desse elemento (em torno de 6% em massa) tendem a não responder bem à anodização (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 2008). Alguns estudos mostraram relação entre a presença de zinco durante a anodização de alumínio com o descolamento completo da camada anódica do substrato (HABAZAKI et al., 1997). Isso ocorre pela incapacidade do zinco de ser transportado através do óxido de alumínio. Dessa forma, o zinco presente na liga não é dissolvido para o eletrólito, sendo acumulado logo abaixo da camada anódica. Quando ocorre a delaminação do filme, a camada rica em zinco fica exposta ao eletrólito e é dissolvida permitindo que a camada anódica cresça novamente (ZHOU et al., 1996). O mecanismo descrito está representado na Figura 5.10. O filme de zinco acumulado entre a interface óxido/alumínio também está associado à evolução de hidrogênio na região, o que contribui para a delaminação da camada anódica (RUNGE; HOSSAIN, 2015). As ligas

2024 e 6061 apresentam baixas concentrações de zinco ($\leq 0,25$ % em massa) e aparentam não ser afetadas por esse fenômeno. Já a liga 7075 apresenta uma alta quantidade de zinco em sua composição (5,60 % em peso).

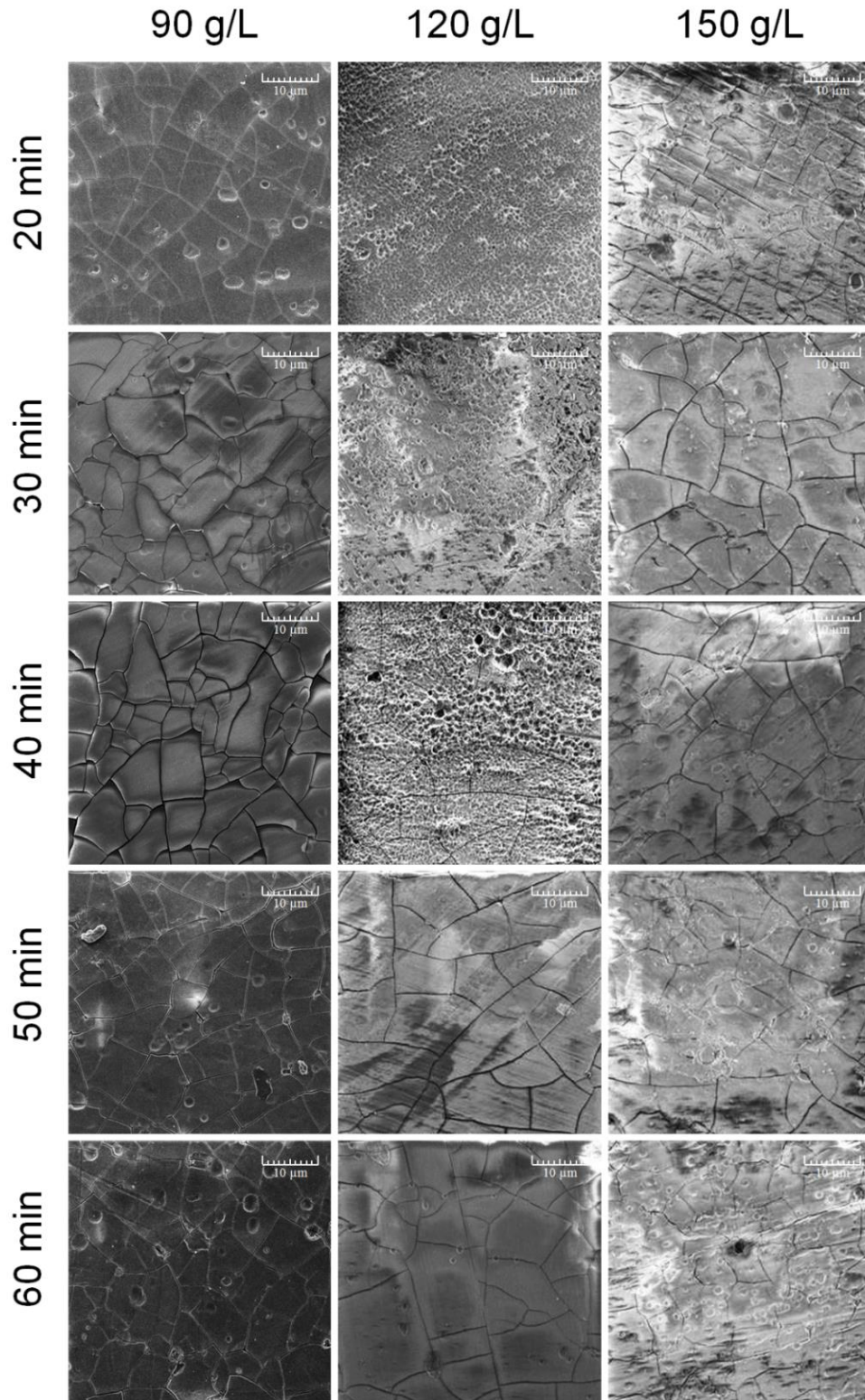
Figura 5.10 – Delaminação pelo acúmulo de zinco na interface óxido/metal.



Fonte: Produção do autor.

As micrografias das superfícies das amostras anodizadas de liga 7075 mostraram que a camada anódica apresentou um alto número de trincas (Figura 5.11). A presença de silício também é conhecida por contribuir para a irregularidade da interface entre o óxido e o substrato, gerando regiões preferenciais para a formação de trincas (SHIH, 2014).

Figura 5.11 – Micrografias da superfície das amostras de liga 7075.

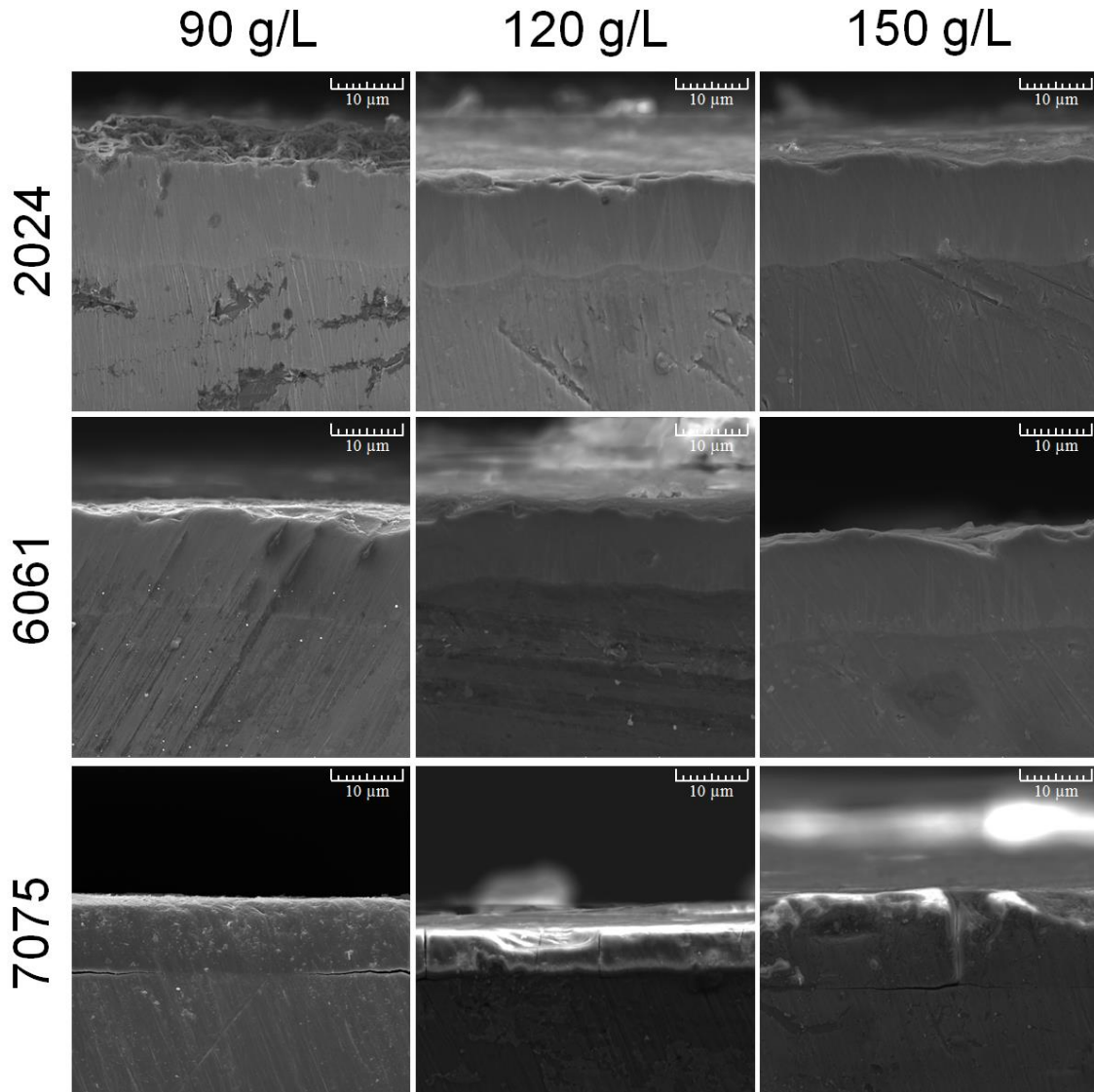


Ampliação de 1 kX.

Fonte: Produção do autor.

Por fim, as amostras que passaram pelo processo de eletrocoloração foram analisadas com MEV. A Figura 5.12 ilustra as seções transversais das amostras.

Figura 5.12 – Micrografias da seção transversal das amostras coloridas.



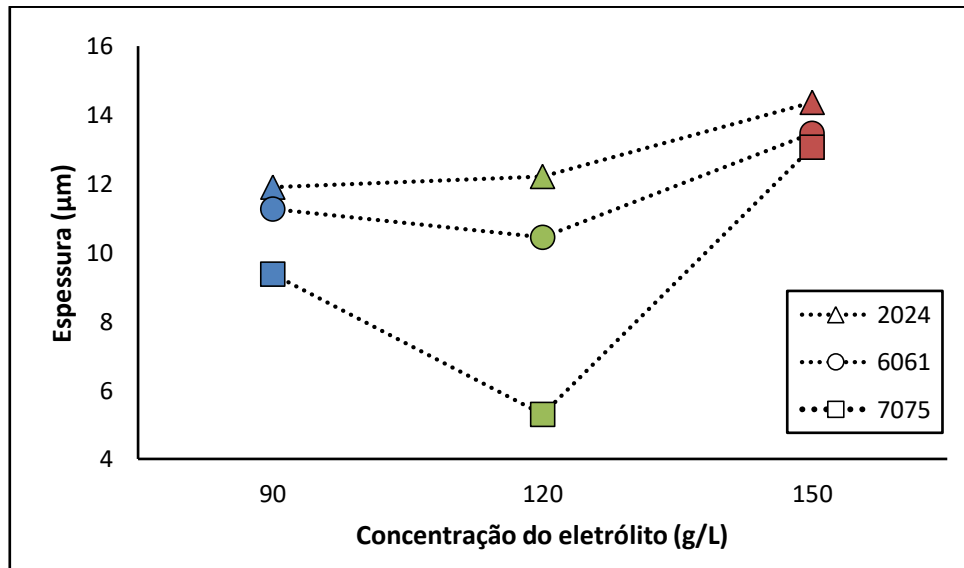
Ampliação de 6 kX.

Fonte: Produção do autor.

Como todas as amostras foram anodizadas por 40 minutos, não houve grandes mudanças de espessura (Figura 5.13). Uma exceção foi a amostra de liga 7075 anodizada com 120 g/L que apresentou uma menor espessura devido

provavelmente ao descolamento do filme com posterior reanodização do substrato.

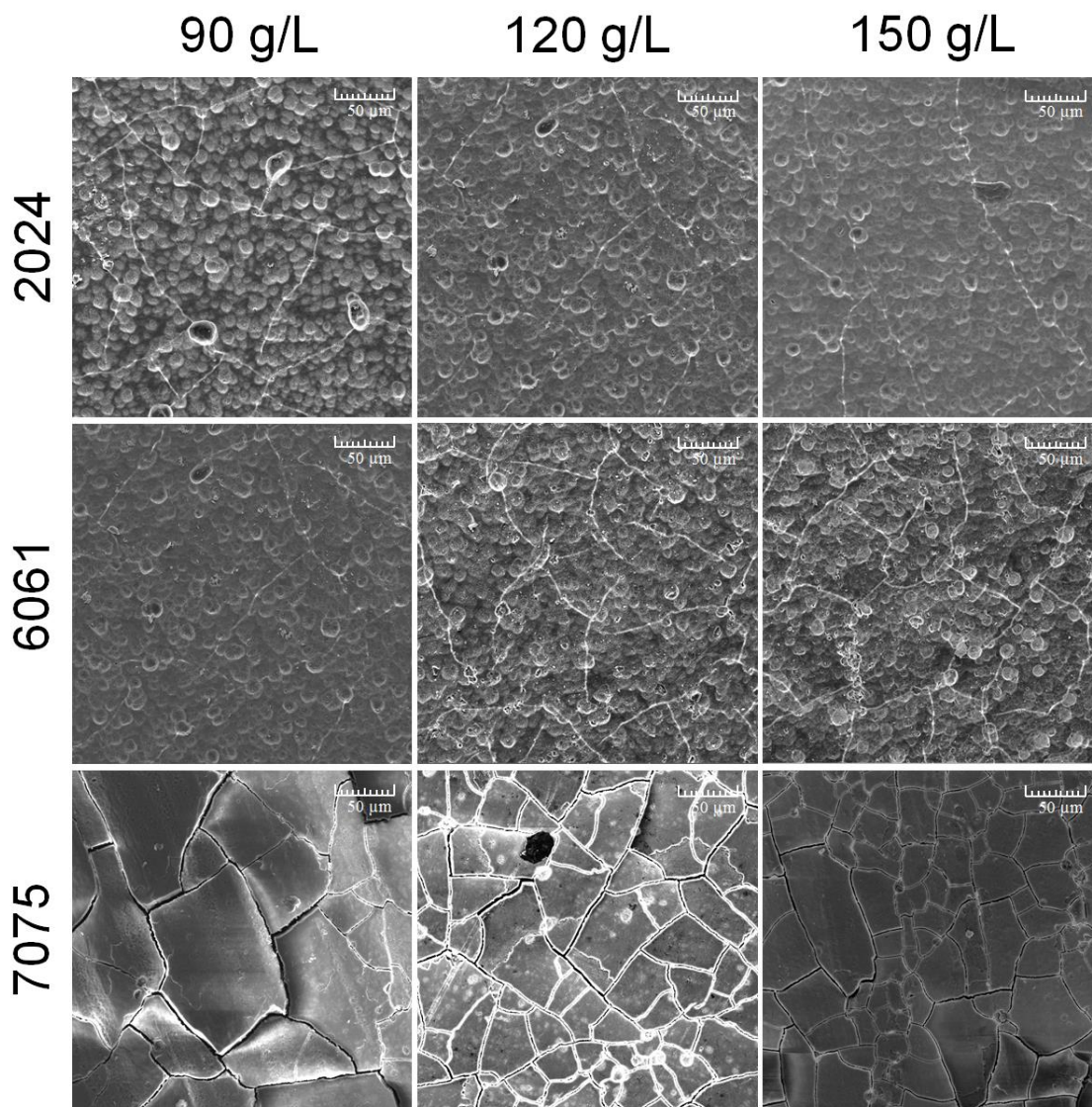
Figura 5.13 – Distribuição do valor de espessura das amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

As amostras apresentaram um acréscimo no número de trincas de acordo com o aumento da concentração de H_2SO_4 . Isso ocorreu possivelmente devido à maior incorporação de ânions de sulfato na estrutura da camada (Figura 5.14). A incorporação de ânions durante a anodização está associada com o aumento de tensão no interior do filme que pode levar ao aparecimento de trincas e micro poros (ÇAPRAZ, 2017). Também é possível notar que a liga 7075 apresentou de forma geral uma maior incidência de trincas comparada às ligas 2024 e 6061.

Figura 5.14 – Micrografias da superfície das amostras coloridas.



Ampliação de 1 kX.

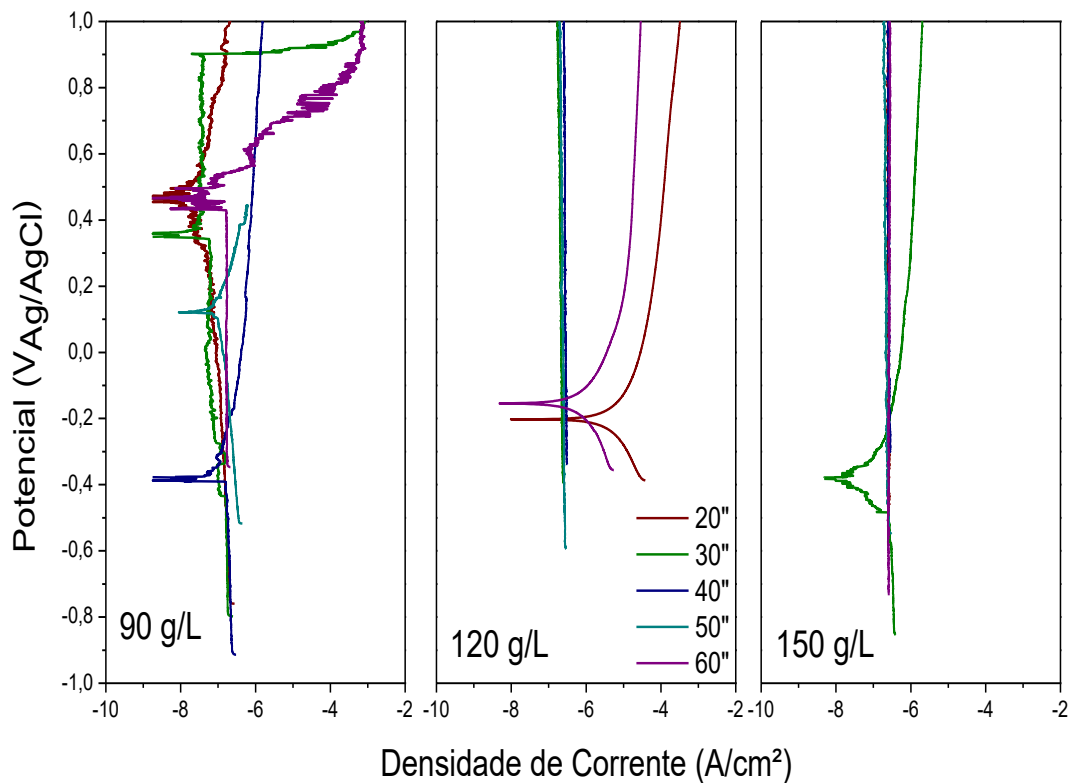
Fonte: Produção do autor.

5.2 Propriedades eletroquímicas

As curvas de PPD para as amostras de liga 2024 estão presentes na Figura 5.15. As amostras de liga 2024 anodizadas em eletrólito de H_2SO_4 com concentração de 90 g/L apresentaram passivação, porém em determinado momento houve rompimento devido ao ataque do cloreto à camada. Já as amostras produzidas com concentração de 120 g/L de H_2SO_4 não apresentaram pico transição ativo passiva, apresentando passivação com densidade de corrente estável em todo os potenciais avaliados, com exceção

das amostras anodizadas por 20 e 60 minutos as quais apresentaram transição catódico/anódica. As amostras produzidas com 150 g/L de H_2SO_4 tiveram um comportamento semelhante às amostras produzidas com 120 g/L de H_2SO_4 , tendo apresentado uma passivação por toda a faixa de potencial medido, com exceção da amostra de 30 minutos, que apresentou um pico de transição, apesar de ter mostrado uma certa resistência inicial. Os gráficos que mostraram polarização indicam a presença de trincas que expõem o substrato, enquanto os que não mostram polarização indicam um grande grau de passivação das camadas anódicas.

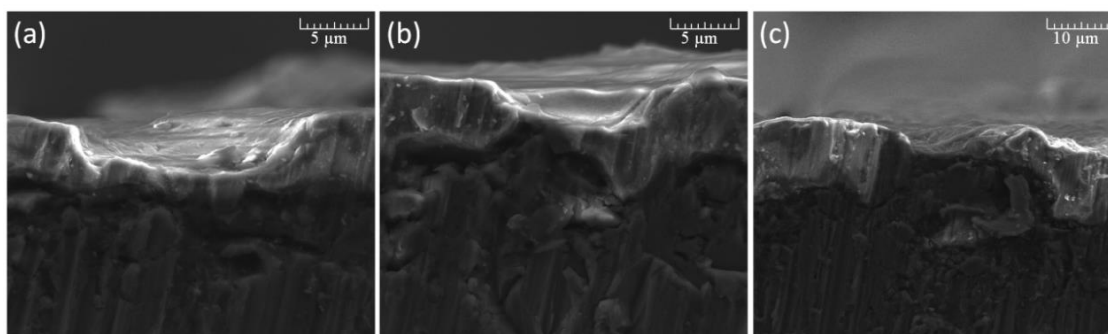
Figura 5.15 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 2024.



Fonte: Produção do autor.

Imagens de MEV das amostras que sofreram polarização (20 e 60 min anodizadas com 120 g/L) mostraram a presença de falhas na camada de óxido que podem justificar a polarização (Figura 5.16).

Figura 5.16 – Falhas nas camadas anódicas das amostras de liga 2024.

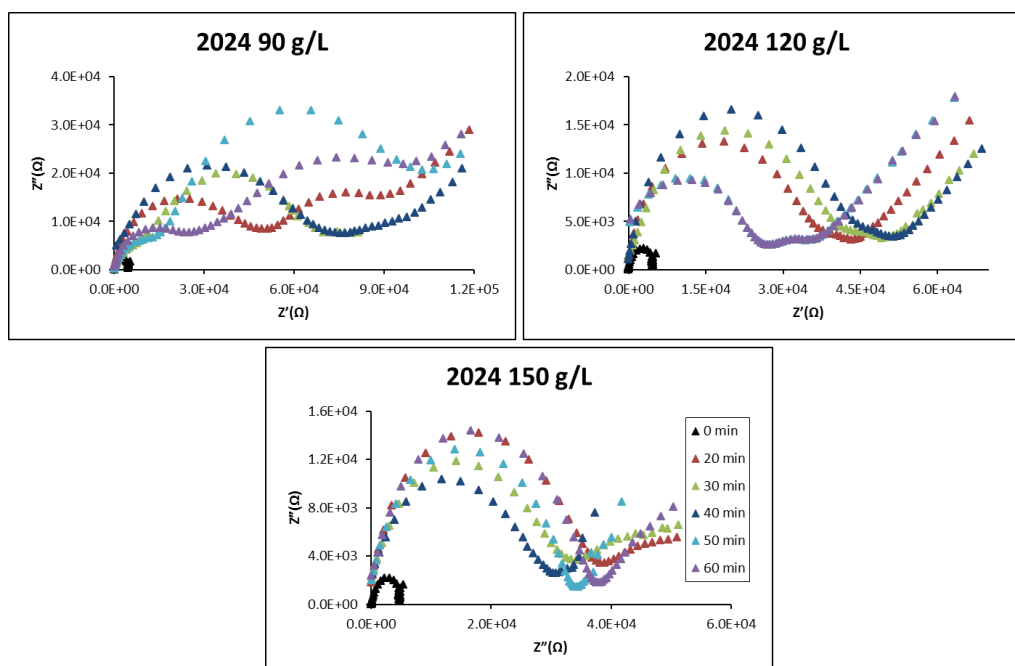


Amostra de liga 2024 (a) e (b) anodizada por 20 minutos com eletrólito de 120 g/L e (c) anodizada por 60 minutos com eletrólito de 120 g/L. Ampliação de 10 kX para as imagens (a) e (b); Ampliação de 5 kX para a amostra (c).

Fonte: Produção do autor.

Por meio dos ensaios de EIE, foi possível obter os gráficos de Nyquist das amostras de alumínio de liga 2024, apresentados na Figura 5.17. O gráfico de Nyquist para o alumínio anodizado geralmente apresenta dois arcos capacitivos, o primeiro referente à camada barreira e o segundo referente à camada porosa (BARCIA; CAMARA; MATTOS, 1987).

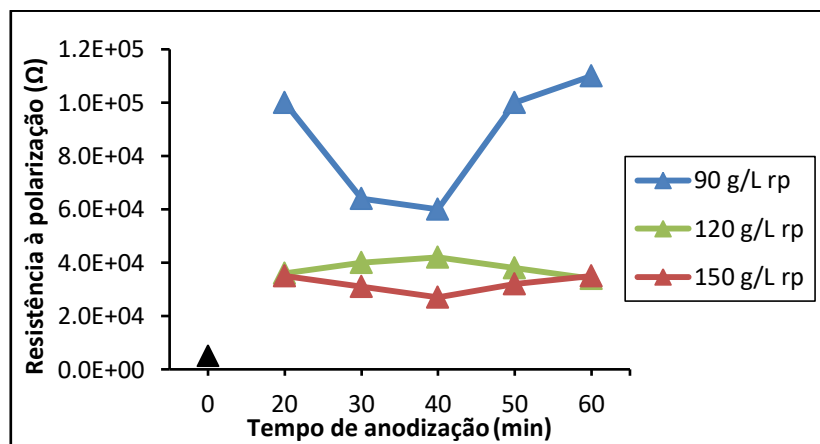
Figura 5.17 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 2024.



Fonte: Produção do autor.

Analisando os resultados de resistência à polarização obtidos para a liga 2024 (Figura 5.18), observa-se que as amostras anodizadas com 90 g/L de ácido sulfúrico obtiveram um valor de resistência à polarização maior, podendo ser associado a um melhor desempenho em relação à resistência à corrosão, em todos os tempos avaliados em comparação às outras ligas. Isso indica que o uso de eletrólitos mais fortes tem um efeito prejudicial na resistência à corrosão desta liga, provavelmente pelo surgimento de trincas.

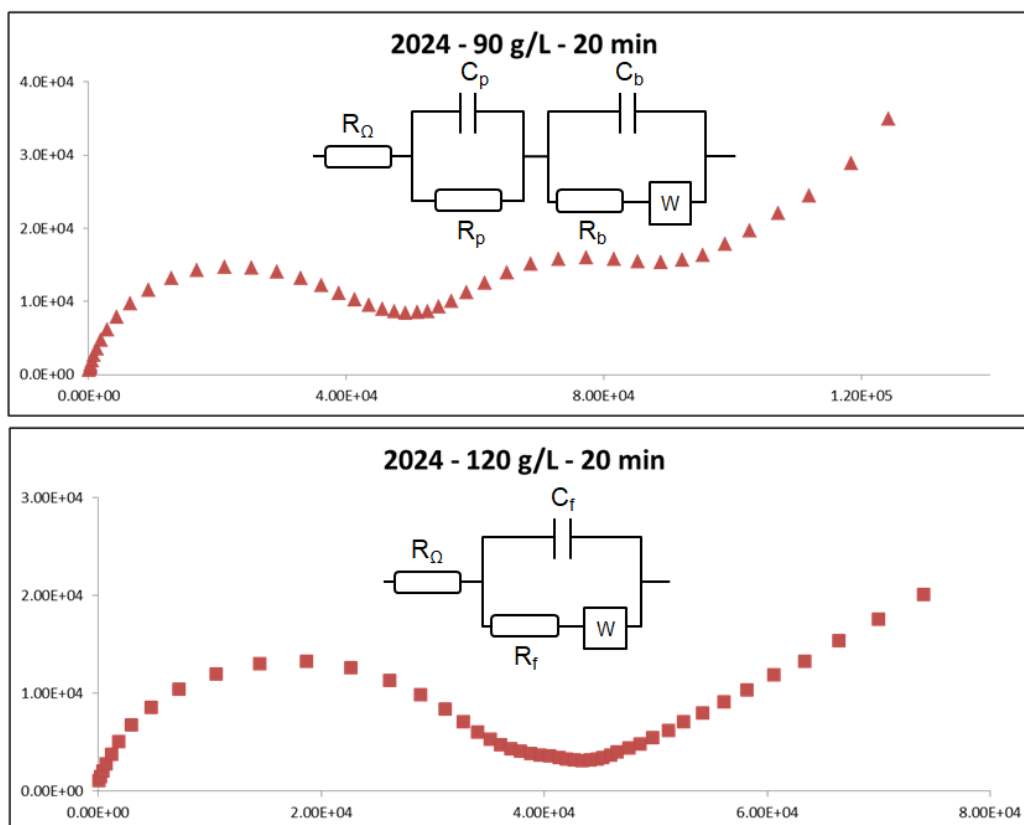
Figura 5.18 – Variação dos valores de Rp das amostras de liga 2024.



Fonte: Produção do autor.

Algumas amostras apresentaram dois semicírculos enquanto outras apenas um, sendo possível, dessa forma, fazer considerações a respeito do circuito equivalente representativo para cada amostra. A Figura 5.19 apresenta um exemplo para cada situação. A presença de dois semicírculos indica uma camada de maior integridade, uma vez que o circuito equivalente representativo remete ao óxido poroso e barreira. Paralelamente, amostras que apresentaram apenas um semicírculo mostram evidências que há caminhos alternativos para passagem de corrente, indicando a presença de trincas.

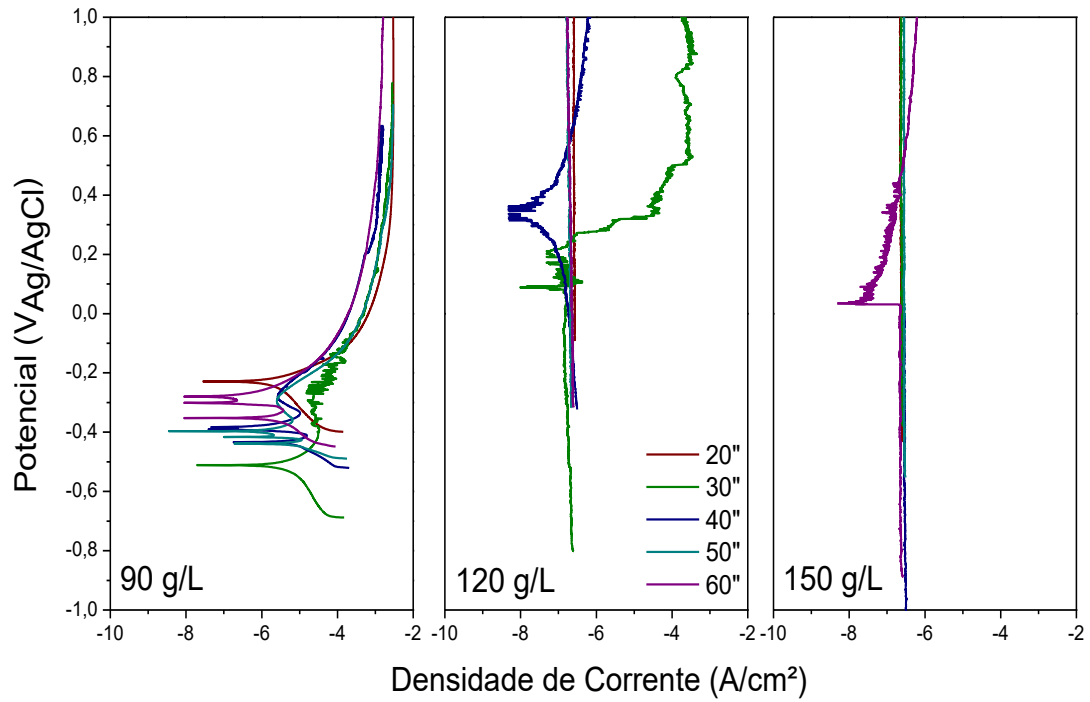
Figura 5.19 – Amostras de liga 2024 com um e dois semicírculos e seus respectivos circuitos equivalentes representativos.



Fonte: Produção do autor.

As curvas de polarização das amostras da liga 6061 (Figura 5.20) anodizadas em 90 g/L de H_2SO_4 , apresentaram transição ativo/passiva, algumas com múltiplos potenciais de corrosão. A ocorrência desses múltiplos potenciais de transição catódico anódico em metais está associada principalmente à instabilidade do filme passivo. No entanto, diversos trabalhos apontam que fatores operacionais como velocidade de varredura e concentração da solução têm um impacto significativo na presença deste fenômeno (LI et al., 2016). No caso das peças anodizadas com 120 g/L de H_2SO_4 , não há pico de transição, com passivação estável para as amostras de 20, 50 e 60 minutos, e as demais tendo demonstrado rompimento do filme em determinado momento. As amostras de 150 g/L H_2SO_4 apresentaram uma maior janela de potenciais sem variação da densidade de corrente, indicando um alto perfil de passivação da camada anódica, tendo apenas a amostra de 60 minutos aparentado ter sofrido algum dano pelo cloreto.

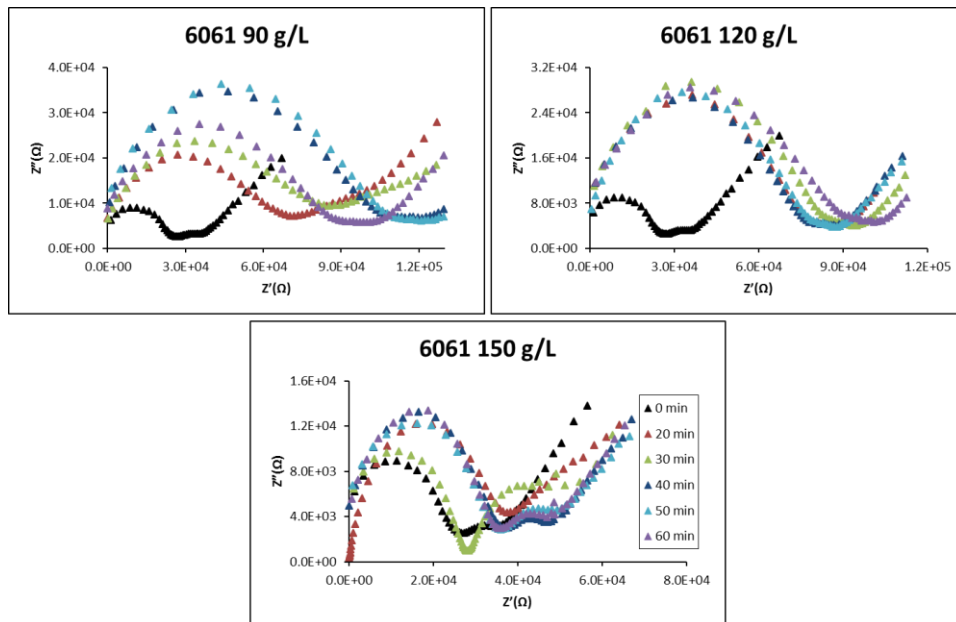
Figura 5.20 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 6061.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.21 representa os gráficos de Nyquist obtidos com EIE das amostras de liga 6061.

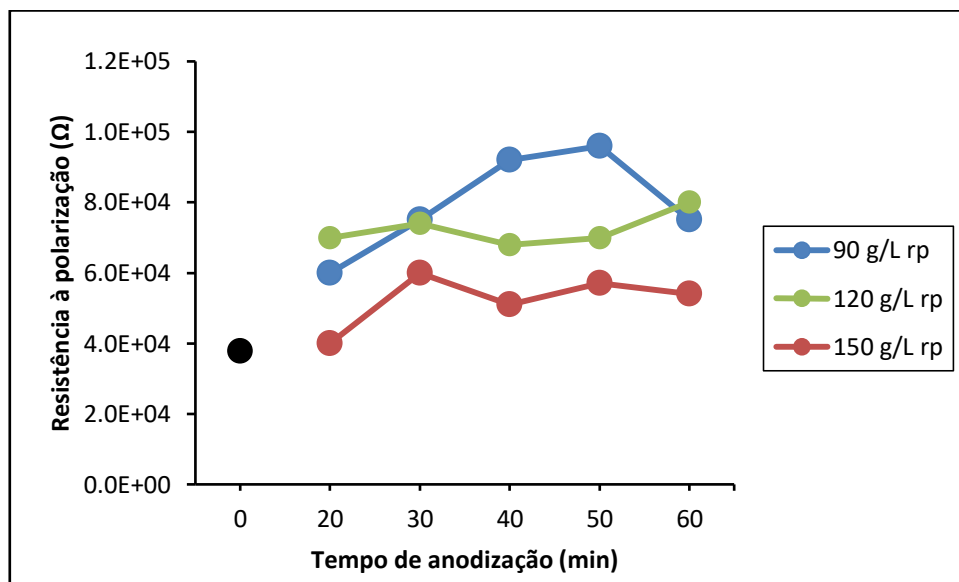
Figura 5.21 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 6061.



Fonte: Produção do autor.

Analisando os valores de Rp obtidos para a liga 6061 (Figura 5.22), podemos verificar que as amostras anodizadas em eletrólito com menor concentração de ácido sulfúrico apresentaram de forma geral uma maior resistência a polarização, podendo ser associada a um o melhor desempenho contra corrosão. O conjunto anodizado com 90 g/L H₂SO₄ apresentou crescimento da resistência à polarização com o tempo, chegando ao ápice na amostra anodizada por 50 minutos e entrando em declínio na amostra de 60 minutos. Já para as amostras anodizadas em 120 g/L H₂SO₄, existe uma certa constância nos resultados. Por último, as amostras anodizadas em concentração de 150 g/L H₂SO₄ apresentaram um menor desempenho protetivo.

Figura 5.22 – Variação dos valores de Rp das amostras de liga 6061.

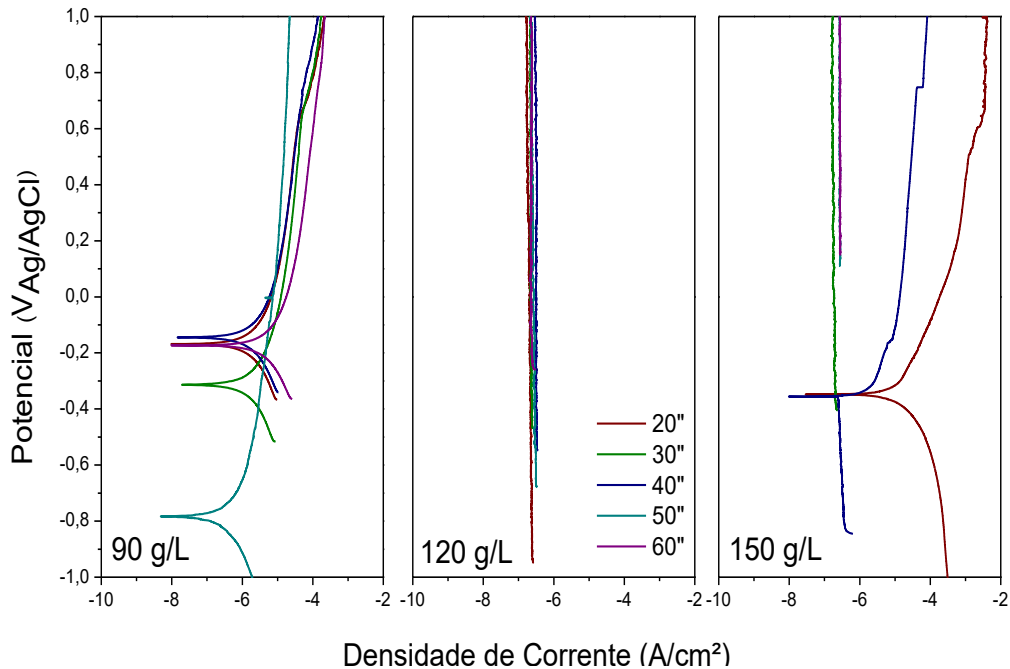


Fonte: Produção do autor.

As amostras de liga 7075 apresentaram um comportamento muito característico nos ensaios de polarização para cada condição de anodização (Figura 5.23). Todas as amostras anodizadas em 90 g/L de H₂SO₄ transição ativo/passivo, assim como todas as amostras de 120 g/L de H₂SO₄ apresentaram passivação estável, ou seja, não apresentaram picos de transição catódico anódico. Apenas as amostras anodizadas com 150 g/L de H₂SO₄, apresentaram tanto pico de transição (amostras de 20 e 40 minutos), quanto passivação contínua (amostras de 30, 50 e 60 minutos). Isso pode ser

explicado pela presença de trincas que expuseram o substrato em todas as amostras de 90 g/L e para amostras anodizadas por 20 e 40 minutos com eletrólito de 150 g/L. As demais amostras, apesar de terem apresentado em muitos casos de presença de trincas nas micrografias, não tiveram seu substrato exposto.

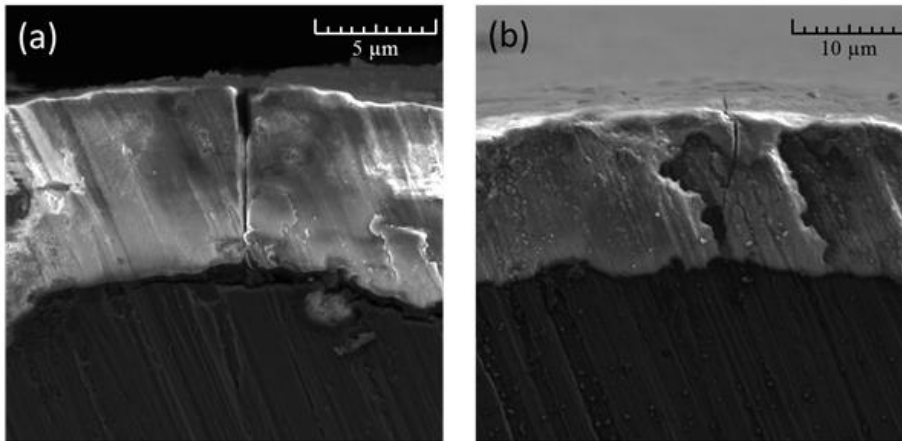
Figura 5.23 – Gráficos de PPD para as amostras de liga 7075.



Fonte: Produção do autor.

Um exemplo de trinca expondo o substrato pode ser visto na Figura 5.24 (a). As demais amostras, apesar de terem apresentado em muitos casos a presença de trincas nas micrografias, não tiveram seu substrato exposto. A Figura 5.24 (b) exemplifica uma trinca não expondo o substrato.

Figura 5.24 – Trincas em amostras de liga 7075.

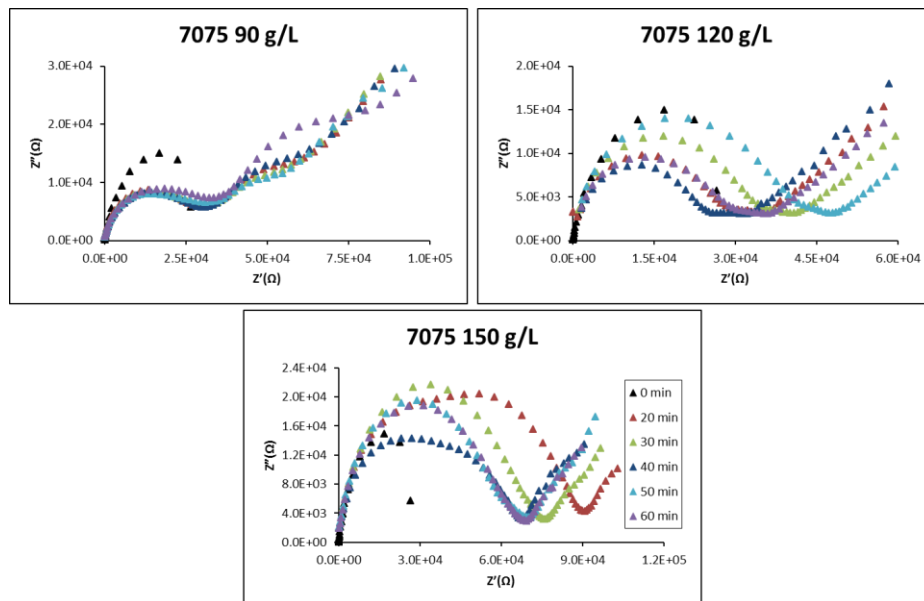


Amostra de liga 7075 (a) anodizada por 30 minutos com eletrólito de 90 g/L e (b) anodizada por 40 minutos com eletrólito de 120 g/L. Ampliação de 15 kX para a imagem (a) e 7 kX para amostra (b).

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.25 representa os gráficos de Nyquist obtidos com EIE das amostras de liga 7075.

Figura 5.25 – Gráficos de Nyquist das amostras de liga 7075.

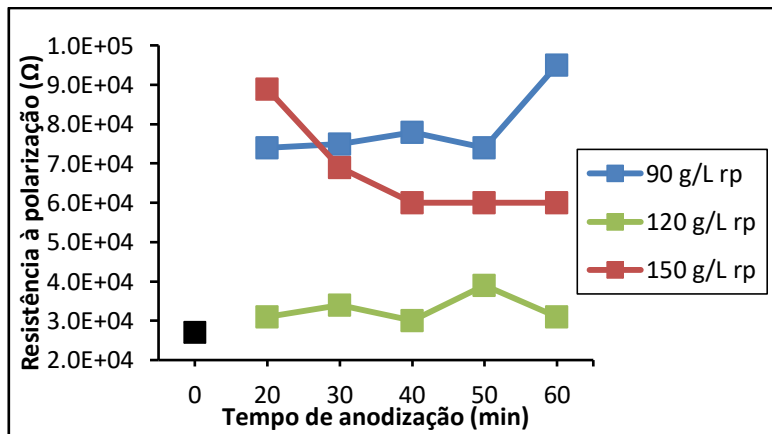


Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.26 mostra que a liga 7075 obteve melhores valores de R_p com eletrólito de concentração de 90 g/L H_2SO_4 . No entanto, ela se diferencia das

duas ligas já apresentadas por ser a única que demonstrou bons resultados com o uso de eletrólitos com maior concentração de H_2SO_4 (150 g/L). Já as amostras anodizadas com 120 g/L H_2SO_4 apresentaram valores de R_p muito próximos até mesmo do alumínio não anodizado.

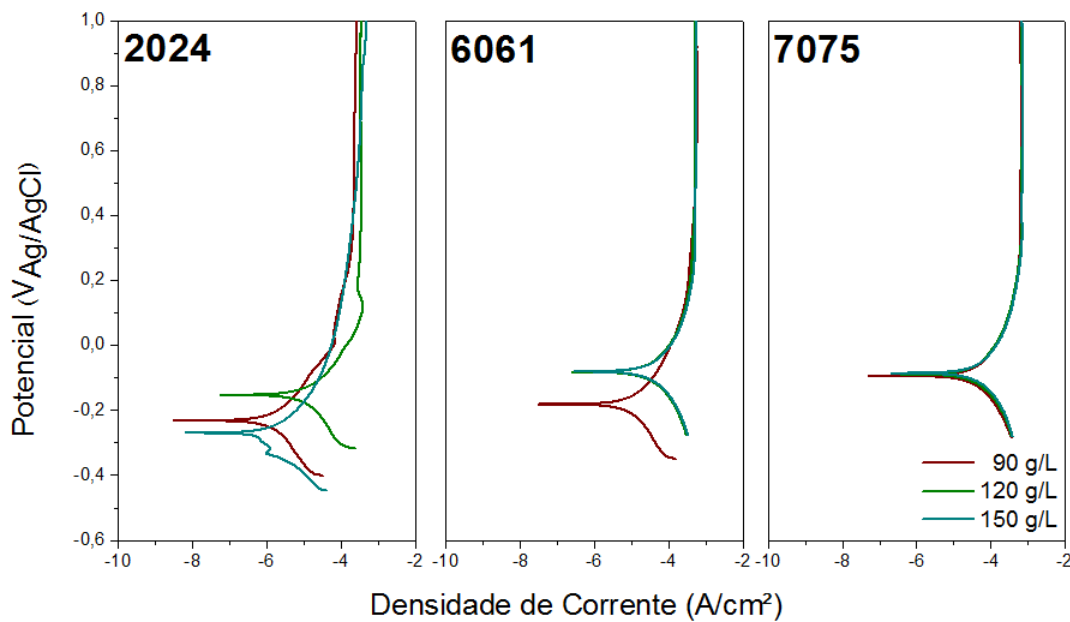
Figura 5.26 – Variação dos valores de R_p das amostras de liga 7075.



Fonte: Produção do autor.

Devido ao grande número de trincas nas amostras coloridas, todos os ensaios de PPD apresentaram curvas de polarização com picos de transição ativo/passivo, como pode ser visto na Figura 5.27.

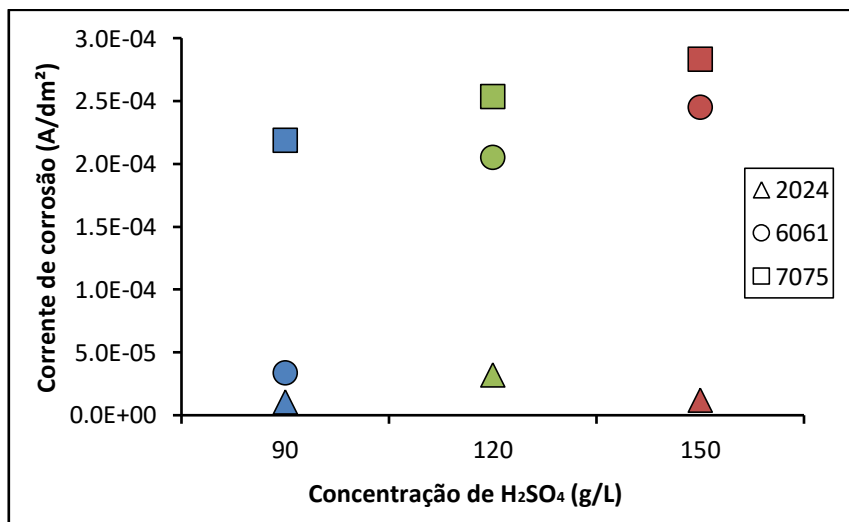
Figura 5.27 – Gráficos de PPD para as amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

Como todo o conjunto referente ao tempo de anodização de 40 minutos apresentou curvas de polarização bem definidas, foram obtidos os valores de corrente de corrosão (i_o) das amostras por meio da técnica de extrapolação de Tafel (Figura 5.28). Os resultados obtidos mostraram um aumento geral de i_o , e conseqüentemente de taxa de corrosão, com o uso de maiores concentrações de H_2SO_4 . Além disso, ficou evidente que a liga 2024 anodizada e colorida apresenta uma maior resistência à corrosão e, paralelamente, a liga 7075 a menor resistência à corrosão.

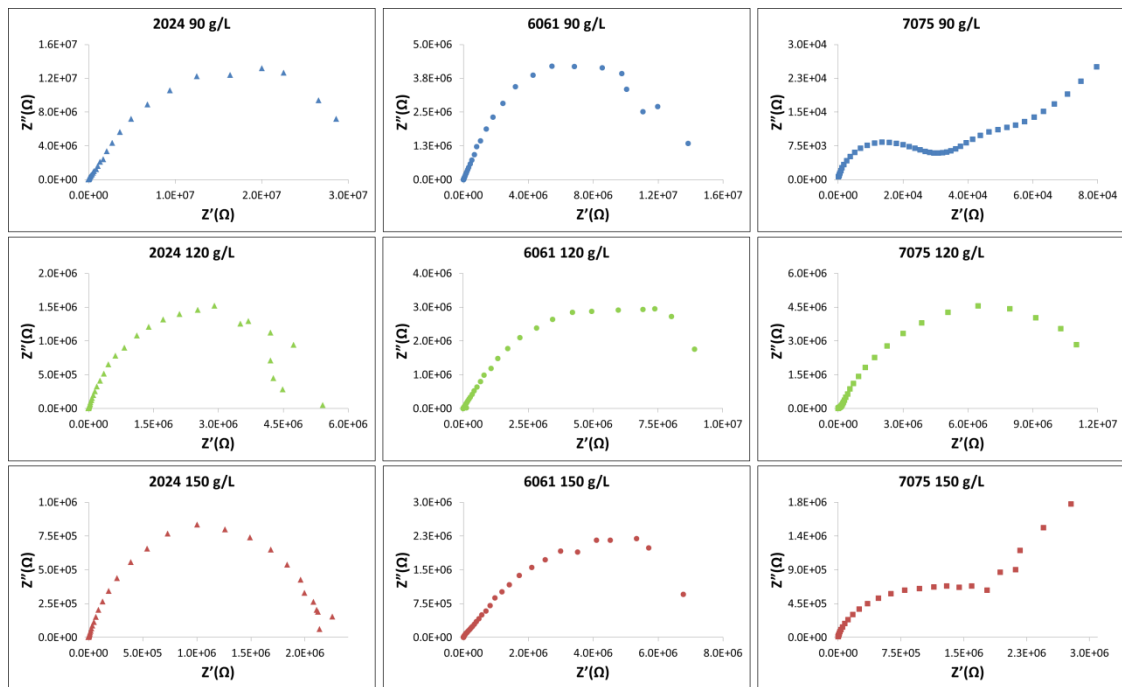
Figura 5.28 – Distribuição dos valores de i_o para as amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

Por fim, foram obtidos também os gráficos de Nyquist para as amostras anodizadas e coloridas (Figura 5.29).

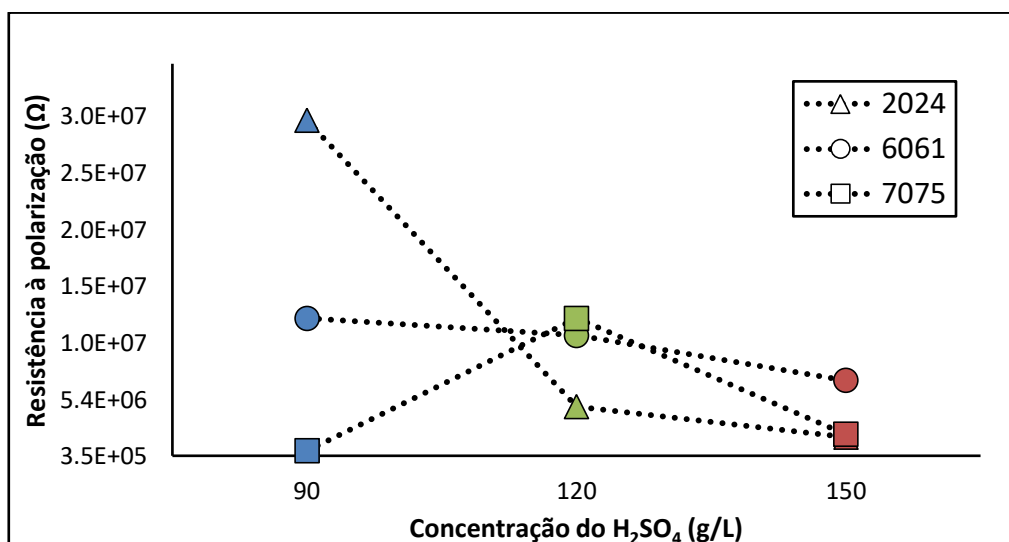
Figura 5.29 – Gráficos de Nyquist das amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

Os resultados obtidos com EIE mostram uma diminuição da resistência à polarização e, por consequência, um declínio da resistência à corrosão, de acordo com o aumento da concentração de ácido sulfúrico durante a anodização (Figura 5.30), corroborando em parte com os resultados obtidos com PPD. Isso é explicado pelos pontos abordados no Item 5.1. O uso de eletrólitos mais concentrados aumenta a incorporação de íons de sulfato no óxido de alumínio aumentando a tensão no interior do filme e contribuindo para o aparecimento de trincas, comprometendo a proteção do metal pela camada anódica. Diferente dos resultados obtidos com PPD, os resultados obtidos com EIE não mostram uma superioridade da liga 2024 para todas as condições de concentração de eletrólito utilizadas.

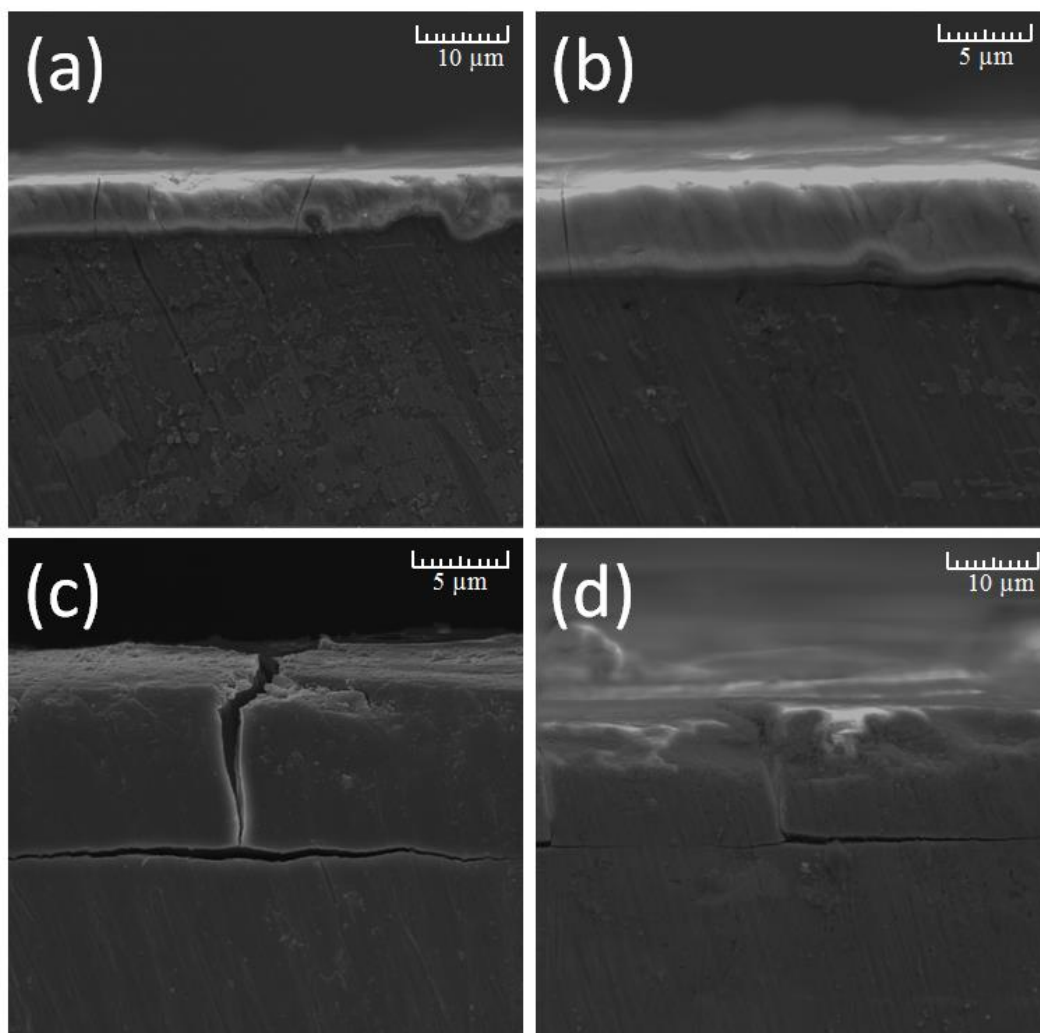
Figura 5.30 – Variação dos valores de Rp das amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

A principal exceção para essa tendência é a liga 7075, sobretudo a amostra anodizada em 120 g/L H₂SO₄. Como foi discutido no Item 5.1, essa amostra possivelmente sofreu descolamento da camada com posterior reanodização do substrato. Por esse motivo, a segunda camada pode ter demonstrado uma maior aderência ao substrato de alumínio resultando em menor área exposta do metal. Isso é corroborado pela investigação da seção transversal da amostra realizada por MEV. As Figuras 5.31 (a) e (b) mostram trincas menos largas e uma menor incidência de descolamento de filme nessa amostra. Ao passo que as Figuras 5.31 (c) e (d) mostram que as amostras anodizadas com 90 e 150 g/L de H₂SO₄ estiveram sujeitas em maior grau a esses fenômenos.

Figura 5.31 – Trincas nas amostras de liga 7075 coloridas.



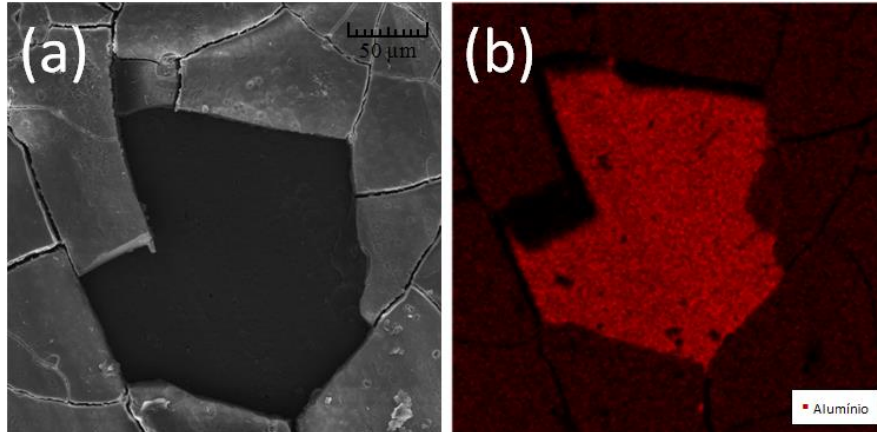
Micrografia das amostras de liga 7075 anodizadas e coloridas com concentração de H_2SO_4 de (a) e (b) 120 g/L; (c) 90 g/L; (d) 150 g/L. Ampliação de 5 kX nas imagens (a) e (d); Ampliação de 10 kX nas imagens (b) e (c).

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.31 (c) também evidencia que a amostra anodizada com 90 g/L H_2SO_4 apresentou trincas maiores, justificando a razão de ter tido um pior desempenho que as demais amostras de liga 7075 mesmo apresentando uma menor incidência de trincas nas micrografias de superfície. Uma análise mais detalhada da superfície da amostra colorida de liga 7075 anodizada com 90 g/L

mostrou até mesmo o descolamento de pedaços da camada, expondo o substrato (Figura 5.32).

Figura 5.32 – Descolamento de camada em amostra de liga 7075 anodizada colorida.

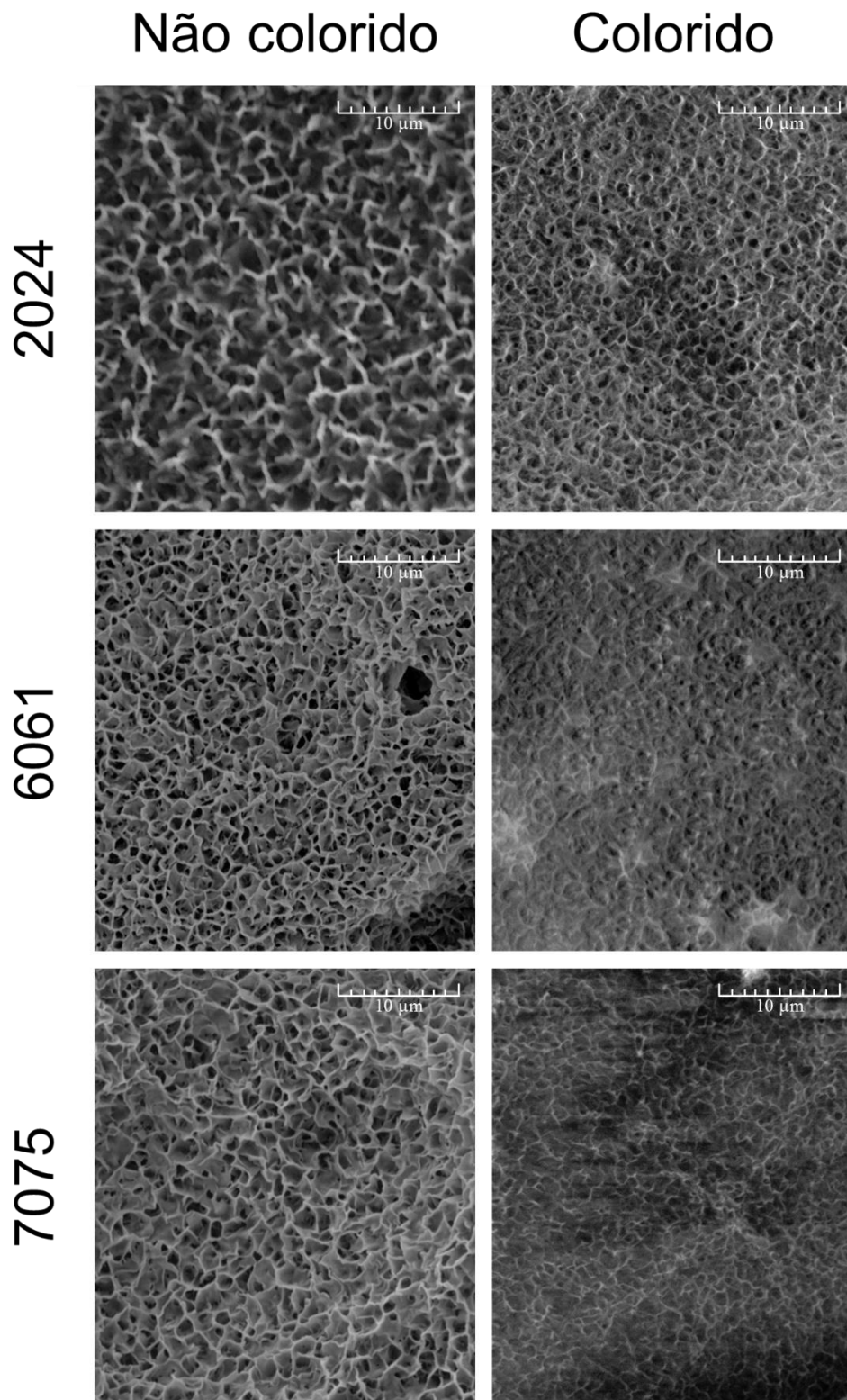


(a) Micrografia (ampliação de 1 kX) e (b) EDS de área desprendida da camada anódica da amostra de liga 7075 colorida e anodizada em 90g/L.

Fonte: Produção do autor.

Por fim, todas as amostras coloridas tiveram resultados de R_p muito maiores em comparação às amostras não coloridas produzidas com as mesmas condições de concentração de eletrólito e tempo de anodização. A análise de MEV das amostras mostrou uma melhor selagem dos poros das camadas coloridas o que possivelmente contribuiu para o aumento na capacidade protetiva. Além disso, a eletrocoloração por se tratar de um processo de natureza eletroquímica, tende a modificar as características dos poros, o que pode ter contribuído para a diferença morfológica e protetiva das camadas. A Figura 5.33 traz as micrografias das amostras não coloridas e coloridas.

Figura 5.33 – Poros das amostras não coloridas e coloridas.



MEV das amostras não coloridas e coloridas com ampliação de 50 kX.

Fonte: Produção do autor.

5.3 Propriedades termo-ópticas

Após inspeção visual, mostrou-se evidente que as amostras de liga 7075 não responderam bem ao processo de eletrocoloração. Enquanto as amostras de liga 2024 e 6061 mostraram uma coloração negra, as amostras de liga 7075 apresentaram uma coloração prateada (Figura 5.34).

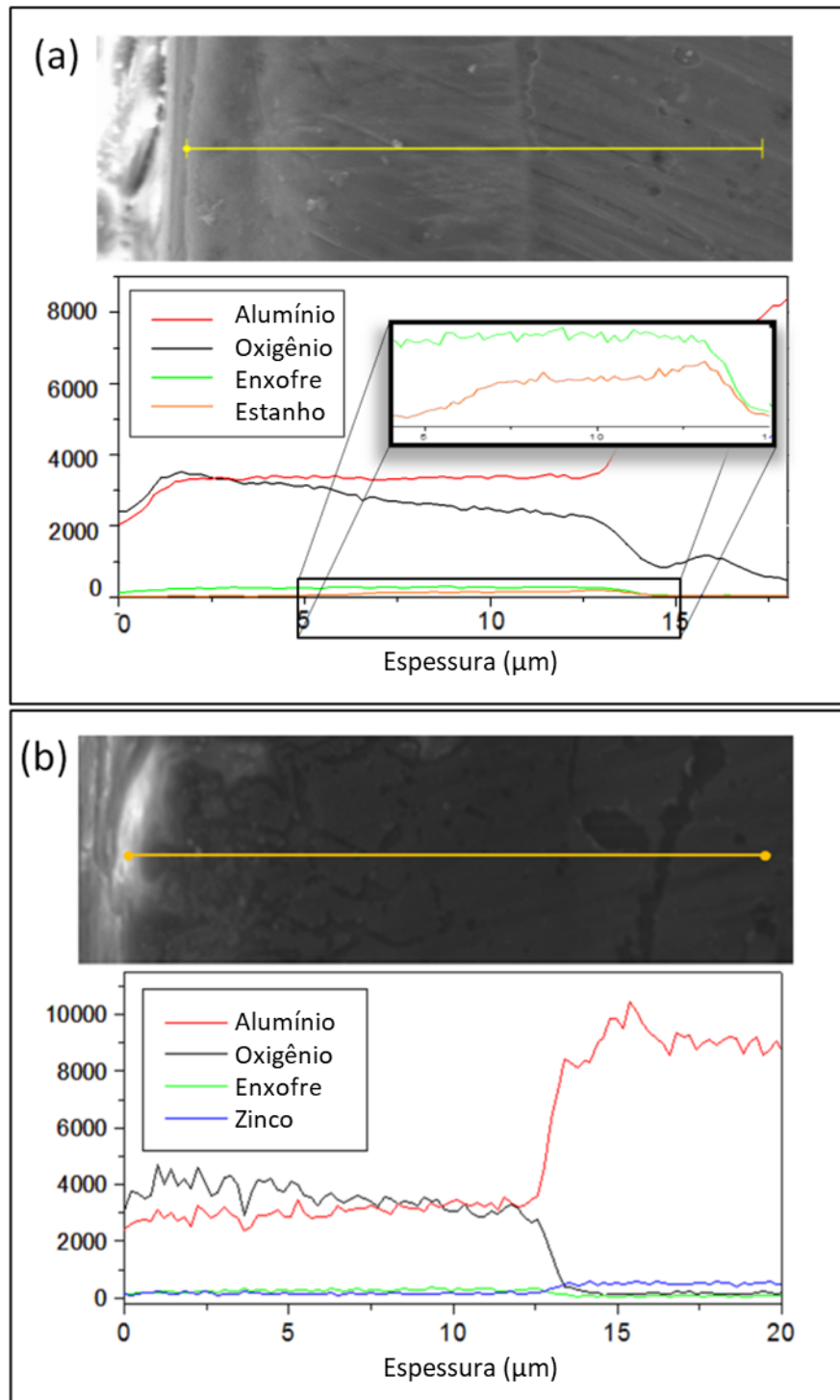
Figura 5.34 – Amostras coloridas.



Fonte: Produção do autor.

A técnica de EDS foi utilizada para avaliar a deposição de Sn no fundo dos poros da camada anódica. Amostras que obtiveram uma coloração negra satisfatória apresentaram picos de Sn próximos da interface óxido/metálico, como exemplificado na Figura 5.35 (a). Já para as amostras de liga 7075, não houve a detecção de Sn, como pode ser visto na Figura 5.35 (b).

Figura 5.35 – EDS de amostra com e sem coloração negra.



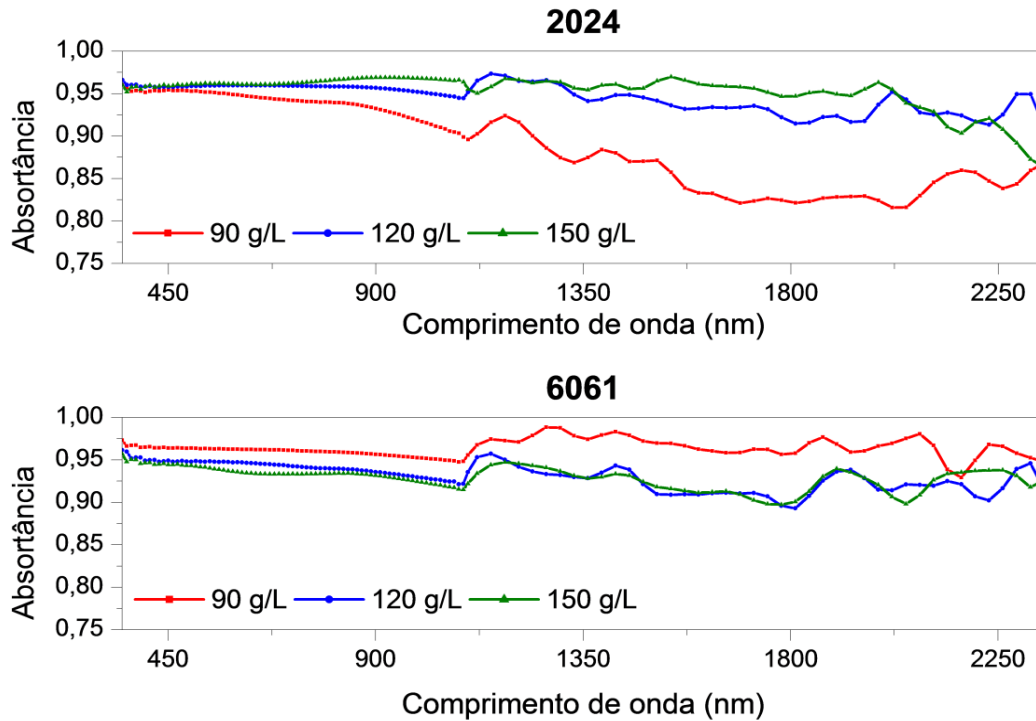
EDS das amostras coloridas (a) de liga 2024 anodizada com 120 g/L H_2SO_4 e (b) de liga 7075 anodizada com 150 g/L H_2SO_4 .

Fonte: Produção do autor.

Tendo em vista que as amostras de liga 7075 não apresentaram desempenho satisfatório na coloração, elas não foram caracterizadas pelos testes termo-ópticos subsequentes.

Os espectros de absorvância das amostras das ligas 2024 e 6061 obtidos através do sistema espectrofotômetro estão representados na Figura 5.36.

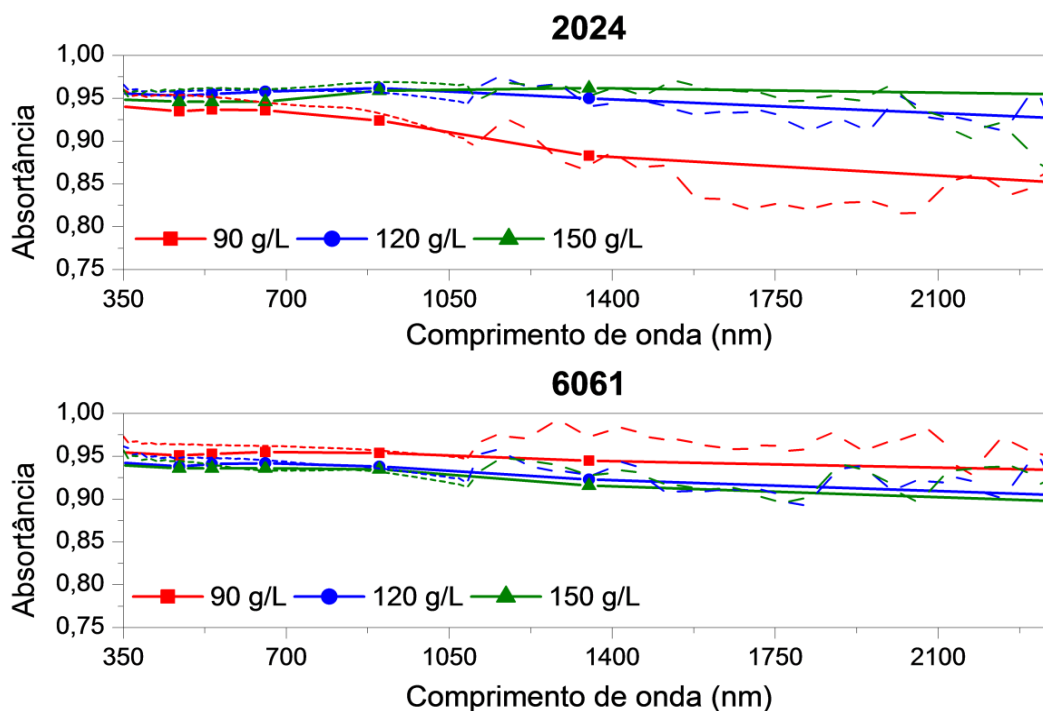
Figura 5.36 – Espectros de absorvância solar obtidos com sistema espectrofotômetro.



Fonte: Produção do autor.

O sistema opera medindo 188 pontos em uma região do espectro que vai de 350 nm até 2350 nm. É possível notar uma descontinuidade por volta do comprimento de onda de 1000 nm devido à troca de detectores. Foi possível também medir os espectros de absorvância solar utilizando um refletômetro portátil, Figura 5.37.

Figura 5.37 – Espectros de absorptância solar obtidos com refletômetro portátil SOC410.



Fonte: Produção do autor.

Os espectros obtidos com o refletômetro portátil apresentam apenas sete pontos de medida, cada um representando o valor médio para cada faixa do espectro medido pelo equipamento. Apesar de prover um espectro menos detalhado, o refletômetro portátil foi utilizado para validar os espectros obtidos com o sistema espectrofotômetro. Na Figura 5.37 é possível notar que os espectros obtidos com ambos os equipamentos para cada amostra (sistema espectrofotômetro representado com linha tracejada e refletômetro portátil com linha sólida) seguem a mesma tendência.

A absorptância solar total (α_s) para cada amostra foi calculada integrando cada espectro de absorptância solar. Os valores de α_s obtidos através de ambos os equipamentos para cada amostra estão dispostas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Absortância solar total das amostras negras.

Liga	2024		6061	
	α_s Sistema Espectrofotômetro	α_s Refletômetro Portátil	α_s Sistema Espectrofotômetro	α_s Refletômetro Portátil
90	0,885	0,894	0,964	0,946
120	0,945	0,948	0,930	0,925
150	0,952	0,956	0,928	0,919

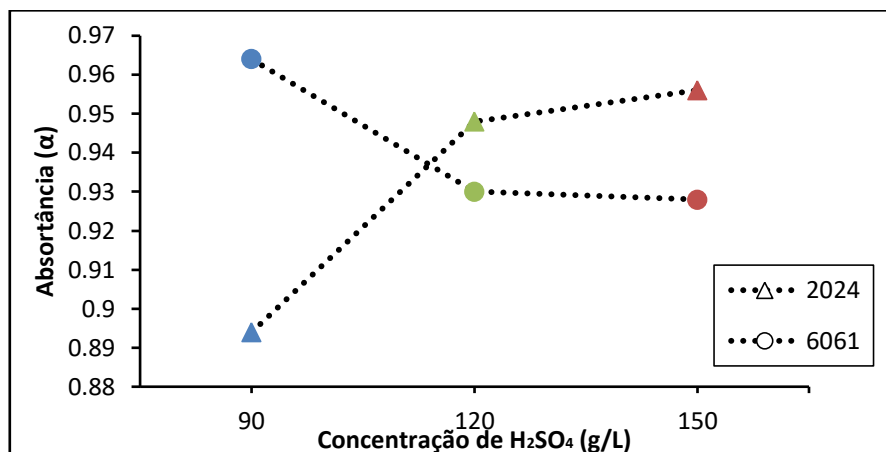
Fonte: Produção do autor.

Ambos os equipamentos apresentaram valores de α_s muito similares, mas como o sistema espectrofotômetro apresenta um maior nível de sofisticação e espectros mais detalhados, os resultados discutidos irão levar em consideração apenas os resultados desse equipamento.

A ECSS afirma que superfícies negras anódicas utilizadas no controle térmico passivo de satélites devem apresentar α_s de ao menos 0,93 (EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION, 2008). O único caso que não atendeu esse requisito foi o de liga 2024 anodizada com eletrólito de 90 g/L H₂SO₄.

Cada liga de alumínio anodizado apresentou uma relação particular entre α_s e a concentração de H₂SO₄ utilizado. Como pode ser visto na Figura 5.38, para as amostras de liga 2024 a α_s tende a aumentar proporcionalmente com a concentração de H₂SO₄ utilizado durante a anodização, enquanto o oposto ocorre para as amostras de liga 6061.

Figura 5.38 – Distribuição do valor de absorvância solar total em função da concentração de H_2SO_4 utilizado.



Fonte: Produção do autor.

Essa diferenciação entre comportamento pode ser explicada pela composição química de cada liga. Diversos elementos ligantes podem ser tanto benéficos quanto danosos para a anodização. Um dos elementos que mais tende afetar negativamente o processo é o cobre, presente entre 10 e 30 vezes mais no alumínio 2024 em comparação à liga 6061. A presença de cobre está profundamente associada à evolução de oxigênio durante a anodização (CROSSLAND et al., 1999). A geração de oxigênio diminui a eficiência da corrente no processo e causa falhas no interior do filme anódico, afetando a criação de poros capazes de acomodar o corante metálico (DIMOGERONTAKIS; KOMPOTIATIS; KAPLANOGLU, 1998). Os efeitos negativos do cobre podem ter sido mitigados ao usar um eletrólito mais concentrado.

A presença de ácido durante a anodização é responsável pela formação dos poros, com o tipo e concentração de ácido influenciando diretamente em suas características. De forma geral, a profundidade dos poros aumenta de acordo com a concentração de ácido utilizada. No entanto, o uso de altas concentrações de H_2SO_4 (≥ 400 g/L) tende a ser contraproduutivo para a formação de poros (ABDEL REHIM; HASSAN; AMIN, 2002). Sabe-se também que a concentração de H_2SO_4 afeta o tamanho dos poros, com eletrólitos mais

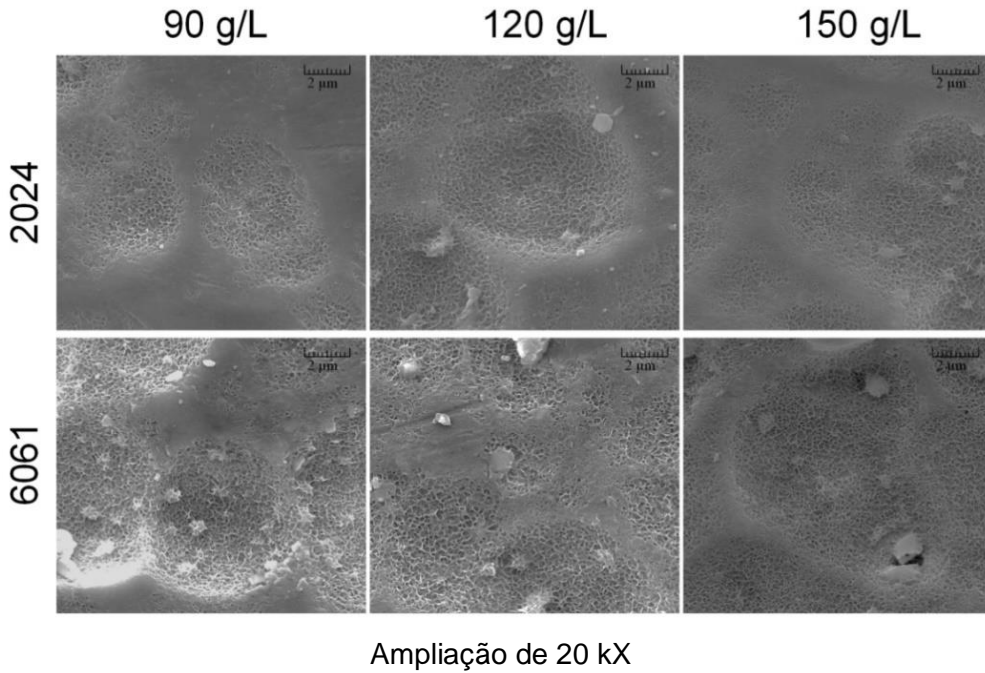
concentrados produzindo poros com menores diâmetros (BELWALKAR et al., 2008).

O processo de eletrocoloração é extremamente dependente das características da camada porosa. Poros com maiores diâmetros de base e uma alta densidade de poros tendem a beneficiar a eletrocoloração da camada devido à maior área de deposição disponível (AKOLKAR; WANG; KUO, 2007). Também é necessário que a camada porosa apresente uma espessura mínima de 9 μm para ser eletrocolorida (SATO; SAKAI, 1979). No entanto, a partir desse ponto a deposição do metal se torna cada vez mais difícil com o aumento da espessura devido ao aumento da resistência ao transporte de massa pelo interior do poro (AKOLKAR; WANG; KUO, 2007).

Dessa forma, o uso de um eletrólito mais concentrado pode não ser vantajoso para a liga 6061. A diminuição do diâmetro dos poros e o aumento da espessura da camada porosa causada pela maior concentração de H_2SO_4 podem ter sido responsáveis pela queda de α_s das amostras anodizadas com 120 e 150 g/L de H_2SO_4 .

Características superficiais também influenciam nas propriedades termo-ópticas dos materiais. Micrografias mostraram a presença de regiões porosas que podem agir como prisões de luz em todas as amostras (Figuras 5.39).

Figura 5.39 – MEV da superfície das amostras negras.

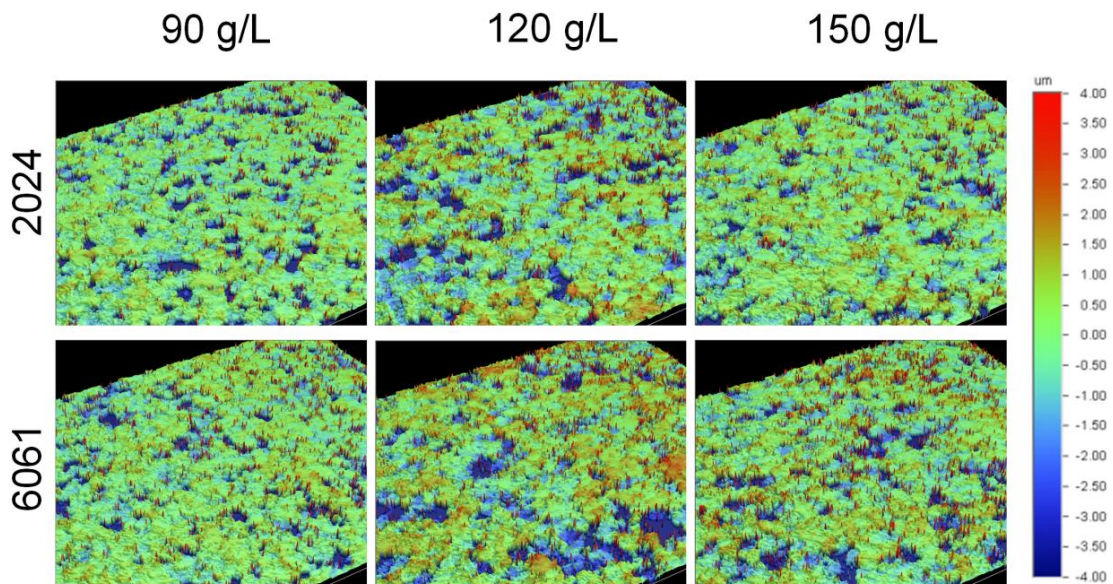


Ampliação de 20 kX

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.40 traz as imagens obtidas com PO, utilizadas para analisar a rugosidade das amostras. Pode-se notar uma maior rugosidade nas amostras anodizadas em uma concentração de 120 g/L de H_2SO_4 .

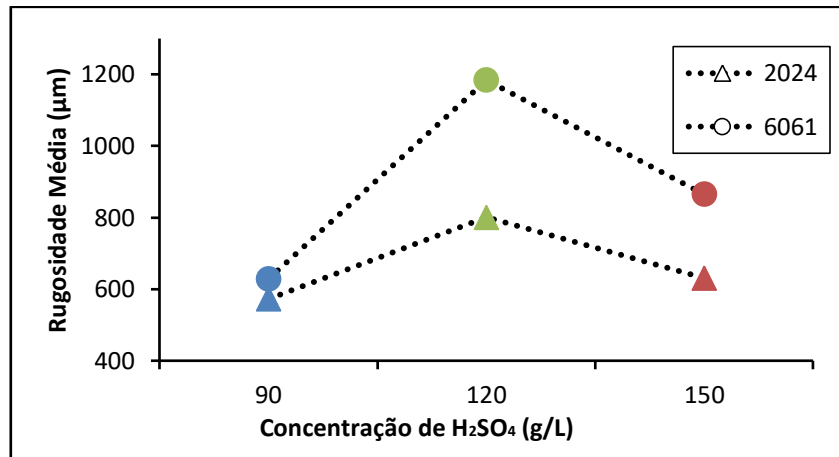
Figura 5.40 – Morfologia das superfícies das amostras negras.



Fonte: Produção do autor.

A técnica de PO também forneceu os valores de rugosidade média (Ra) representados na Figura 5.41. É possível notar um maior valor de Ra para as amostras de liga 6061.

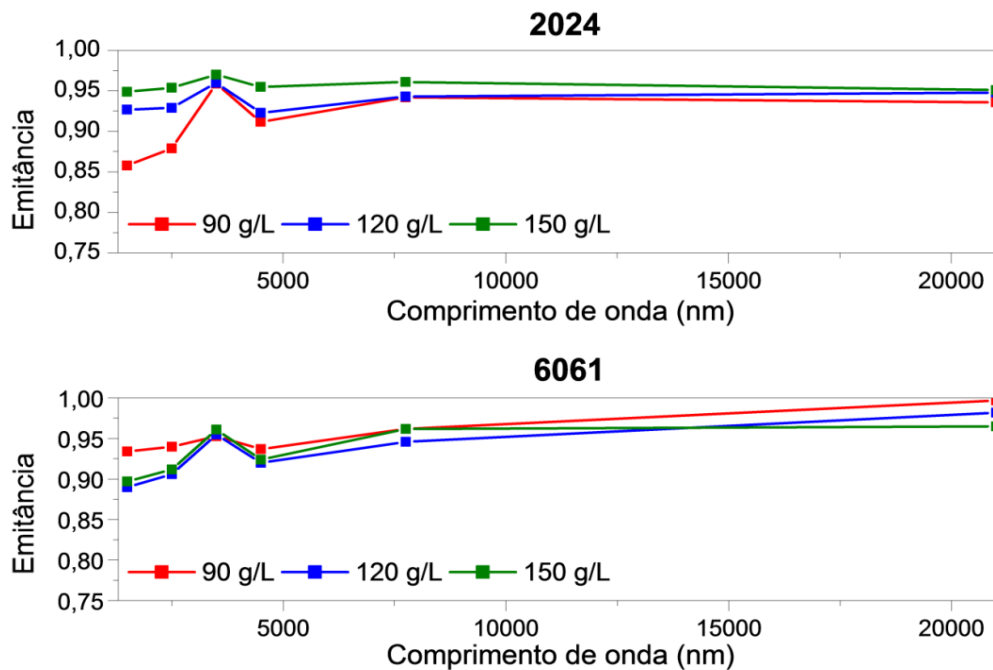
Figura 5.41 – Distribuição dos valores de Ra das amostras negras.



Fonte: Produção do autor.

Os espectros de emitância de infravermelho foram obtidos fazendo uso de um emissômetro portátil. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.42.

Figura 5.42 – Espectros de emitância obtidos com o emissômetro portátil ET100.



Fonte: Produção do autor.

A emitância normal total (ϵ_n) foi calculada integrando cada espectro, com os valores obtidos representados na Tabela 5.2.

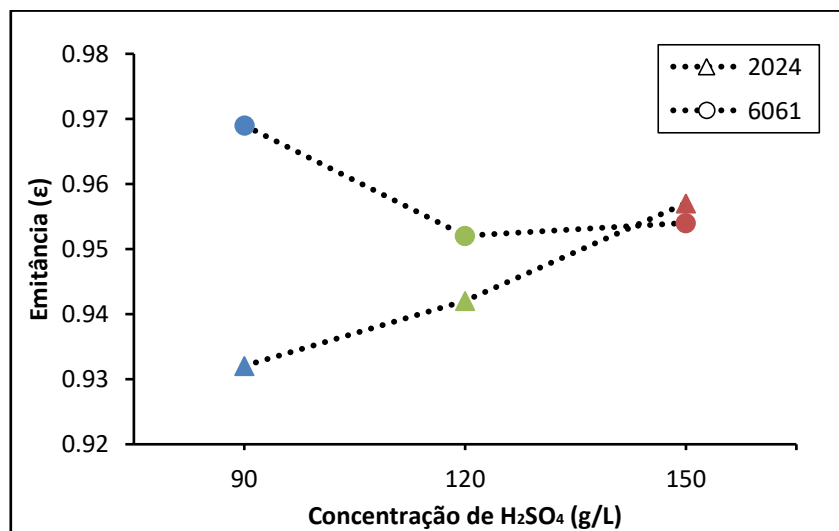
Tabela 5.2 – Valores de emitância normal.

Liga	2024	6061
Concentração do eletrólito (g/L)	ϵ_n	
90	0,932	0,969
120	0,942	0,952
150	0,957	0,954

Fonte: Produção do autor.

A ECSS determina que superfícies anódicas negras devem ter um valor de ϵ_n igual a 0,90 para estarem aptas a serem utilizadas em subsistemas térmicos. Dessa forma, todas as amostras satisfizeram esse critério de aceitação. A Figura 5.43 mostra que a mesma tendência observada para a α_s está também presente para a ϵ_n .

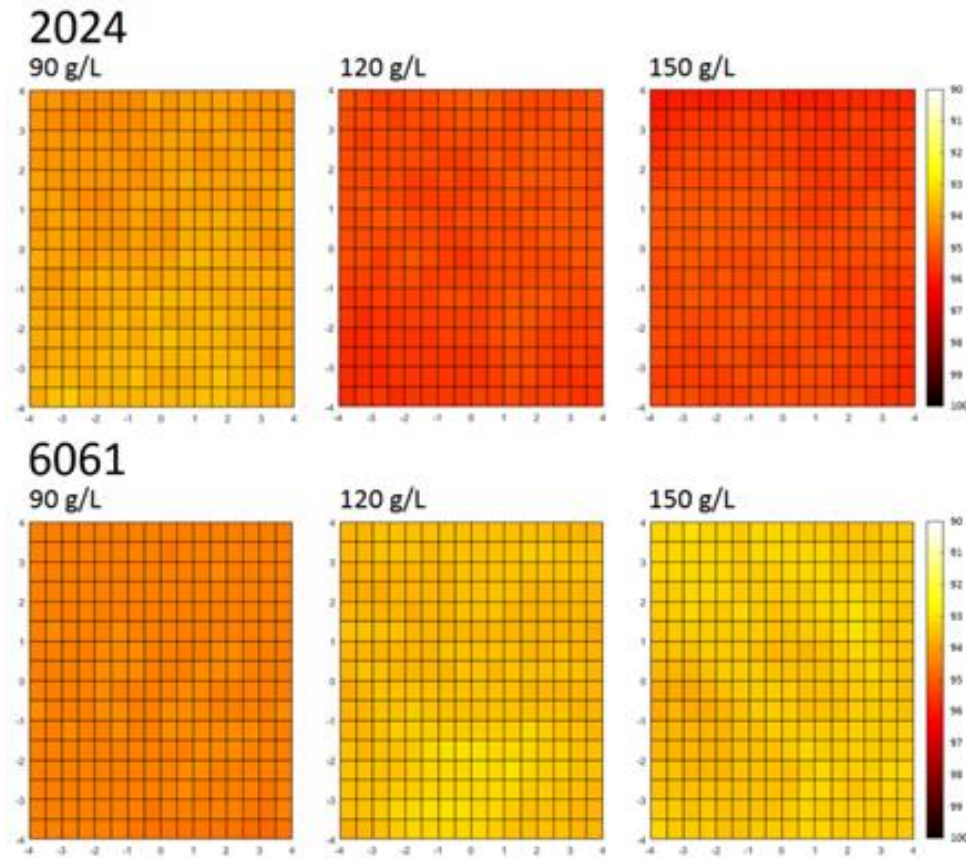
Figura 5.43 – Distribuição dos valores de emitância normal total.



Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.44 mostra os mapas de absorvância para ambas as ligas. Não foi observada a presença de nenhuma região discrepante, indicando um alto nível de homogeneidade da coloração ao longo da superfície analisada.

Figura 5.44 – Mapas de absorptância.



Fonte: Produção do autor.

Também foi possível obter a média de absorptância na região e o desvio padrão para cada amostra, dispostos na Tabela 5.3. O desvio padrão mostra um alto grau de homogeneidade para todas as amostras. Além disso, a tendência óptica observada para a α_s e a ϵ_n está novamente presente.

Tabela 5.3 – Valor médio da absorptância e desvio padrão.

Liga	2024			6061		
Concentração do eletrólito (g/L)	90	120	150	90	120	150
$\bar{X}\alpha$	0,940	0,953	0,954	0,944	0,935	0,934
σ	1,88E-3	1,66E-3	2,26E-3	6,54E-4	1,69E-3	1,46E-3

Fonte: Produção do autor.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

- Foi observado crescimento da camada anódica proporcionalmente ao tempo de anodização;
- Os ensaios de EIE mostraram que maiores concentrações de H_2SO_4 durante a anodização tendem produzir camadas de óxido anódico com menor resistência à corrosão;
- Os testes de PPD mostraram que as amostras negras apresentaram maior taxa de corrosão quando anodizadas com eletrólitos mais concentrados;
- A etapa de eletrocoloração contribui para o aumento da resistência à polarização das amostras anodizadas;
- A liga 7075 não apresentou coloração negra em nenhuma das concentrações de H_2SO_4 utilizadas na anodização;
- Maiores concentrações de H_2SO_4 durante a anodização favoreceram as propriedades termo-ópticas das amostras negras de liga 2024;
- Maiores concentrações de H_2SO_4 durante a anodização foram prejudiciais para as propriedades termo-ópticas das amostras negras de liga 6061.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em face das conclusões obtidas, alguns trabalhos são sugeridos:

- Estudar os efeitos de outras condições do processo de anodização, como temperatura e densidade de corrente, nas propriedades anticorrosivas e termo-ópticas do alumínio anodizado;
- Explorar o impacto de uma maior faixa de concentração de H_2SO_4 durante a anodização;
- Caracterizar as propriedades mecânicas, sobretudo aderência ao substrato, do alumínio anodizado produzidos nas condições adotadas para este trabalho;
- Desenvolver modelos matemáticos para o crescimento da camada anódica com base na variação de condições de processo.

8 TRABALHOS APRESENTADOS

Durante o período de mestrado foram apresentados os seguintes trabalhos:

- I. Marco Aurelio Horban; Carina Barros Mello; Graziela da Silva Savonov; José Eduardo May. "Thermo-Optical Performance of Black Anodized Aluminum Coatings for Space Applications". XVIII Brazilian MRS Meeting - SBPMAT, 2019, Balneário Camboriú - SC. (Apresentação Oral)
*Melhor trabalho oral apresentado no Simpósio P - "Materials and Fabrication Processes for Aeronautic and Space Applications"
- II. Gabriela dos Santos Nascimento; Graziela da Silva Savonov; Lúcia Vieira; Polyana Alves Radi; Marco Aurelio Horban; Danieli Aparecida Pereira Reis, "Tribocorrosion and Corrosion in Nickel-Phosphorus Alloys Deposited on 6351 Aluminum Alloy for Aerospace Applications". XVIII Brazilian MRS Meeting - SBPMAT, 2019, Balneário Camboriú - SC. (Apresentação em Poster)
- III. Horban, M. A.; Mello, C.B.; Savonov, G. S.; May, J. E. "Resistência à Corrosão de Ligas de Alumínio 6061 e 7075 Anodizadas". X Workshop em Engenharias e Tecnologia Espaciais, 2019, São José dos Campos – SP. (Apresentação em Poster)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-ELNAIEM, A. M.; MEBED, A. M.; ABDEL-RAHIM, M. Effect of the anodization parameters on the volume expansion of anodized aluminum films. **International Journal of Electrochemical Science**, v.8, p.10515-10525, 2013.
- ABDEL REHIM, S. S.; HASSAN, H. H.; AMIN, M. A. Galvanostatic anodization of pure Al in some aqueous acid solutions: part I: growth kinetics, composition and morphological structure of porous and barrier-type anodic alumina films. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 11, p. 1257–1264, 2002. DOI: 10.1023/A:1021662814303.
- AKOLKAR, R.; WANG, Y. M.; KUO, H. H. Kinetics of the electrolytic coloring process on anodized aluminum. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, n. 2, p. 291–296, 2007. DOI: 10.1007/s10800-006-9258-0.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for solar absorptance, reflectance, and transmittance of materials using integrating spheres**. Pensilvânia: ASTM, 1996.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E595-15**: standard test method for total mass loss and collected volatile condensable materials from outgassing in a vacuum environment. Pensilvânia: AST, 2015. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/E595.htm>.
- ARURAUULT, L. Pilling – Bedworth ratio of thick anodic aluminium porous films prepared at high voltages in H₂SO₄ based electrolyte. **Transactions of the IMF**, v. 2967, 2016. DOI: 10.1179/174591908X264365.
- BARCIA, O. E.; CAMARA, J. L.; MATTOS, O. R. Measurements of electrochemical impedance on the alloy Al 2024T3: an analysis of parameters used to predict the quality of the anodic film. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 17, n. 3, p. 641–647, 1987. DOI: 10.1007/BF01084140.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2.ed. Texas, EUA: John Wiley & Sons, 2001. 850p. ISBN 0-471-04372-9.
- BATURKIN, V. Micro-satellites thermal control: concepts and components. **Acta Astronautica**, v. 56, n. 1/2, p. 161–170, 2005. DOI: 10.1016/j.actaastro.2004.09.003.
- BELWALKAR, A.; GRASING, E.; VAN GEERTRUYDEN, W.; HUANG, Z.; MISIOLEK, W. Z. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1/2, p. 192–198, 2008. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.03.044.

- BENGOUGH, G. D., STUART, J. M. **Improved process of protecting surfaces of aluminium of aluminium alloys**. GB223994A, 02 fev.1923, 03 nov. 1924. Disponível em: https://patents.google.com/patent/GB223994A/un_
- BERGSTRÖM, D.; POWELL, J.; KAPLAN, A. F. H. A ray-tracing analysis of the absorption of light by smooth and rough metal surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 11, 2007a. DOI: 10.1063/1.2738417.
- BERGSTRÖM, D.; POWELL, J.; KAPLAN, A. F. H. The absorptance of steels to Nd:YLF and Nd:YAG laser light at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 11, p. 5017–5028, 2007. b. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.11.018.
- BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2001. DOI: 10.1002/9781118021668.ch7.
- BOUCHAMA, L. AZZOUC, N. BOUKMOUCHE, N. CHOPART, J. P. DALVIN, A. L. BOUZNIT, Y. Enhancing aluminum corrosion resistance by two-step anodizing process. **Surface and Coatings Technology**, v. 235, p. 676–684. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897213008232?via%3Dihub>.
- BOUSHON, K. E; PERNICKA, H. Thermal analysis and control of small satellites in low Earth orbit. **Mechanical and Aerospace Engineering**, v.134, 2018.
- BROSSIA, S. Laboratory assessment of corrosion. In: KUTZ, M. (Ed.). **Handbook of environmental degradation of materials**. 3.ed. Amsterdam: Elsevier, 2018. p. 27–50. DOI: 10.1016/B978-0-323-52472-8.00002-2.
- BUFF, H. Ueber das electrische verhalten des aluminiums. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 102, n. 3, p. 265–284, 1857. DOI: 10.1002/jlac.18571020302.
- BURGER, G. B.; GUPTA, A. K.; JEFFREY, P. W.; LLOYD, D. J. Microstructural control of aluminum sheet used in automotive applications. **Materials Characterization**, v. 35, n. 1, p. 23–39, 1995. DOI: 10.1016/1044-5803(95)00065-8.
- ÇAPRAZ, Ö. Ö.; OVERMEERE, Q.; SHROTRIYA, P.; HERBERT, K.R. Stress induced by electrolyte anion incorporation in porous anodic aluminum oxide. **Electrochimica Acta**, v. 238, p.368-374, 2017.
- CHERKI, C.; SIEJKA, J. Study by nuclear microanalysis and O18 tracer techniques of the oxygen transport processes and the growth laws for porous anodic oxide layers on aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 120, n. 6, p. 784, 1973. DOI: 10.1149/1.2403563.

CHOI, J. **Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications**. 2004. 109 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2004. Disponível em: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H055/index.htm>.

CONNELL, J. W. Effect of low Earth orbit atomic oxygen exposure on phenylphosphine oxide-containing polymers. **High Performance Polymers**, v. 12, n. 1, p. 43–52, 2000. DOI: 10.1088/0954-0083/12/1/304.

COSTA, R. L. et al. CBERS-4 satellite thermal design and flight model environmental thermal tests. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 45., 2015, Bellevue, Washington. **Proceedings...** 2015.

CROSSLAND, A. C.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X.; SMITH, C. J. E. Residual flaws due to formation of oxygen bubbles in anodic alumina. **Corrosion Science**, v. 41, n. 10, p. 1945–1954, 1999. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00035-9.

DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: aluminum and aluminum alloys**. 5.ed. [S.l.]: ASM International, 1993. 356p.

DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. Anodic oxide films on aluminum. **Chemical Reviews**, v. 69, n. 3, p. 365–405, 1969. DOI: 10.1021/cr60259a005.

DIMOGERONTAKIS, T.; KOMPOTIATIS, L.; KAPLANOGLU, I. Oxygen evolution during the formation of barrier type anodic film on 2024-T3 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p. 1939–1951, 1998. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00114-0.

DURSCH, H. W.; HILL, G. **Space environmental effects on Idef composites: a leading edge coated graphite epoxy panel**. Washington: NASA, 2020.

DURSUN, T.; SOUTIS, C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. **Materials and Design**, v. 56, p. 862–871, 2014. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.12.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.002>.

ESCOBAR, E.; DIAZ, M.; ZAGAL, J. C. Evolutionary design of a satellite thermal control system: real experiments for a CubeSat mission. **Applied Thermal Engineering**, v. 105, p. 490–500, 2016. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.03.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.024>.

EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION. **Space product assurance: measurements of thermo-optical properties of thermal control material**. [S.l.]: ECSS, 1996.

EUROPEAN COOPERATION FOR SPACE STANDARDIZATION. **Space product assurance**: black-anodizing of metals with inorganic dyes. [S.I.]: ESCC, 2008.

GAZAPO, J. L.; GEA, J. **Anodizing of Aluminum**. [S.I.]: EAA - European Aluminum Association, 1994. 27p.

GILMORE, D. G. **Spacecraft thermal control handbook**. California: The Aerospace Press, 2002. 837p. ISBN 1-884989-11-X.

GIRGINOV, C.; KANAZIRSKI, I.; DIMITROV, T. Electrolytic coloring of anodic alumina in CoSO₄ solution part two: influence of the aluminum alloy type. **Научни Трудове на Русенския Университет**, v. 4, p. 64–68, 2012.

GOLDEN, J. L. **Selected results for LDEF thermal control coatings**. Washington: NASA, 2020. p. 1099–1110.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. Berlin: Springer, 2018 DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9.

GOUEFFON, Y.; ARURAUULT, L.; FONTORBES, S.; MABRU, C.; TONON, C.; GUIGUE, P. Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. 2/3, p. 636–642, 2010. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.12.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.12.016>.

GOUEFFON, Y.; ARURAUULT, L.; MABRU, C.; TONON, C.; GUIGUE, P. Black anodic coatings for space applications: study of the process parameters, characteristics and mechanical properties. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 11, p. 5145–5151, 2009. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2009.02.013.

GRUBBS, C. A. Anodizing of aluminum. **Metal Finishing**, v. 98, n. 1, p. 480–496, 2000. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)80357-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026057600803578>.

HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C.; ZHOU, X. Effects of alloying elements in anodizing of aluminium. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 75, n. 1, p. 18–23, 1997. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871137.

HENDAOU, A.; ÉMOND, N.; DORVAL, S.; CHAKER, M.; HADDAD, E. Enhancement of the positive emittance-switching performance of thermochromic VO₂ films deposited on Al substrate for an efficient passive thermal control of spacecrafts. **Current Applied Physics**, v. 13, n. 5, p. 875–879, 2013. DOI: 10.1016/j.cap.2012.12.028. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.028>.

HOAR, T. P. A mechanism for the formation of porous films on aluminium. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 9, p. 97–99, 1959.

HOLMAN, J. P. **Transferencia de calor**. México: CECSA, 1999. DOI: 10.1088/1751-8113/44/8/085201. Disponível em: <http://arxiv.org/abs/1011.1669v5><http://dx.doi.org/10.1088/1751-8113/44/8/085201>.

HOLTZCLAW, K. W.; FRASER, M. E.; GELB, A.; GREEN, B. D. Infrared emission from reactions of high-velocity atomic oxygen with black surfaces: Z306 paint, anodized aluminum, and Teflon. **Applied Optics**, v. 33, n. 22, p. 5062, 1994. DOI: 10.1364/ao.33.005062.

HUNTER, M. S.; FOWLE, P. Factors affecting the formation of anodic oxide coatings. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 101, n. 10, p. 514, 1954. DOI: 10.1149/1.2781147.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. New York: John Wiley and Sons, 1996.

JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. **Applied Physics Letters**, v. 1173, n. 1998, p. 8–11, 2012. DOI: 10.1063/1.121004.

KONNO, H.; UTAKA, K.; FURUICHI, R. A two step anodizing process of aluminium as a means for improving the chemical and physical properties of oxide films. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2247–2256, 1996. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)83145-9.

LEE, W.; PARK, S. J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7487–7556, 2014. DOI: 10.1021/cr500002z.

LEGER, L. J.; VISENTINE, J. T. A consideration of atomic oxygen interactions with the space station. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 23, n. 5, p. 505–511, 1986. DOI: 10.2514/3.25837.

LI, A. P.; MÜLLER, F.; BIRNER, A.; NIELSCH, K.; GÖSELE, U.; BIRNER, A.; NIELSCH, K.; GO, U. Hexagonal pore arrays with a 50 – 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina hexagonal pore arrays with a 50 – 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. **Journal of Applied Physics**, v. 6023, n. 1998, 2012. DOI: 10.1063/1.368911.

MACDONALD, D. D.; KURSTEN, B.; ENGELHARDT, G. R. Corrosion of Iron in physically-constrained locations. **ECS Transactions**, v. 50, n. 31, p. 457–468, 2013. DOI: 10.1149/05031.0457ecst. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/05031.0457ecst>.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): a review. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON HYDRAULICS AND PNEUMATICS, 2018. **Proceedings...** 2018.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION - NASA. **LDEF materials results for spacecraft applications**. Washington: NASA, 1992.

O'SULLIVAN, J. P.; WOOD, G. C. Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminum. **Proceedings of the Royal Society of Series A Mathematical Physics Science**, v. 317, n. 1731, 1970. DOI: 10.1098/rspa.1970.0129.

PATERMARAKIS, G. Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution inside the pores during the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium by a transport phenomenon analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 447, n.1-2, p. 25–41, 1998. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022072897006049>.

PATERMARAKIS, G.; PAVLIDOU, C. Catalysis over porous anodic alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 147, n. 1, p. 140–155. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951784711249?via%3Dihub>.

PERSKY, M. J. Review of black surfaces for space-borne infrared systems. **Review of Scientific Instruments**, v. 70, n. 5, p. 2193–2217, 1999. DOI: 10.1063/1.1149739.

RAWAL, S. P.; BARNETT, D. M.; MARTIN, D. E. Thermal management for multifunctional structures [spacecraft electronics]. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MULTICHIP AND HIGH DENSITY PACKAGING, 1998. **Proceedings...** 1998.

RUNGE, J. M.; HOSSAIN, T. Interfacial phenomena in 7000 series alloys and their impact on the anodic oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 10, p. 5055–5062. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785315009177>.

SATO, N. A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. **Electrochimica Acta**, v. 16, n. 10, p. 1683–1692, 1971. DOI: 10.1016/0013-4686(71)85079-X.

SAEEDIKHANI, M.; JAVIDI, M.; YAZDANI, A. Anodizing of 2024-T3 aluminum alloy in sulfuric-boric-phosphoric acids and its corrosion behavior. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, n. 9, p. 2551–2559. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1003632613627673?via%3Dihub>.

- SATO, T.; SAKAI, S. Electrolytic colouring of anodized aluminium with nickel sulphate. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 57, n. pt 1, p. 43–47, 1979. DOI: 10.1080/00202967.1979.11870482.
- SHARMA, A. K. Surface engineering for thermal control of spacecraft. **Surface Engineering**, v. 21, n. 3, p. 249–253, 2005. DOI: 10.1179/174329405X50118.
- SHARMA, A. K.; BHOJRAJ, H.; KAILA, V. K.; NARAYANAMURTHY, H. Anodizing and inorganic black coloring of aluminum alloys for space applications. **Metal Finishing**, v. 95, n. 12, p. 14–20, 1997. DOI: 10.1016/S0026-0576(97)82621-9.
- SHIH, T. S.; LEE, T. H.; JHOU Y. J. The effects of anodization treatment on the microstructure and fatigue behavior of 7075-T73 aluminum alloy. **Materials Transactions**, v. 55, n. 8, p. 1280-1285, 2014.
- SHORT, E. P.; BRYANT, A. J. Review of some defects appearing on anodized aluminium. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 53, n. pt 4, p. 169–177, 1975. DOI: 10.1080/00202967.1975.11870358.
- SIEJKA, J. An O18 study of field-assisted pore formation in compact anodic oxide films on aluminum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 124, n. 6, p. 883, 1977. DOI: 10.1149/1.2133446.
- SINGH, V; SINGH, C, D; SINGH, K. **The effect of welding parameters on mechanical properties and microstructural behaviour of Al Alloy 6061 using TIG**. [S.I.]: BookRix, 2018.
- SKELDON, P.; SKELDON, M.; THOMPSON, G. E.; WOODJ, G. C. Incorporation of tungsten and molybdenum into anodic alumina films. **Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter: Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties**, v. 60, n. 4, p. 513–521, 1989. DOI: 10.1080/13642818908205924.
- STEVENSON, M. F. Anodizing. In: COTELL, C. M.; SPRAGUE, J. A.; SMIDT JUNIOR, F. A. (Ed.). **ASM Handbook: surface engineering**. [S. I.]: ASM, 1994. v. 5, p. 482–493. DOI: 10.1361/asmhba0001281. Disponível em: <https://materialsdata.nist.gov/bitstream/handle/11115/221/Anodizing.pdf?sequence=1>.
- SURFACE OPTICS CORPORATION. **Technical specifications: ET100 handheld reflectometer**. 2019. Disponível em: https://sphereoptics.de/wp-content/uploads/2019/09/ET100_Datasheet.pdf.
- SURFACE OPTICS CORPORATION. **Technical specifications: 410-SOLAR handheld reflectometer**. 2019. Disponível em: <https://sphereoptics.de/wp-content/uploads/2019/09/410-Solar-Datasheet.pdf>.
- TAJIMA, S. Anodic oxidation of aluminum. **Advances in Corrosion Science and Technology**, p. 229–362. 1970. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-1-4615-8252-6_4.

THE ALUMINIUM ASSOCIATION. **International alloy designations and chemical composition limits for wrought aluminum and wrought aluminum alloys with support for on-line access from:** aluminum extruders council use of the information. Virginia: The Aluminum Association, 2015. 31p. Disponível em: [https://www.aluminum.org/sites/default/files/Teal Sheets.pdf](https://www.aluminum.org/sites/default/files/Teal%20Sheets.pdf).

THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1/2, p. 192–201, 1997. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609096094400>.

THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Porous anodic film formation on aluminium. **Nature**, v. 290, p.230-231, 1981. DOI: 10.1038/290230a0.

TROEGER, L. P.; STARKE, E. A. Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 277, n. 1–2, p. 102–113, 2000. DOI: 10.1016/s0921-5093(99)00543-2.

VADIM, F.; LVOVICH WILEY, A. J. **Impedance spectroscopy:** applications to electrochemical and dielectric phenomena. New York: John Wiley and Sons, 2012.

VISSCHER, M.; STRUIK, K. G. Optical profilometry and its application to mechanically inaccessible surfaces part I: principles of focus error detection. **Precision Engineering**, v. 16, n. 3, p. 192–198, 1994. DOI: 10.1016/0141-6359(94)90124-4.

VRUBLEVSKY, I.; PARKOUN, V.; SOKOL, V.; SCHRECKENBACH, J.; MARX, G. The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime. **Applied Surface Science** v. 222, p. 215–225, 2004. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.08.014.

ZHOU, X.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Enrichment-dependent anodic oxidation of zinc in Al-Zn alloys. **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, p. 1563–1577, 1996. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00051-0.

