

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA  
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FABIA YUMI OSHIMA  
JOÃO GABRIEL LOBÃO FRAGA

**OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA NO ALUMÍNIO EM MEIO  
SULFÚRICO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO  
(TCC2)

CURITIBA  
2018

FABIA YUMI OSHIMA  
JOÃO GABRIEL LOBÃO FRAGA

## **OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA NO ALUMÍNIO EM MEIO SULFÚRICO**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

Coorientador: Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

CURITIBA  
2018

## TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "**OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA POR PLASMA NO ALUMÍNIO EM MEIO SULFÚRICO**", realizado pelos alunos FABIA YUMI OSHIMA E JOÃO GABRIEL LOBÃO FRAGA, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr. Rodrigo Lupinacci Villanova

UTFPR - DAMEC

Orientador

Prof. Dr. Euclides Alexandre Bernardelli

UTFPR - DAMEC

Coorientador

Prof. Dr. Paulo César Borges

UTFPR - DAMEC

Avaliador

Prof. Dr. Ricardo Fernando dos Reis

UTFPR - DAMEC

Avaliador

Curitiba, 06 de dezembro de 2018.

## RESUMO

FRAGA, João G.L. ; OSHIMA, Fabia Y. Oxidação eletrolítica por plasma no alumínio em meio sulfúrico. 2018. 55 f. Trabalho de conclusão de curso - Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

O alumínio possui naturalmente uma camada protetora anti corrosão, que muitas vezes no uso industrial não é suficiente para suprir a demanda, dependendo do local ou modo de utilização do material. Deste modo, tratamentos superficiais são aplicados para crescer uma camada de óxido suficiente para elevar sua resistência à corrosão. Este trabalho visa estudar uma vertente destes tratamentos superficiais através do processo de reação eletrolítica para crescimento de camadas de óxidos protetoras em superfícies de alumínio, chamada Oxidação Eletrolítica por Plasma ou Anodização à Plasma. Para tanto, foi analisada a influência de diversos parâmetros como: diferentes concentrações de ácido sulfúrico nos eletrólitos, variação das distâncias entre os eletrodos e a variação do tempo de tratamento. As análises foram feitas através de fotos de topo utilizando o microscópio eletrônico de varredura, resultados do rugosímetro 3D de interferometria de luz branca, análise de EDS e o levantamento de dados retirados, por frames, de vídeos filmando as marcações de corrente e tensão nos multímetros. Com isso, os resultados mostram que a distância não tem grande influência na tensão e na corrente, portanto, a caracterização do crescimento das camadas de óxido não é influenciada por esse parâmetro. Além disso, o aumento das concentrações utilizadas nos experimentos interfere no aumento de trincas na superfície e na maior quantidade de óxidos formados através do tratamento. Concluiu-se também, que o tempo utilizado nos experimentos não são suficientes para analisar a espessura da camada de óxido.

**Palavras-chave:** Anodização, oxidação, plasma, alumínio, superfície.

## ABSTRACT

FRAGA, João G.L. ; OSHIMA, Fabia Y. Oxidação eletrolítica por plasma no alumínio em meio sulfúrico. 2018. 55 f. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Mechanical Engineering Department, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

The aluminum has naturally an anti-corrosion protective layer that often it is not sufficient to meet the demand depending on the place or of the method that the material will be used. Therefore, the superficial treatments are applied in order to grow a sufficient oxide layer to increase the corrosion resistance. So this monograph aim to study an aspect of those superficial treatments through a process of an electrolytic reaction for the protector oxide layers growth of the aluminum surface. The procedure is called Plasma Electrolytic Oxidation or Plasma Anodization. For this purpose, the influence of several parameters was analyzed: different concentration of sulfuric acid in electrolytes, distance variation between the electrodes and the variation of the treatment time. The analysis was done through pictures seen from the top using the scanning electron microscope, results of the 3D white light interferometry rugosimeter, EDS analysis and the collection of data by frames of videos filming the current and voltage's data in the multimeter. Therefore, the results show that the distance does not have a great influence on the voltage and the current, consequently, the characterization of the growth of the oxide layers is not influenced by this parameter. In addition, the increase in the concentrations used in the experiments interferes with the increase of cracks in the surface and the greater amount of oxides formed through the treatment. It was also concluded that the time used in the experiments is not sufficient to analyze the thickness of the oxide layer.

**Keywords:** Anodization, oxidation, plasma, aluminum, surface

## LISTA DE SIGLAS

PEO	Plasma Electrolytic Oxidation
Al	Alumínio
O	oxigênio
AAO	Anodic Aluminium Oxide
Ph	Potencial de hidrogênio
HTS	hydrothermal sealing
V	Volt
m	metro
NaCl	Cloreto de sódio
NaClO <sub>3</sub>	Clorato de sódio
NaOH	Hidróxio de sódio
HCl	Ácido clorídrico
NaNO <sub>3</sub>	Nitrato de sódio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	Acetato de sódio
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
KF	Fluoreto de potássio
NaF	Fluoreto de sódio
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Modelo do óxido anódico de alumínio, segundo Keller, Hunter e Robinson, 1953. O Esquema mostra as características de uma densa camada barreira na base e em seguida o começo da camada porosa.	10
Figura 2 – Padrões de base celular de revestimentos formados em eletrólito de ácido fosfórico 4% mostrando aumento nos tamanhos das células de óxido com o aumento da tensão de formação. Microscópio eletrônico 35.000X. . . . .	11
Figura 3 – Relação entre a o tamanho da célula e a tensão de formação em eletrólito de ácido fosfórico 4%. . . . .	12
Figura 4 – Dois tipos de camada anódica de alumínio. (a) camada barreira e (b) camada porosa. A figura demonstra ambas camadas em um gráfico densidade de corrente (j) x tempo (t) sob condições potencio estáticas. . . . .	12
Figura 5 – Mecanismo de selagem. (a) Área de superfície específica 10100 m <sup>2</sup> /g. (b) Solução de redeposição, Área de superfície específica 0.5 m <sup>2</sup> /g. (c) Taxa de reação controlada pela difusão da água dentro do film e dos anions dentro da fase líquida. (d) Recristalização da boehmita (AlOOH) em precipitado, começando da superfície, e formação da camada intermediária pela difusão. . . . .	13
Figura 6 – Envelope de plasma em meio aquoso . . . . .	15
Figura 7 – Diagrama Tensão x Corrente com caracterizações dos fenômenos de descargas próximas ao eletrodo . . . . .	16
Figura 8 – Diagrama Tensão x Corrente com caracterizações das formações de filmes de óxido na superfície do eletrodo . . . . .	17
Figura 9 – Variação da espessura em comparação com a densidade de corrente e a concentração do eletrólito utilizado durante tratamentos de oxidação por plasma eletrolítico com corrente direta em ligas de alumínio 6082. . . . .	18
Figura 10 – superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 7075, densidade de corrente constante de 15 mA/cm <sup>2</sup> . . . . .	19
Figura 11 – superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%. Liga 7075, densidade de corrente constante de 15 mA/cm <sup>2</sup> . . . . .	19

Figura 12 – Função $I=f(U)$ utilizada em testes com vários eletrólitos para oxidação eletrolítica por plasma de alumínio. (1) Dissolução metálica rápida, (2) dissolução metálica lenta, (3) passivação metálica em uma faixa curta de voltagem, (4) comportamento complexo em uma faixa longa de voltagem, (5) passivação metálica leve, (6) passivação metálica forte . . . . .	21
Figura 13 – Equação da razão de carga . . . . .	22
Figura 14 – Micrografia do corte transversal após 140 minutos do processo de PEO ( $R=1,57$ ) . . . . .	22
Figura 15 – Gráfico tempo X espessura da camada. $R=1,57$ (quadrados) e $R=0,89$ (triângulos). . . . .	23
Figura 16 – Micrografias das seções transversais no MEV em diferentes durações do processo ( $R=0,89$ ). (a) 10 min; (b) 40 min; (c) 90 min. . . .	24
Figura 17 – Micrografias no MEV das camadas de óxidos formados no substrato (tântalo) em ácido 12-tungstosílico. (a) 15 s; (b) 3 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 30 min; (f) 45 min. . . . .	25
Figura 18 – Imagens em 3D com microscópio de força atômica (MFA) em ácido 12-tungstosílico em vários estágios do PEO. (a) 15 s; (b) 3 min; (c) 10 min; (d) 30 min. . . . .	26
Figura 19 – Micrografia da superfície pelo MEV da camada anodizada (a,c,d) e camada anodizada por plasma (b,e) em liga de alumínio 7050. . . .	27
Figura 20 – Esboço do equipamento utilizado para a oxidação eletrolítica à plasma utilizado no laboratório de plasma da UTFPR-Ecoville . . . . .	29
Figura 21 – Equipamento utilizado para testes de oxidação eletrolítica a plasma no laboratório de plasma da UTFPR-Ecoville. . . . .	30
Figura 22 – Áreas tratadas pela oxidação eletrolítica a plasma . . . . .	31
Figura 23 – Curva tensão versus concentração utilizando a distância entre eletrodos de 150 mm. . . . .	34
Figura 24 – Variação da corrente em função da alteração da distância do eletrodo na concentração de 1,0% de $H_2SO_4$ . . . . .	35
Figura 25 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 1,0% de $H_2SO_4$ durante 30 s. . . . .	36
Figura 26 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 1,5% de $H_2SO_4$ durante 30 s. . . . .	37
Figura 27 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 2,0% de $H_2SO_4$ durante 30 s. . . . .	37
Figura 28 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 2,5% de $H_2SO_4$ durante 30 s. . . . .	38

Figura 29 – Variação da corrente para as concentrações de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%. . . . .	38
Figura 30 – Curvas da tensão transiente para as concentrações de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%. . . . .	39
Figura 31 – Superfícies tratadas em concentração de 1% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de (a) 50 mm, (b) 100 mm e (c) 150 mm. . . . .	40
Figura 32 – Superfícies tratadas em concentração de (a) 1%, (b) 1,5%, (c) 2,0% e (d) 2,5% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de 150 mm. . . . .	41
Figura 33 – Superfícies tratadas em concentração de (a) 1%, (b) 1,5%, (c) 2,0% e (d) 2,5% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de 50 mm. . . . .	42
Figura 34 – Superfícies tratadas em concentração de 2,5% durante (a) 1 minuto, (b) 2 minutos e (c) 4 minutos com distância entre eletrodos de 150 mm. . . . .	43
Figura 35 – Superfícies tratadas em concentração de 2,5% durante (a) 1 minuto, (b) 2 minutos e (c) 4 minutos com distância entre eletrodos de 150 mm (aumento de 1000) . . . . .	44
Figura 36 – Análise da espessura da camada de revestimento no tratamento eletrolítico a plasma. (a) Corte transversal da amostra no tempo de 1 minuto. (b) Corte transversal da amostra no tempo de 2 minutos. (c) Corte transversal da amostra no tempo de 4 minutos.(d) Corte transversal da amostra no tempo de 8 minutos. Ampliação 5.000 X. . . . .	45
Figura 37 – Análise da espessura da camada de revestimento no tratamento eletrolítico a plasma. (a) Corte transversal da amostra no tempo de 1 minuto. (b) Corte transversal da amostra no tempo de 2 minutos. (c) Corte transversal da amostra no tempo de 4 minutos.(d) Corte transversal da amostra no tempo de 8 minutos. Ampliação 500 X. Percebe-se a formação mais elevada da camada de óxido em tratamentos que utilizam maiores tempos . . . . .	46
Figura 38 – Interferometria realizada na superfície da amostra tratada durante 1 minuto na concentração de 2,5% para análise da rugosidade . . . . .	47
Figura 39 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 1 minuto de tratamento . . . . .	48
Figura 40 – Interferometria realizada na superfície da amostra tratada durante 2 minutos na concentração de 2,5% para análise da rugosidade . . . . .	48
Figura 41 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 2 minutos de tratamento . . . . .	49

Figura 42 – Interferometria realizada na superfície da amostra tratada durante 4 minutos na concentração de 2,5% para análise da rugosidade . . .	49
Figura 43 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 4 minutos de tratamento . . . . .	50
Figura 44 – Comparativo das rugosidades superficiais . . . . .	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do alumínio 1050 . . . . .	28
Tabela 2 – Concentrações do eletrólito utilizadas nos experimentos . . . . .	29
Tabela 3 – Análise de Sa e Sz . . . . .	51

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>9</b>
2.1	Introdução à anodização do alumínio	9
2.1.1	Selagem	12
2.2	Plasma	14
2.3	Oxidação eletrolítica a plasma	14
2.3.1	Influência da tensão no processo de formação do plasma	15
2.3.2	Influência dos parâmetros elétricos	17
2.3.3	Influência dos eletrólitos	18
2.3.4	Influência do tempo	21
2.3.5	Resistência à corrosão	26
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>28</b>
3.1	Materiais	28
3.1.1	Substrato	28
3.1.2	Eletrólito	28
3.2	Equipamento	29
3.2.1	Parâmetros controlados	30
3.2.2	Preparação das amostras	32
3.2.3	Execução	32
3.2.4	Técnicas experimentais	32
3.2.4.1	Preparação das amostras para análises no Microscópio Eletrônico de Varredura e no Interferômetro	32
3.2.4.2	Microscópio eletrônico de varredura - MEV	33
3.2.4.3	Análise por interferometria	33
3.2.4.4	Análise de vídeo	33
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>34</b>
4.1	Análise Potencial	35
4.2	MEV - Análise de topo	39
4.2.1	MEV - Análise do corte transversal	44
4.3	Análise da interferometria - rugosidade da superfície	46
4.3.1	Concentração 2,5%, tempo 1 minuto	47
4.3.2	Concentração 2,5%, tempo 2 minutos	48
4.3.3	Concentração 2,5%, tempo 4 minutos	49
4.3.4	Comparação da rugosidade em relação ao tempo de tratamento	50
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>52</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>53</b>

**REFERÊNCIAS** ..... **54**

## 1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o segundo metal mundialmente mais produzido, depois do ferro. A larga variedade de aplicações que têm sido desenvolvidas com o alumínio e o aumento do seu consumo são devidos à algumas características vantajosas que o material apresenta, o que faz com que os projetistas, fabricantes e usuários selecionem o alumínio quando suas particularidades são necessárias para os propósitos de trabalho. As principais vantagens incluem: baixa densidade, altas tensões elétricas específicas, elevadas condutividades térmica e elétrica, boa maleabilidade e boa usinabilidade, além da versatilidade de união, tratamentos superficiais e reciclagem (DONG, 2010).

A primeira Grande Guerra foi o primeiro campo de testes para a produção em massa do alumínio e suas ligas, e mais importante, para o rápido desenvolvimento da indústria aeronáutica. A indústria do alumínio desenvolveu-se com a indústria aeronáutica, e simultaneamente, as aplicações para proteção anticorrosiva como a oxidação anódica e a pintura foram sendo descobertas, estudadas, desenvolvidas e implementadas. Muitas patentes sobre anodização e processos de revestimentos foram publicadas nos anos 1920, resultado do intenso desenvolvimento obtido durante a primeira guerra mundial (JUDE, 2018).

A anodização, que é o crescimento de uma camada de óxido na superfície do alumínio, eleva a dureza e a resistência à corrosão e ao desgaste. Um processo emergente, que pode ser chamado de anodização à plasma, conhecido em inglês como Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) tem sido nos últimos anos pesquisado e comercialmente utilizado pelas indústrias sob o nome comercial de Keronita e Keplacoat. Seu grande portfólio de utilização inclui indústrias automotivas, aeroespaciais, naval, dispositivos médicos e biomédicos, assim como a indústria de embalagens (DONG, 2010).

O processo de anodização convencional em ácido sulfúrico é utilizado industrialmente em larga escala, devido seu baixo custo e sua maior eficiência. O revestimento superficial do alumínio por anodização pode ser utilizado para propósitos decorativos, como tingimento de componentes de alumínio através da anodização, que ajuda também na resistência à corrosão e à abrasão. Em geral, Este tratamento superficial é utilizado para aumentar a resistência ao desgaste de peças de alumínio. (JUDE, 2018).

A oxidação eletrolítica por plasma se difere da anodização convencional pela aplicação de tensões mais elevadas e a mais comum utilização do eletrólito alcalino,

ao invés do eletrólito ácido. É válido adiantar que não há literatura que tenha estudado a oxidação eletrolítica em meios sulfúricos, até o momento no qual este trabalho foi elaborado. Por isso, em busca de conhecer os efeitos e influências, a análise da oxidação eletrolítica por plasma será feita em ácido sulfúrico, na superfície de alumínio. Portanto, estabeleceram-se os seguintes objetivos:

1. Encontrar a tensão elétrica mínima para abertura de arcos de plasma em meio sulfúrico.
2. Avaliar a influência da concentração do eletrólito ácido, da distância entre os eletrodos positivo e negativo e do tempo de processo.
3. Analisar a influência dos parâmetros de processo sobre a tensão elétrica e a corrente elétrica.
4. Determinar a espessura e a morfologia da superfície das amostras anodizadas à plasma em meio sulfúrico, variando a concentração e o tempo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 INTRODUÇÃO À ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO

Em geral, a anodização se refere ao processo de conversão da camada superficial do alumínio e suas ligas em óxido de alumínio poroso. O processo deriva seu nome do fato do alumínio a ser revestido transformar-se no ânodo de uma célula eletrolítica (ASM Handbook, 1994). O alumínio, por ser altamente reativo, forma uma camada de óxido muito rápida, porém a espessura desta camada é dependente do tempo. O processo de anodização acelera esta reação, proporcionando uma camada de óxido, na qual aprimora as propriedades do alumínio contra a corrosão (POYNER, 1987). Quando em contato com uma corrente aplicada e um determinado eletrólito, a fonte para o crescimento da camada de óxido é o ânodo de alumínio. A formação do óxido na interface metal-óxido pela polarização anódica do alumínio em um eletrólito envolve a migração de cátions de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) do metal, através da camada de óxido em formação, em direção a interface com o eletrólito, uma vez que em soluções aquosas os ânions contêm átomos de oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) que reagem com o alumínio (JUDE, 2018; DONG, 2010).

A anodização de alumínio pode ser realizada em uma grande faixa de eletrólitos, empregando variações nas condições de operação, incluindo concentração e composição do eletrólito, como também alterando parâmetros de temperatura, tensão e corrente. Os três principais tipos de processos de anodização são: crômica, no qual utiliza ácido crômico como eletrólito; sulfúrica, no qual utiliza ácido sulfúrico como eletrólito; e anódica dura procedimento em banhos de ácido sulfúrico sem ou com aditivos, à uma temperatura baixa entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $10^{\circ}\text{C}$ , o que se difere do processo sulfúrico que se aplica à uma temperatura mais elevada de  $20^{\circ}\text{C}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  (ASM Handbook, 1994).

A anodização do alumínio em eletrólitos aquosos forma filmes de óxido anódico de duas diferentes morfologias, que são: o primeiro tipo, uma camada barreira não-porosa e um segundo tipo uma camada porosa de filme óxido. A natureza química do eletrólito geralmente determina a morfologia do óxido anódico de alumínio (em inglês, Anodic Aluminium Oxide, AAO). Uma compacta camada barreira não-porosa pode ser formada em eletrólitos neutros (Ph 5-7), tais como, boratos, oxalatos, tungstatos e etc. Tal camada se desenvolve quando os óxidos não são solúveis no eletrólito, portanto não vão corroer o óxido que vai se formando pelo tratamento de anodização. Enquanto que a camada porosa de óxido de alumínio é formada em eletrólitos ácidos como, selênico, crômico, bórico, sulfúrico e etc. (LEE; PARK, 2014). Segundo o

modelo proposto por KELLER et al. em sua publicação de 1953, “a camada barreira se forma e a ação solvente do eletrólito desenvolve os poros”,(KELLER et al., 1953). Quando a ação solvente começa em um ponto único, a espessura do óxido é reduzida e a corrente flui para reparar o dano da camada de óxido. Isso eleva a temperatura do eletrólito nesse ponto, consome alumínio e forma-se assim uma célula de óxido. De acordo com Keller, as células se formam singularmente, e não como uma rede, de tal forma que os pilares de metal permanecem entre as colunas de óxido e eventualmente se oxidam, desenvolvendo uma camada de células fechadas de óxido, cada qual tem a forma de um prisma hexagonal. Cada prisma tem uma extremidade esférica e contém um poro localizado no centro da célula.” (Figura 1).

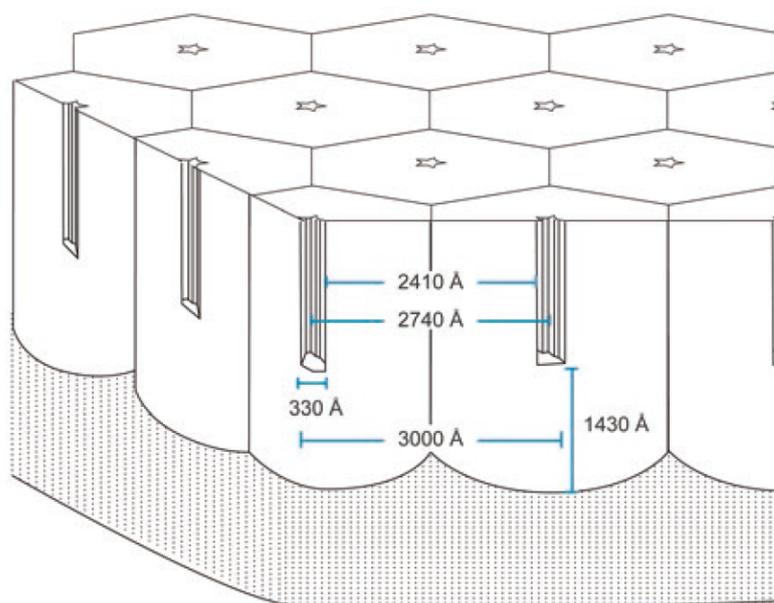


Figura 1 – Modelo do óxido anódico de alumínio, segundo Keller, Hunter e Robinson, 1953. O Esquema mostra as características de uma densa camada barreira na base e em seguida o começo da camada porosa.

Fonte – (KELLER et al., 1953)

Estudo posteriores (O’SULLIVAN; WOOD, 1970), explicam o desenvolvimento do poro pela “fusão de regiões espessantes de óxido” na superfície anódica. Os poros se desenvolvem aleatoriamente e crescem em diâmetro e número até que um estado permanente da morfologia é alcançado, do qual se torna a “camada barreira”. A espessura da camada barreira, o diâmetro da célula e o diâmetro do poro são diretamente proporcionais a tensão elétrica de formação do circuito de anodização. (Figuras 2 e 3)

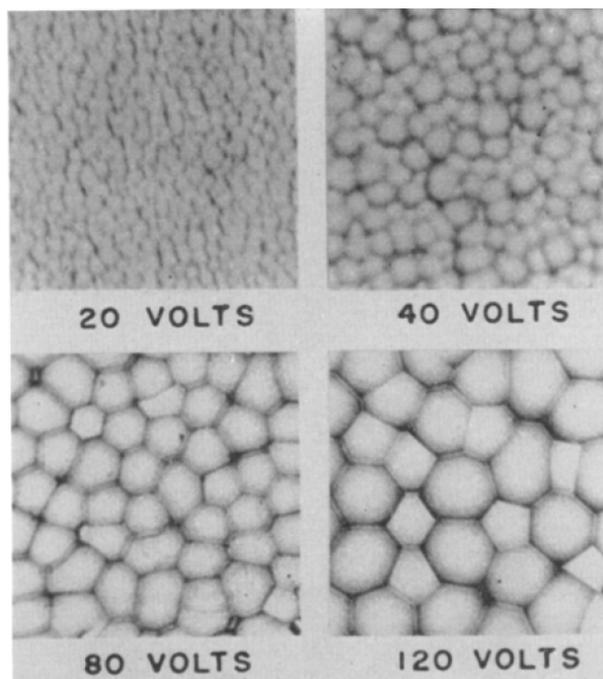


Figura 2 – Padrões de base celular de revestimentos formados em eletrólito de ácido fosfórico 4% mostrando aumento nos tamanhos das células de óxido com o aumento da tensão de formação. Microscópio eletrônico 35.000X.

Fonte – (KELLER et al., 1953)

Os dois tipos de óxidos diferem um do outro na sua cinética de crescimento. No caso da camada barreira, o crescimento sob condições de tensão estática ( $U = \text{constante}$ ), a densidade de corrente diminui exponencialmente através do tempo. Consequentemente a taxa de crescimento da camada barreira diminui quase que exponencialmente com o tempo também, a limitando o crescimento desta camada de óxido. Por outro lado, em condições potenciais estáticas, a densidade de corrente para a camada porosa permanece praticamente constante dentro de uma faixa de densidade de corrente durante o processo de anodização, devido a espessura constante da camada barreira na base da camada porosa. A espessura da camada porosa é linearmente proporcional ao montante total de carga envolvida na reação eletroquímica, como pode ser observado na figura 4 (LEE; PARK, 2014).

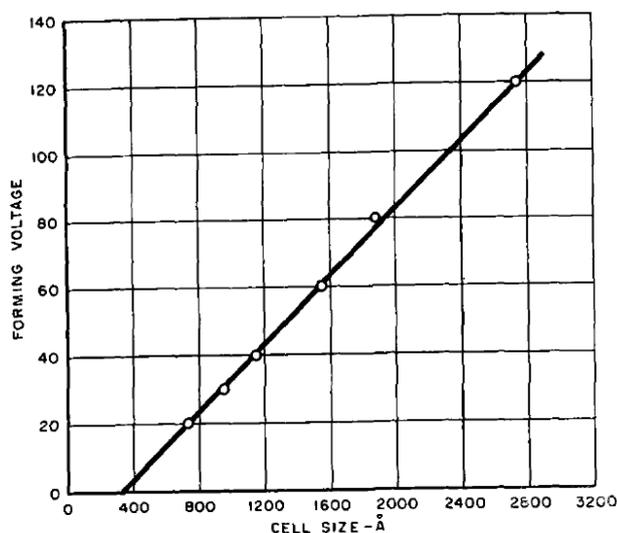


Figura 3 – Relação entre a o tamanho da célula e a tensão de formação em eletrólito de ácido fosfórico 4%.

Fonte – (KELLER et al., 1953)

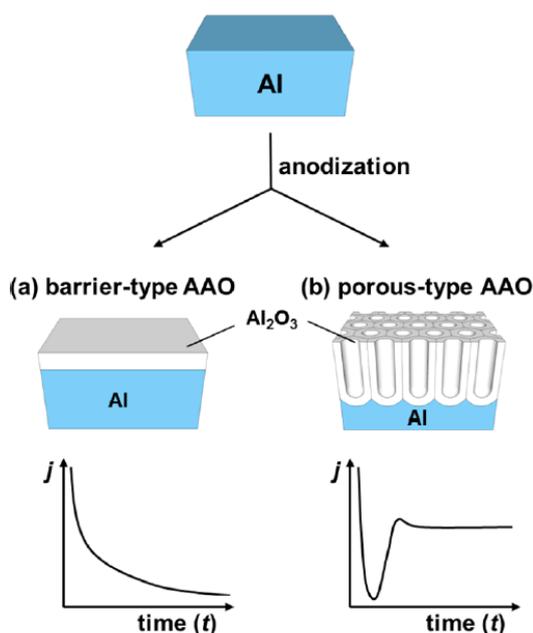


Figura 4 – Dois tipos de camada anódica de alumínio. (a) camada barreira e (b) camada porosa. A figura demonstra ambas camadas em um gráfico densidade de corrente (j) x tempo (t) sob condições potencio estáticas.

Fonte – (LEE; PARK, 2014)

### 2.1.1 SELAGEM

Devido à natureza dos poros formados pela camada de óxido anódico de alumínio, a selagem é um processo de preenchimento dos poros necessário para melhorar a resistência a corrosão (HU et al., 2015). Diferentes processos de selagem para as camadas anodizadas foram desenvolvidas por muitos autores. Alguns destes pro-

cessos tem sido amplamente utilizado pela indústria, tais como a selagem com água quente, selagem dicromática e selagem fria com acetato de níquel. A resistência a corrosão, portanto, é melhorada por processos convencionais de selagem, como exemplo a selagem hidrotérmica, que pouco afeta as propriedades mecânica, como dureza e resistência a corrosão (CANYOOK et al., 2017).

O processo que tem sido usado para selar as camadas de óxido em água deionizada ou destilada fervente é conhecido como Selagem hidrotérmal (HTS, hydrothermal sealing). Os produtos formados durante o processo HTS são um gel de hidróxido de alumínio, pseudoboehmita e boehmita cristalina, dos quais apenas a última é estável, tendendo os demais produtos passarem pelo mecanismo de envelhecimento durante a condensação e cristalização. O processo de selagem envolve inicialmente uma dissolução do óxido na superfície de revestimento e a partir da parede do poro preenchido com a solução de selagem (Figura 5-a), seguido de uma estratificação de ânions ácidos e precipitação do metal como hidróxido de alumínio em gel (Figura 5-b), passando pela condensação do gel como pseudoboehmita e a continuação da selagem pela difusão da água dentro do revestimento e dos ânions ácidos para o volume (Figura 5-c), e, finalmente, a recristalização do gel como boehmita na superfície do revestimento e a formação de uma camada intermediária abaixo por difusão (Figura 5-d) (GONZALEZ et al., 2000).

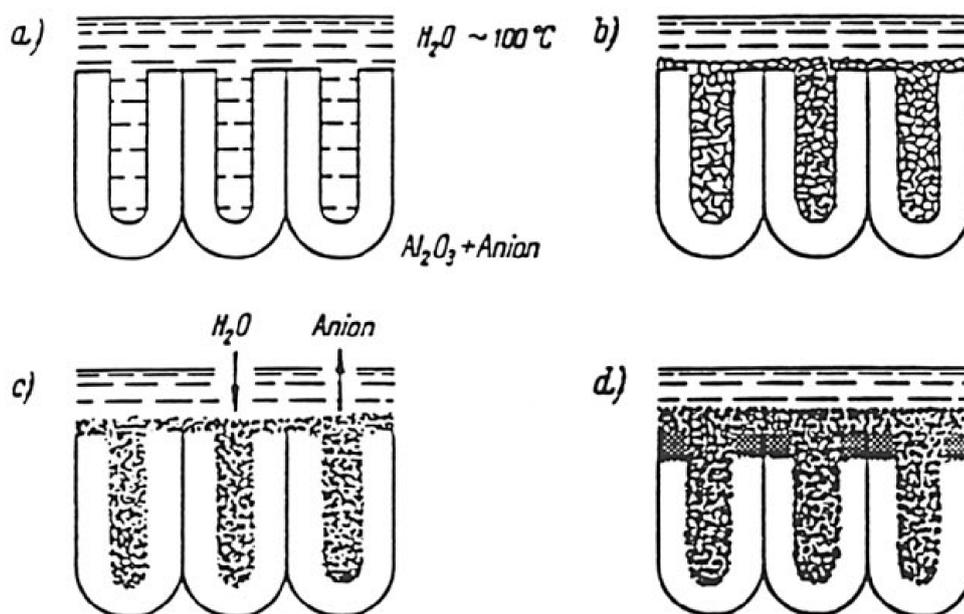


Figura 5 – Mecanismo de selagem. (a) Área de superfície específica  $10\bar{1}00\text{ m}^2/\text{g}$ . (b) Solução de redeposição, Área de superfície específica  $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ . (c) Taxa de reação controlada pela difusão da água dentro do film e dos ânions dentro da fase líquida. (d) Recristalização da boehmita ( $AlOOH$ ) em precipitado, começando da superfície, e formação da camada intermediária pela difusão.

## 2.2 PLASMA

O termo plasma foi usado pela primeira vez, por Lewi Tonks e Irving Langmuir em 1929 para descrever uma coleção de partículas carregadas em seus estudos de oscilações na região interna de uma descarga elétrica. A palavra foi sugerida por Irving ao ser associada com o plasma do sangue (HIRSH; OSKAM, 1978; RAUSCHER et al., 2010).

Plasma, do grego, significa “aquilo que é formado ou moldado”. (FITZPATRICK, 2015). Na descrição física, é conhecido como “o quarto estado da matéria”. Estado em que, em um complexo gasoso, o número significativo de átomos, moléculas, íons positivos, íons negativos são carregados eletricamente ou ionizados exibindo um comportamento coletivo devido às forças eletromagnéticas ((RAUSCHER et al., 2010); (ROSSNAGEL JEROME J. CUOMO, 1990)).

No laboratório, o plasma pode ser gerado pela combustão, chamas, descargas elétricas, reações nucleares controladas, choques e outros meios. Para que o plasma se mantenha constante, algum tipo de energia deve ser introduzido para repor as perdas, uma vez que o plasma perde energia para o ambiente, na maioria das vezes por radiação e condução em paredes (YASUDA, 1985).

## 2.3 OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA

Oxidação por micro arcos ou oxidação eletrolítica por plasma é um processo de conversão eletroquímica por plasma da superfícies de metais, sendo os mais comuns os metais leves como alumínio, magnésio e titânio, para a produção de camadas de óxidos (YEROKHIN et al., 2003). Similar ao processo da anodização convencional, porém com uma aplicação de uma alta voltagem e com descargas de plasma. Os metais leves e suas ligas têm uma grande importância nas aplicações em construções de máquinas, sistemas de transporte e especialmente em produtos aeroespaciais e automobilísticos pela alta resistência em relação ao peso. O que restringe uma aplicação mais ampla para esses metais são as propriedades tribológicas desfavoráveis, como a baixa resistência ao desgaste, alto coeficiente de atrito e dificuldade de lubrificação (LI et al., 2013).

Para melhorar as condições tribológicas, o tratamento de oxidação eletrolítica por plasma pode ser realizado (LI et al., 2013). O princípio básico do processo é de aplicar uma voltagem alta em dois eletrodos imersos em uma solução líquida eletrolítica. Quando tais eletrodos possuem uma grande diferença de área superficial o campo elétrico próximo ao ânodo se torna maior devido sua maior área superficial, o que provoca um aumento de temperatura. Em consequência disso, a solução próxima ao ânodo começa a gerar gases que formarão um envoltório ao redor do eletrodo

(PAULMIER et al., 2007; YEROKHIN et al., 1999; LI et al., 2013).

Considerando que a condutividade elétrica na nuvem de vapor gerada, é muito menor que na solução eletrolítica, um campo elétrico forte é induzido. Tais intensidades são suficientes para que ocorra a ionização do gás e conseqüentemente ocorre um centelhamento rápido dentro das bolhas de gás que se estendem na superfície do ânodo de maneira contínua. (PAULMIER et al., 2007; YEROKHIN et al., 1999; LI et al., 2013). A figura 6 ilustra o envelope de plasma envolta do ânodo.

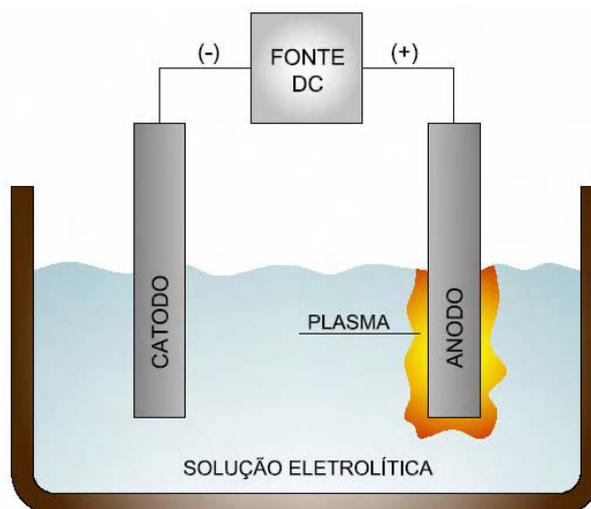


Figura 6 – Envelope de plasma em meio aquoso

Fonte – (OLIVEIRA, 2010)

Alguns fatores são mais relevantes quando se trata de influenciar a formação do plasma contínuo além da aplicação de uma alta voltagem, como por exemplo a temperatura do eletrólito, a geometria do eletrodo, as propriedades do eletrólito, a dinâmica do fluxo e/ou a circulação (GUPTA et al., 2007).

### 2.3.1 INFLUÊNCIA DA TENSÃO NO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO PLASMA

As diferenças de tensão podem ser influentes quando tratadas das características do sistema eletrolítico do metal na liberação dos gases. A fase 0-U1 mostrada no gráfico da figura 7, encontra-se em baixa tensão (normalmente entre 40V e 80V) e possui uma correlação com a lei de Ohm, onde se estabelece uma proporção direta entre a tensão e a corrente. No entanto, ao aplicar uma tensão crítica a maneira como o sistema reage pode ter uma mudança bastante significativa (YEROKHIN et al., 1999).

A faixa de tensão entre U1 e U2 (Figura 7), pode apresentar uma variação da corrente e um início de luminosidade não estável a partir dos gases. Além disso, nas áreas onde o eletrodo ainda está em contato direto com o fluido eletrolítico a densidade de corrente contínua é crescente e inicia-se uma formação de bolhas locais

(YEROKHIN et al., 1999). Após a região U2, com uma queda de corrente, o ânodo é cercado por um vapor de plasma contínuo. O campo elétrico chega à valores entre 106 e 108 V/m, suscetíveis à ionização, que de início, apresenta-se como pequenas e rápidas centelhas que se espalham nas bolhas de gases até que se transformam em um brilho mais uniforme. Ocorre, então, uma estabilização hidrodinâmica do envelope de vapor e a diminuição da corrente, entre as fases U2 e U3 ilustrados na figura 7. Por fim, na região U3 observa-se que após a descarga luminosa, uma emissão acústica de baixa frequência é perceptível (YEROKHIN et al., 1999).

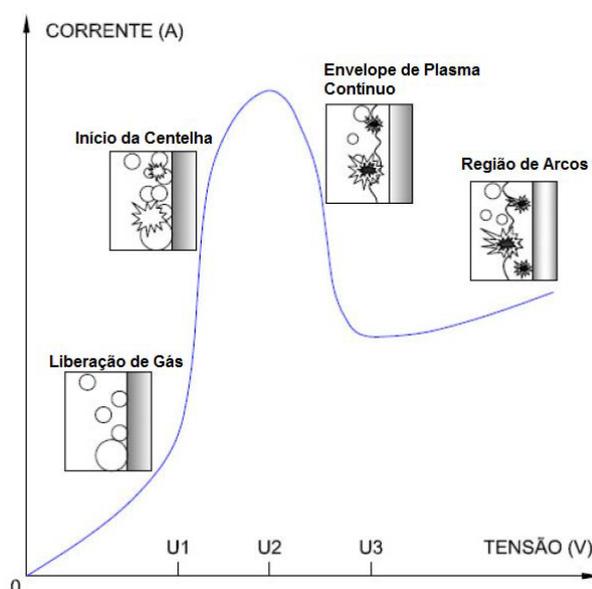


Figura 7 – Diagrama Tensão x Corrente com caracterizações dos fenômenos de descargas próximas ao eletrodo

Fonte – (OLIVEIRA, 2010)

### 2.3.2 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ELÉTRICOS

A mesma análise feita de como as diferentes tensões influenciam no surgimento das descargas, pode ser aplicada nas variações da formação do filme de óxido no eletrodo, a partir da aplicação do processo de oxidação por plasma eletrolítico.

A região entre 0 e U4 do gráfico da figura 8, representa a fase da oxidação do eletrodo onde um filme passivo se forma naturalmente na superfície do mesmo. Quando o potencial de corrosão do metal base é atingido, o filme passivo começa a se dissolver no ponto U4. Assim, entre os pontos U4 e U5 (figura 8) um filme poroso de óxido começa a surgir devido à uma queda de corrente a partir do ponto U4 (YEROKHIN et al., 1999).

A ionização é iniciada quando observam-se faíscas de descargas do plasma. Esse processo se encontra na região U5 da figura 8, com faixas de tensão que estão entre 120 e 350 V. Aspectos das combinações entre eletrólito e eletrodo podem ser bastante influenciados nessa fase do filme de óxido (YEROKHIN et al., 1999).

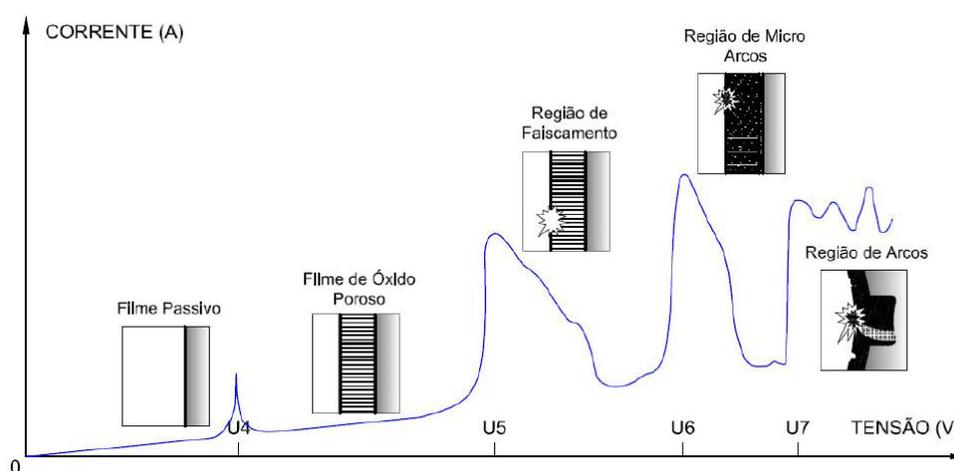


Figura 8 – Diagrama Tensão x Corrente com caracterizações das formações de filmes de óxido na superfície do eletrodo

Fonte – (OLIVEIRA, 2010)

Após o início das centelhas mais uniformes em todo o eletrodo, ocorre uma alteração em sua coloração, o movimento se torna mais rápido e uma distribuição mais variada das luminosidades. O maior crescimento do filme aumenta a resistividade da superfície e dificulta o plasma contínuo. Por esta razão, ocorrem as formações de micro-arcos na região U6-U7 (Figura 8). Efeito devido às baixas potências e uma duração maior das descargas de luminosidade (YEROKHIN et al., 1999).

A partir de uma tensão que ultrapassa o ponto U7 ilustrada no gráfico da figura 8, as centelhas diminuem. Porém, a potência aumenta uma vez que as micro-descargas penetram através do substrato. Se a tensão aplicada for muito superior, os arcos podem ficar muito intensos a ponto de conduzir oscilações de corrente, cau-

sando danos ao revestimento (OLIVEIRA, 2010). Durante o procedimento de deposição por oxidação eletrolítica por plasma, um importante aspecto, de densidade de corrente, é analisado devido a sua influência no crescimento da camada de óxido (de 10 a 100 microns). De acordo com Li (2013), a densidade de corrente utilizada normalmente está a uma dimensão menor que  $0,3 \text{ A dm}^{-2}$ . Estudos feitos por Yerokhin (1999), concluíram que os valores podem estar na faixa entre  $0,01 \text{ A/cm}^2$  e  $0,3 \text{ A/cm}^2$ .

Khan et al. (2010) fez um estudo da densidade da corrente no tratamento de anodização em ligas de alumínio. Para isso, foram utilizadas amostras em diferentes densidades de 5, 10, 15 e 20  $\text{A/dm}^2$ . O resultado do experimento foi que quanto maior a densidade de corrente maior era a espessura da camada de óxido. Além disso, foi observado que as tensões residuais em camadas de alumina tinham tendência de diminuir com aumento dessa densidade de corrente. Isso ocorre devido às micro-descargas que promovem um relaxamento dessas tensões pela formação de microfissuras e recozimento térmico nas camadas.

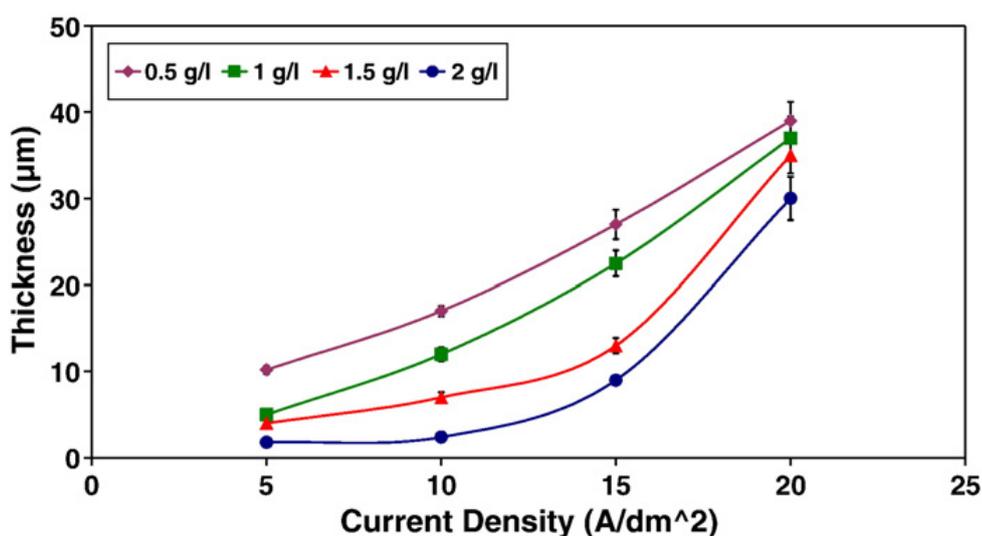


Figura 9 – Variação da espessura em comparação com a densidade de corrente e a concentração do eletrólito utilizado durante tratamentos de oxidação por plasma eletrolítico com corrente direta em ligas de alumínio 6082.

Fonte – (KHAN et al., )

### 2.3.3 INFLUÊNCIA DOS ELETRÓLITOS

A pesquisa de Khan et al. (2010) foi realizada em conjunto com a concentração do eletrólito, como mostrado na figura 9. A conclusão do estudo, em relação a concentração do eletrólito foi que quando menos concentrado o eletrólito estiver, maior fica a espessura da camada de óxido na superfície do eletrodo.

De maneira semelhante, os resultados a partir da concentração do eletrólito podem ser obtidos na anodização convencional. Segundo Villanova (2007), além da camada de óxido aumentar com uma maior concentração de eletrólito e crescimento do tempo de processo, a quantidade e o tamanho dos poros podem ser maiores. Isso ocorre quando os precipitados que estão sendo dissolvidos no processo agem como sítios de nucleação dos poros e a dissolução de óxidos torna-se mais intensa nessas regiões porosas. Essas diferentes características em relação a porosidade, podem ser vistos nas figuras 10 e 11.

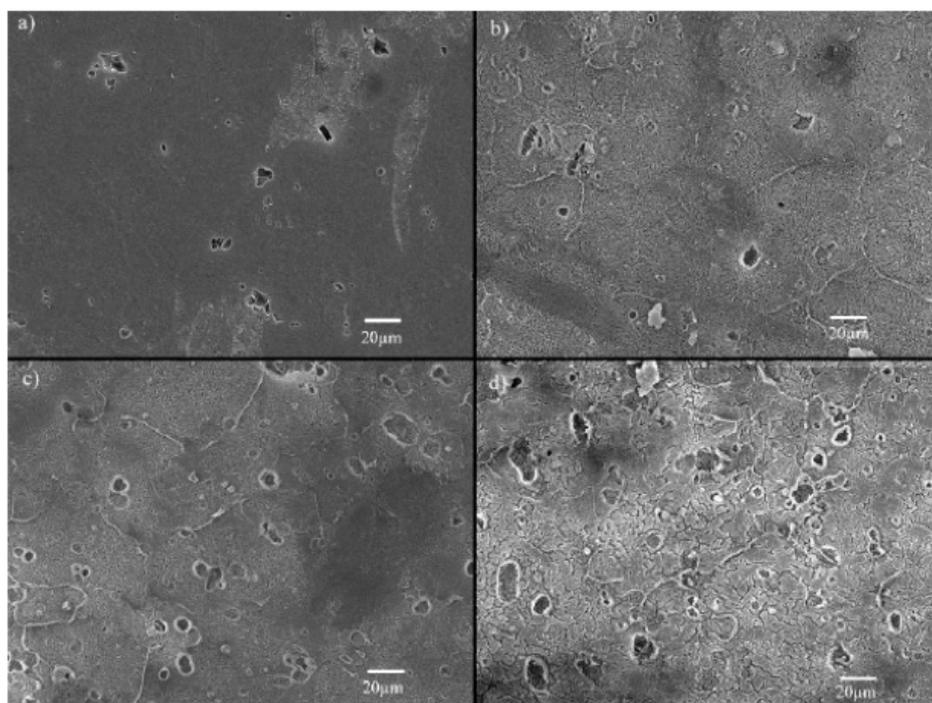


Figura 10 – superfície do óxido, amostras anodizadas em concentração de 15% de  $H_2SO_4$ , durante (a) 25 minutos, (b) 45 minutos, (c) 65 minutos e (d) 85 minutos. Liga 7075, densidade de corrente constante de 15 mA/cm<sup>2</sup>.

Fonte – (VILLANOVA, 2007)

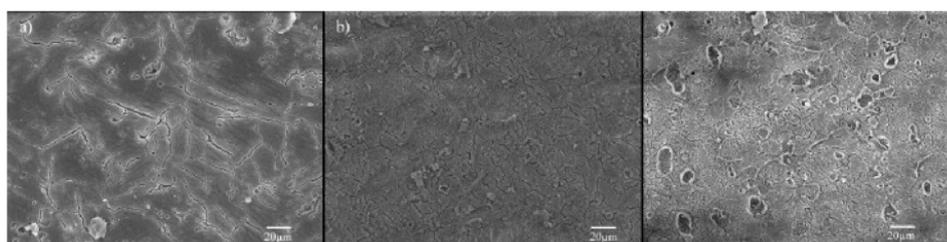


Figura 11 – superfície do óxido, amostras anodizadas durante 85 minutos, em concentrações de (a) 4%, (b) 8% e (c) 15%. Liga 7075, densidade de corrente constante de 15 mA/cm<sup>2</sup>.

Fonte – (VILLANOVA, 2007)

Diferentes tipos de eletrólitos também podem influenciar nas estruturas, taxas de crescimento e distribuições dos elementos das camadas geradas pela oxidação. Existem dois tipos de eletrólitos mais utilizados no processo de anodização por plasma: os eletrólitos ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico e outras soluções salinas) e os alcalinos (base de hidróxido de sódio, base de silicato e aluminato)(LI et al., 2013).

Para o desenvolvimento de camadas de óxidos em ligas de alumínio, por exemplo, cada tipo de eletrólito pode influenciar nas características do processo de oxidação dependendo da sua polarização anódica. Segundo (YEROKHIN et al., 1999), eletrólitos de soluções salinas como NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaOH, HCl e NaNO<sub>3</sub>, fazem com que o alumínio tenha uma dissolução mais rápida, ao contrário dos ácidos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NaH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que proporcionam uma dissolução metálica mais lenta. O acetato de sódio (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>) e o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) proporcionam uma passivação metálica em tensões com pequenas variações. Essa passivação metálica é a modificação do potencial do eletrodo devido ao surgimento de uma película protetora que se forma na superfície dos metais por imposição de corrente. Eletrólitos fluorídricos, como o KF e o NaF, são caracterizados por um comportamento mais complexo. Já os eletrólitos que promovem uma passivação metálica mais forte são o ácido bórico, sais de ácidos carbônicos e fosfóricos, polímeros inorgânicos e fosfatos de metais alcalinos.

Ao analisar o gráfico da figura 12, os eletrólitos que mais se beneficiam no processo de oxidação por plasma eletrolítico são os que representam as linhas 4, 5 e 6, uma vez que, a tensão elétrica para o centelhamento pode ser alcançada mais facilmente. Esses eletrólitos podem conter componentes aniônicos e catiônicos que incorporam outros elementos junto com a camada de óxido. Esses elementos podem modificar a composição e as propriedades das camadas. Soluções de sódio ou silicato de potássio, por exemplo, são muito utilizados no processo de PEO. Além disso, o aumento de condutividade pode ser adquirido pela utilização de substâncias como NaF (0,5 – 20g/l), NaOH ou KOH (1 - 50g/l)(YEROKHIN et al., 1999).

Com a utilização de eletrólitos alcalinos no processo de oxidação eletrolítica por plasma o interesse em vários domínios industriais como de transporte, energia e medicina aumentaram. Além dos resultados de resistência à corrosão e dureza, se torna um processo mais ecológico, ao contrário do processo de anodização convencional com a utilização de alguns ácidos crômicos, por exemplo, que podem afetar ao meio ambiente. A literatura mostra que é possível utilizar soluções alcalinas fortes como eletrólitos na anodização convencional para utilizações decorativas de peças metálicas, porém as camadas de óxidos não são suficientes para a proteção efetiva contra o desgaste e corrosão (JIANG; WANG, 2010; MARTIN et al., 2013).

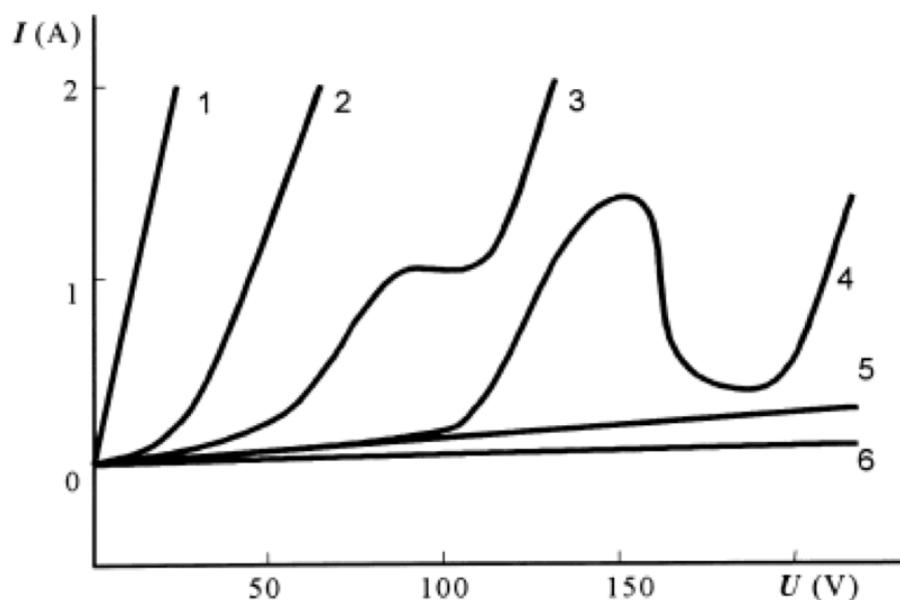


Figura 12 – Função  $I=f(U)$  utilizada em testes com vários eletrólitos para oxidação eletrolítica por plasma de alumínio. (1) Dissolução metálica rápida, (2) dissolução metálica lenta, (3) passivação metálica em uma faixa curta de voltagem, (4) comportamento complexo em uma faixa longa de voltagem, (5) passivação metálica leve, (6) passivação metálica forte

Fonte – (YEROKHIN et al., 1999)

#### 2.3.4 INFLUÊNCIA DO TEMPO

Um fator importante que pode ser considerado, durante a formação das camadas de óxido, é o tempo do processo correlacionado com outros critérios. Parâmetro que pode influenciar na morfologia e na espessura das camadas formadas pela oxidação (Urban, 2013).

Em análise à espessura da camada, as micro-descargas podem se tornar mais intensas a medida que o revestimento cresce, surgindo uma possível formação de defeitos prejudiciais nestas camadas oxidadas. Com isso, algumas condições combinadas com o tempo do processo, como por exemplo alterações das densidades de correntes positivas e negativas, podem ajudar nos futuros problemas ((JASPARD-MECUSON et al., 2007)).

Jaspard-Mecuson realizou experimentos de PEO, com densidade de corrente positiva (38 Adm-2), em ligas de alumínio 2214-T6 imersos em eletrólito com composição de KOH e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A primeira análise foi feita utilizando uma razão de carga ( $R=q_p/q_n$ , onde  $q_p$  representa as cargas positivas e  $q_n$  representas as cargas negativas) de 1,57 que, segundo o autor, representaria um processo convencional de oxidação eletrolítica por plasma.

Para definir a razão de carga, utilizou-se dois geradores de corrente um ge-

rador com uma faixa de corrente entre 0-36 A e outro entre 75-150 A. Parâmetros de período (T), diferentes durações de cada passo nas ondas de corrente (Ti) e amplitude positiva ( $I_p$ ) e negativa ( $I_n$ ) da corrente. Todos os parâmetros podem ser vistos na equação da figura 13.

$$R = \frac{q_p}{q_n} \text{ with } q_p = \int_0^{T_1+T_2+T_3} I_p \cdot dt \text{ and } q_n = \int_{T_1+T_2+T_3}^T I_n \cdot dt$$

Figura 13 – Equação da razão de carga

Fonte – (JASPARD-MECUSON et al., 2007)

A primeira análise relevante do primeiro experimento, foi que acima de 140 minutos de processo, micro-arcos e arcos causam danos irreversíveis na camada de óxido causando uma irregularidade no revestimento. Pode-se observar também canais de descargas, porosidade e placas na primeira camada externa, como mostrado na figura 14 (JASPARD-MECUSON et al., 2007).

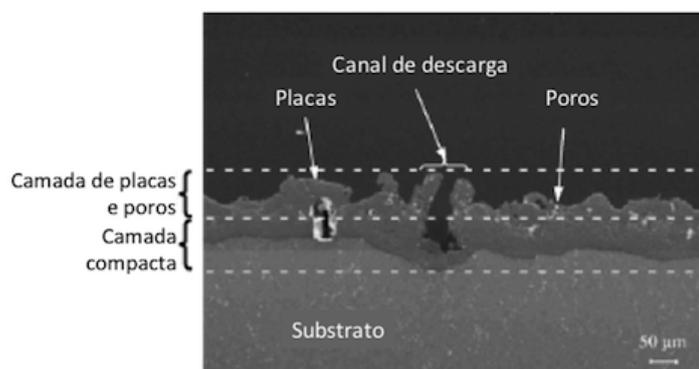


Figura 14 – Micrografia do corte transversal após 140 minutos do processo de PEO (R=1,57)

Fonte – Adaptado de (JASPARD-MECUSON et al., 2007)

Para o segundo tipo de amostra, com a utilização da razão de carga de 0,89, as considerações entre 0 a 40 minutos de processo, foram similares ao primeiro experimento. Essa semelhança pode ser observada na figura 15 onde os pontos representados com triângulos e quadrados, plotados no gráfico, apresentam os mesmos caminhos na região em que o tempo de tratamento é menor que 40 minutos. Observe também, que as duas plotagens apresentam comportamentos quase lineares, ou seja, quanto maior o tempo do tratamento de PEO, maior a camada de óxido formada. Essa mesma conclusão, pode ser analisada na figura 16 de uma maneira mais visual (JASPARD-MECUSON et al., 2007).

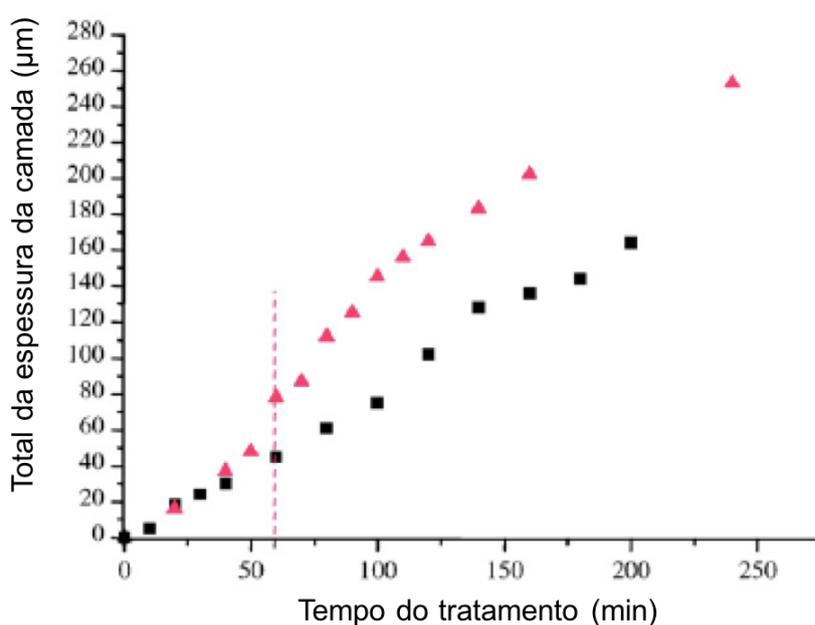


Figura 15 – Gráfico tempo X espessura da camada.  $R=1,57$  (quadrados) e  $R=0,89$  (triângulos).

Fonte – Adaptado de (JASPARD-MECUSON et al., 2007)

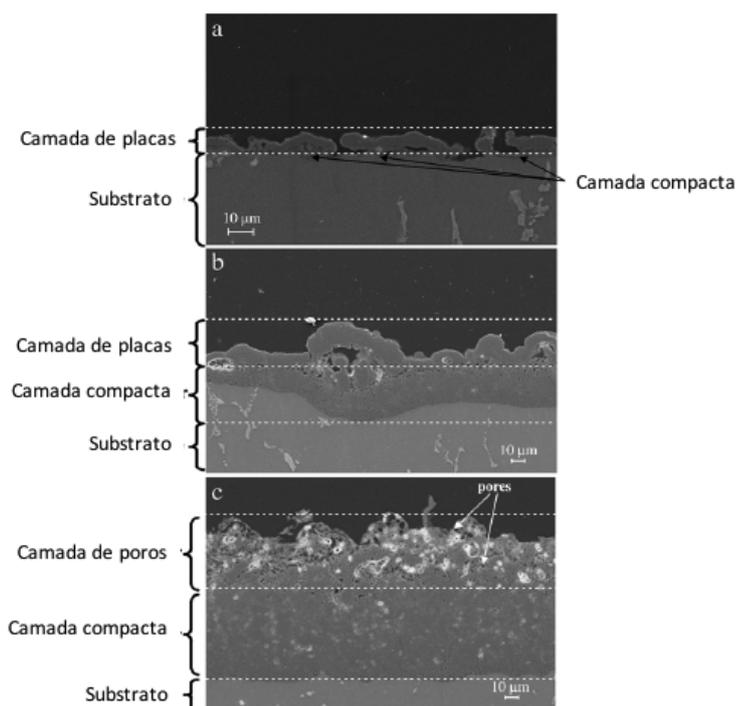


Figura 16 – Micrografias das seções transversais no MEV em diferentes durações do processo ( $R=0,89$ ). (a) 10 min; (b) 40 min; (c) 90 min.

Fonte – Adaptado de (JASPARD-MECUSON et al., 2007)

A combinação do tempo de processo com a quantidade maior de cargas negativas influencia nas características das camadas de óxido nas ligas de alumínio. O estudo de JASPARD-MECUSON et al. mostra que após os 40 minutos, a atividade de descarga começa a diminuir e em torno de 60 minutos as placas desaparecem. Após 90 minutos de tratamento, a camada externa cresce mais e fica mais porosa.

Como citado anteriormente, a medida que a duração do processo aumenta a espessura da camada cresce. O crescimento favorece o surgimento de imperfeições como poros e placas. Em consequência disso, a rugosidade das camadas oxidadas pode aumentar com o tempo de processo. Essas diferenças de rugosidade podem ser observadas nas figuras 17 e 18 (PETKOVIC et al., 2011).

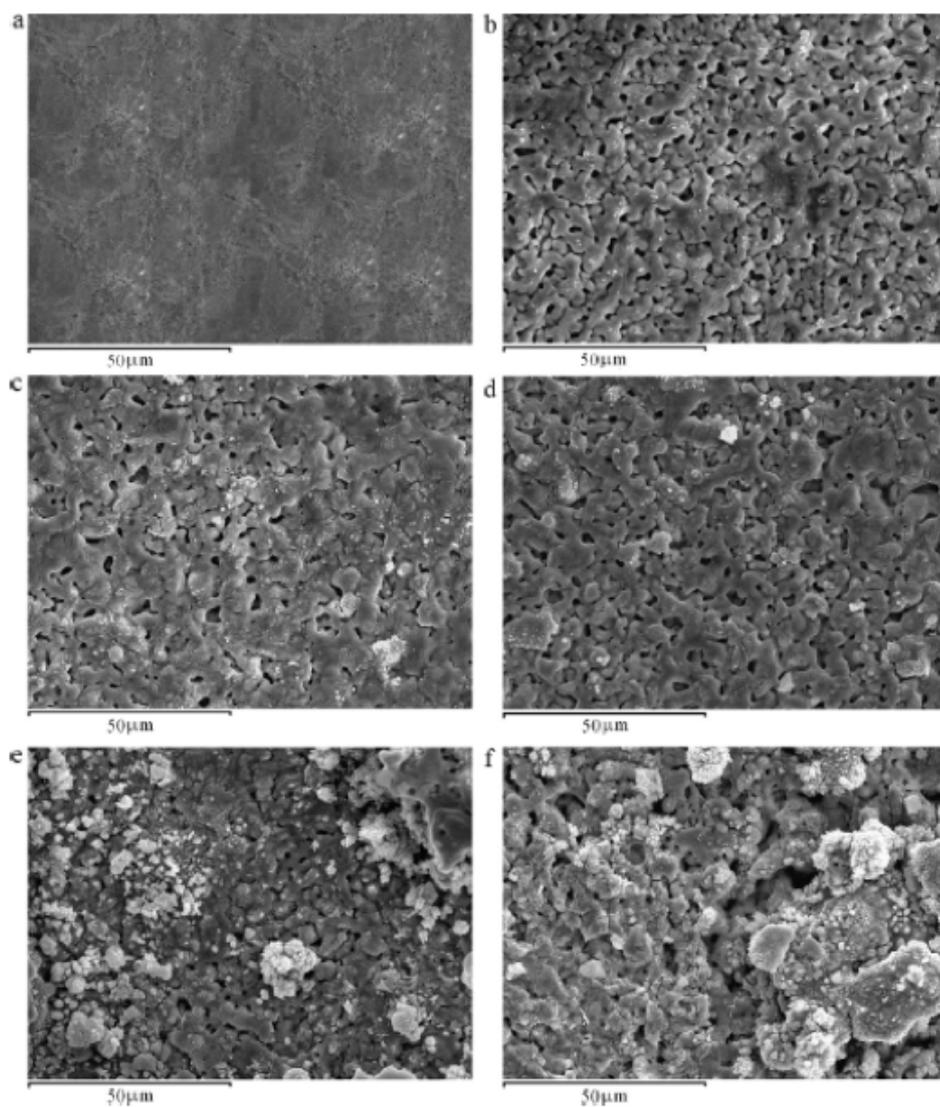


Figura 17 – Micrografias no MEV das camadas de óxidos formados no substrato (tântalo) em ácido 12-tungstosílico. (a) 15 s; (b) 3 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 30 min; (f) 45 min.

Fonte – (PETKOVIC et al., 2011)

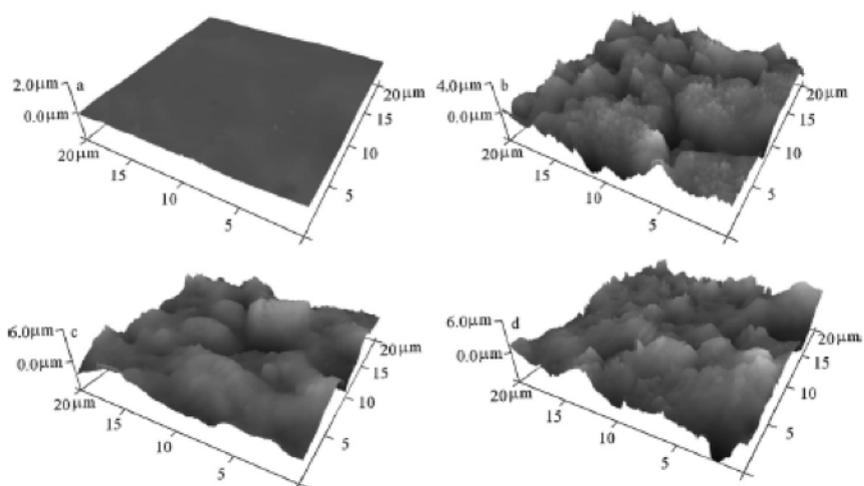


Figura 18 – Imagens em 3D com microscópio de força atômica (MFA) em ácido 12-tungtosilícico em vários estágios do PEO. (a) 15 s; (b) 3 min; (c) 10 min; (d) 30 min.

Fonte – (PETKOVIC et al., 2011)

### 2.3.5 RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Diversos fatores levam uma melhor resistência à corrosão. Os poros, por exemplo, são caminhos para a difusão de íons corrosivos até a interface da camada-substrato. Por esta razão, quanto menos poros e menor eles forem, melhor será a resistência à corrosão do metal. Além disso, uma camada mais grossa tem um poder de barreira contra a corrosão muito maior, podendo assim ajudar no bloqueio das ações corrosivas (KHANMOHAMMADI S. R. ALLAHKARAM, 2016).

Os metais que passam pelo processo de oxidação eletrolítica por plasma têm apresentado melhores resultados quanto à resistência à corrosão, comparados com aqueles que sofrem o processo de anodização. SHAO et al. fez um estudo de comparação de camadas de óxidos resultantes dos dois processos, para analisar justamente a resistência à corrosão (SHAO et al., 2018).

SHAO et al. utilizou ligas de alumínio 7050 e obteve camadas com a mesma espessura em ambos os experimentos, com a seleção de diferentes eletrólitos - hexametáfosfato de sódio (40g/L), silicato de sódio (5g/L) e tungstato de sódio (3g/L) para o PEO e ácido sulfúrico (15 wt %) para a anodização – e diferentes tempos para cada processo.

Algumas características que podem ser vistas nas micrografias da figura 18 justificam uma maior resistência à corrosão quando aplicado o procedimento de PEO em comparação com a anodização. Uma consequência das tensões são as células de óxidos em formato cilíndrico que são espalhadas verticalmente atravessando a espessura da camada anodizada, mostradas na 19(d). A aglomeração dessas células,

formam uma camada porosa. É possível observar também, na 19 (b), poros na micrografia da camada com a aplicação da oxidação por plasma. Esta porosidade é formada em “crateras”, com tamanhos maiores e em maior quantidade SHAO et al..

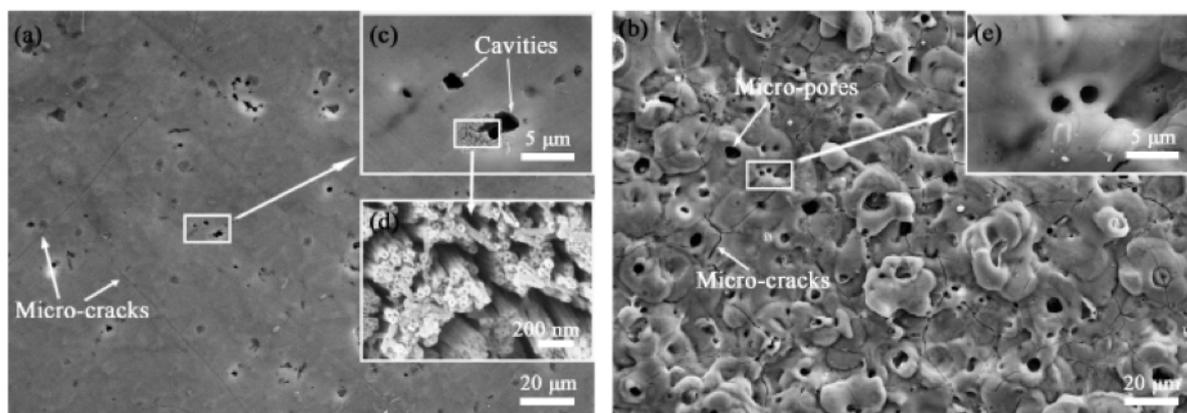


Figura 19 – Micrografia da superfície pelo MEV da camada anodizada (a,c,d) e camada anodizada por plasma (b,e) em liga de alumínio 7050.

Fonte – (SHAO et al., 2018)

Apesar dos micro-poros na superfície externa anodizada por plasma serem maiores e em maior quantidade, eles não são conectados até a camada secundária como no revestimento formado pela anodização. A conexão descontínua dos poros é devido aos micro-arcos formados pelo plasma que derrete os óxidos, eles se solidificam e são reconstruídos novamente pelos micro-arcos. Com essa análise, foi possível concluir que a camada obtida pelo PEO isola mais o substrato do meio ambiente (SHAO et al., 2018).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia que se segue foi definida para que através da sua aplicação, os objetivos definidos para este trabalho, aqui citados no capítulo 1, pudessem ser analisados e estudados a fundo, comparando-os com os estudos prévios no qual a proposta foi embasada e caracterizando-os de maneira que o resultado obtido sirva de apoio a estudos posteriores. Em síntese, os testes foram realizados com amostras de alumínio puro, as quais foram submetidas a elevadas diferenças de potencial, por meio de uma solução eletrolítica ácida, que permitiu a abertura de microarcs de plasma na superfície do alumínio provocando a oxidação eletrolítica a plasma e conseqüentemente o crescimento de uma camada de óxido na superfície das amostras.

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 SUBSTRATO

O estudo deste trabalho visa entender a influência do tempo e da concentração do eletrólito empregado. Para tanto foi definido para as amostras a utilização de alumínio 1050 comercialmente puro, o qual detém na sua totalidade ou composição o alumínio sem a interferência considerável de elementos de liga. A partir de uma barra circular de 1" comprada de fornecedores locais, foi aferido a composição química e comprovada a pureza do material em mais de 99,5%, se assemelhando a liga 1050 que tem sua composição exemplificada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição química do alumínio 1050

<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Outros</b>
99,5 %	0,05%	0,40%	0,05%	0,05%	0,05%	0,03%	0,05%	0,03%

##### 3.1.2 ELETRÓLITO

A literatura exemplifica que para a anodização convencional utiliza-se em grande parte meios sulfúricos nos processos mais conhecidos (ASM Handbook, 1994). Por outro lado, as literaturas estudadas para oxidação eletrolítica a plasma, faz uso de eletrólitos básicos e alcalinos, não havendo sido encontrado referência que utiliza-se meios ácidos. Desta forma adotou-se como base do estudo o uso do eletrólito com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) PA diluído em água deionizada nas concentrações pré-definidas, estas indicadas pela tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações do eletrólito utilizadas nos experimentos

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		H <sub>2</sub> O	
%	ml	%	ml
0,5	7	99,5	1393
1,0	14	99,0	1386
1,5	21	98,5	1379
2,0	28	98,0	1372
2,5	35	97,5	1365

### 3.2 EQUIPAMENTO

O equipamento utilizado para os experimentos foi uma cuba de 200mm X 100mm X 100mm com um orifício em uma das laterais onde é feito através de uma flange de cerâmica a conexão entre a amostra e o eletrólito que conduz a corrente. Este equipamento foi desenvolvido por alunos da UTFPR como parte de outro trabalho de conclusão de curso. A figura 20 exemplifica o esquema de funcionamento da cuba que tem como polo positivo um eletrodo de ácido inoxidável que é ligado a uma fonte de corrente contínua. O polo negativo por sua vez é conectado no parafuso que sustenta a amostra.

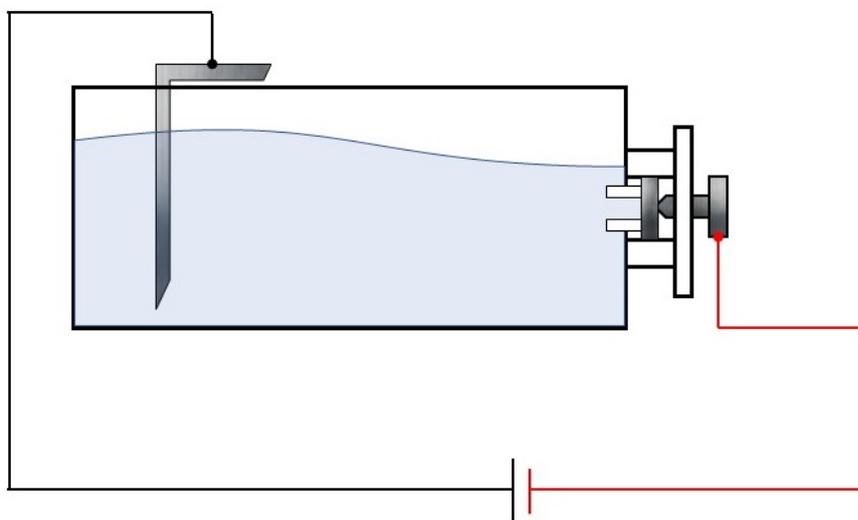


Figura 20 – Esboço do equipamento utilizado para a oxidação eletrolítica à plasma utilizado no laboratório de plasma da UTFPR-Ecoville

Na figura 21 as partes do equipamento estão enumerados para uma melhor visualização. O número 1 representa a cuba de experimentos, o número 2 a fonte DC, o número 3 os multitestes (amperímetro e voltímetro), o número 4 representa o eletrodo positivo e por fim o número 5 que mostra o sistema de resfriamento.

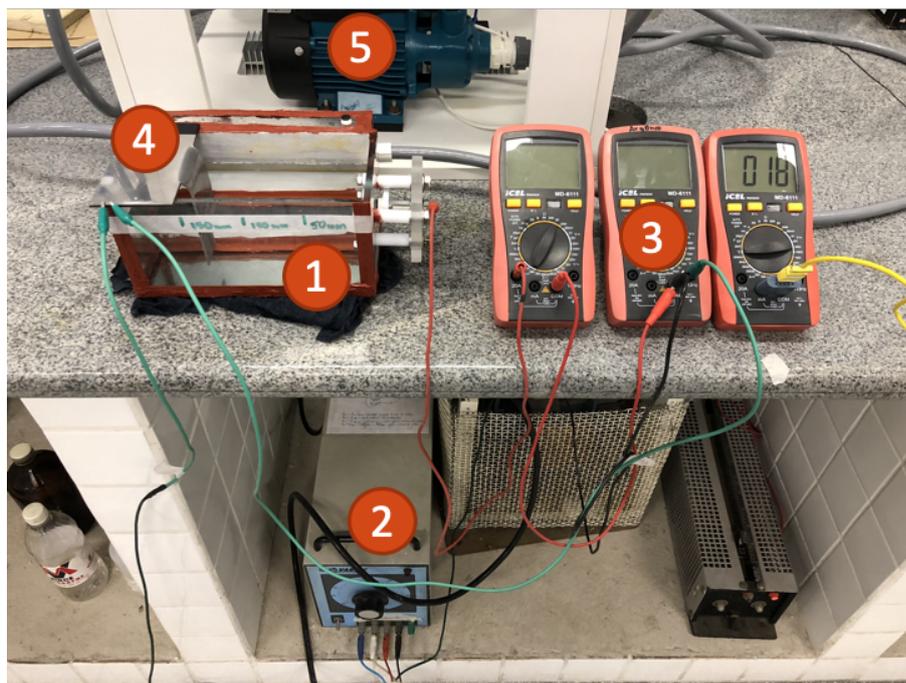


Figura 21 – Equipamento utilizado para testes de oxidação eletrolítica a plasma no laboratório de plasma da UTFPR-Ecoville.

### 3.2.1 PARÂMETROS CONTROLADOS

Os estudos já citados de autores neste trabalho, utilizam em sua grande maioria eletrólitos alcalinos na oxidação eletrolítica a plasma, assim sendo, escassa uma referência da tensão necessária para a abertura dos arcos de plasma em reações com eletrólitos ácidos. Por tal razão realizou-se um teste preliminar para definição da tensão de abertura do plasma nas concentrações definidas em meio ácido de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%. O teste foi realizado para cada concentração, aumentando gradativamente a tensão da fonte até o momento em que o primeiro arco de plasma era formado, conforme revisão bibliográfica realizada na seção 2.3.

Pela natureza da formação do plasma, é natural que haja uma variação da tensão durante o experimento, conforme a corrente aumenta ou diminua na reação pela formação dos arcos de plasma. Portanto, a tensão de abertura foi definida como um parâmetro fixo para cada concentração utilizada nos demais testes. A partir das médias da variação da tensão em cada concentração, foi setado na fonte o valor para cada uma delas. A figura 23 mostra as tensões setadas na fonte para a abertura do plasma. Exceto para a concentração de 0,5%, todas as concentrações tiveram a tensão de abertura definida. Para a primeira concentração do eletrólito utilizado, a fonte chegou ao seu limite de 480 V e não foi capaz de entregar a energia necessária para abertura do plasma.

Outro parâmetro fixo estabelecido foi o tempo de processo. Embasado em



Figura 22 – Áreas tratadas pela oxidação eletrolítica a plasma

outros estudos e afim de evitar um superaquecimento do equipamento devido as altas temperaturas atingidas na reação, o tempo de cada experimento foi estabelecido em 30s.

A variável em qual o estudo se baseia é a concentração, que assim como no teste preliminar, foi determinada em 4 passos: 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%. Para entender também outras variantes no processo, a distância entre o eletrodo positivo e a superfície da amostra foi alterada. Devido a limitação do equipamento, foram utilizadas 3 distâncias: 50mm, 100mm e 150mm.

A área de contato entre o eletrólito e a superfície das amostras foi limitada pela flange cerâmica que continha um diâmetro de 5 mm e assim restringiu a área de exposição da superfície para o tratamento de aproximadamente 19 mm<sup>2</sup>. A marca gerada pós o tratamento de oxidação eletrolítica pode ser visualizada na figura 22

Para a execução dos testes seguintes em função da variação de concentração, foi definido um tempo fixo de 30s. Em cada concentração, as amostras foram submetidas a diferenças de potencial em 3 distâncias conhecidas, para melhor entendimento da influência da distância entre os eletrodos e a queda de tensão provocada. As distâncias determinadas foram de 50 mm, 100 mm e 150 mm do eletrodo positivo até a face do eletrodo negativo (superfície da amostra).

### 3.2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas nos testes, como citado na seção 3.1.1 foram confeccionadas a partir de uma barra de alumínio com pureza superior a 99,5%. A barra de 1" foi cortada em "bolachas" com 5 mm de espessura. Após isto, as amostras foram lixadas nas granas 150, 220, 400 e 600 *mesh*. Após o preparo, todas amostras foram limpas através de ultrassom e secadas com um soprador térmico.

### 3.2.3 EXECUÇÃO

Os testes para aquisição dos dados foram divididos em duas etapas: O primeiro deles foi realizado variando a concentração e as distâncias entre os eletrodos. Foram utilizadas 4 amostras, cada uma delas para uma concentração (1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%) e cada amostra foi submetida 3 vezes ao teste, variando a distância em cada teste (50 mm, 100 mm e 150mm). Para cada concentração utilizada, a troca do fluido era feita e a cuba era limpa. Nesta etapa, respeitou-se o tempo de 30s de duração do plasma.

Para a segunda parte, escolheu-se uma concentração e uma distância fixa e então o tempo foi variado para estudo. Neste processo utilizou-se a concentração de 2,5% e 150 mm de distância entre os eletrodos. Quatro amostras foram submetidas ao plasma nos tempos de 1, 2, 4 e 8 minutos.

### 3.2.4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Após a execução dos testes, para realização da análise dos resultados e futuras discussões serão empregadas as seguintes técnicas para o entendimento do processo estudado:

#### 3.2.4.1 Preparação das amostras para análises no Microscópio Eletrônico de Varredura e no Interferômetro

As amostras tratadas na segunda parte da execução, citadas na seção 3.3.3, foram cortadas e divididas em duas partes, utilizando a cortadeira metalográfica de precisão Struers modelo Miniton, com um disco diamantado. Uma parte de cada amos-

tra dessa divisão foi utilizada para a análise no interferômetro, a outra parte de cada amostra foi embutida a quente com baquelite, lixada em lixadeiras rotativas nas granas 150,220, 400, 600 e 1200 *mesh* e polidas com suspensão de alumina 1  $\mu\text{m}$ .

#### 3.2.4.2 Microscópio eletrônico de varredura - MEV

O MEV é uma técnica não destrutiva amplamente conhecida no meio acadêmico e industrial, que utiliza feixe de elétrons para analisar superfícies alcançando escalas nanométricas de ampliação. Assim, para tais análises, foi utilizado o equipamento disponível no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM-CT) da UTFPR.

O intuito de utilizar o MEV neste trabalho é analisar a superfície das amostras da primeira parte da execução, explicitadas na seção 3.3.3, tratadas pela oxidação eletrolítica, caracterizando a morfologia e estrutura do revestimento gerado a partir de fotos, da superfícies, tiradas em várias ampliações (100, 500, 1000, 2000 e 500 vezes). A ferramenta também será utilizada para identificar e medir a espessura da camada produzida na segunda parte da execução, utilizando a concentração de 2,5% e distância de 150mm entre os eletrodos, com variação de tempo (1,2,4 e 8) em amostras cortadas transversalmente. O MEV também permite identificar a composição química da superfície das amostras, possibilitando a análise morfológica do revestimento formado.

#### 3.2.4.3 Análise por interferometria

A interferometria a laser permite analisar a topografia de superfícies sólidas ou firmes e não requer nenhum preparo inicial da amostra, pois a leitura é não destrutiva. Assim, para analisar a rugosidade de três amostras tratadas na segunda parte do experimento, foi utilizado o rugosímetro 3D de interferometria de luz branca da Talysurf. Para cada amostra de concentração 2,5% de ácido sulfúrico e tempos de 1, 2 e 4 minutos, foram feitas três análises em regiões distintas da mesma peça.

#### 3.2.4.4 Análise de vídeo

Para analisar os dados da corrente, tensão e temperatura durante os tratamentos realizados nas amostras, optou-se por utilizar a análise de vídeo. Para isto, todos os testes realizados foram filmados. Após término dos testes, cada vídeo referente a uma condição de teste foi analisado frame a frame, em busca de coletar os dados fornecidos através dos Multitestos utilizados nos experimentos. A técnica foi escolhida por ser simples, de fácil aplicação e relativamente barata.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As primeiras análises realizadas nas amostras submetidas ao tratamento de oxidação eletrolítica à plasma em meio sulfúrico foram em cima dos testes realizados com as variantes da concentração e a tensão de abertura. Os testes foram feitos com uma distância fixa os eletrodos de 150 mm e com as variações de concentrações (0,5%,1,0%,1,5% e 2,0%). Os dados obtidos das tensões necessárias para abertura do plasma podem ser vistos na figura 23. A tensão de abertura, como observado diminui com aumento da concentração do ácido sulfúrico. Isso se deve ao aumento da condutividade do eletrólito, permitindo que a corrente elétrica flua com mais facilidade e por sua vez exija menos da diferença de potencial necessária para o rompimento dielétrico do eletrólito e conseqüentemente a abertura do arco de plasma. Entretanto, para primeira concentração utilizada de 0,5% de  $H_2SO_4$  a tensão elétrica não foi suficiente para possibilitar abertura do plasma, sendo este possível apenas a partir da concentração de 1,0%.

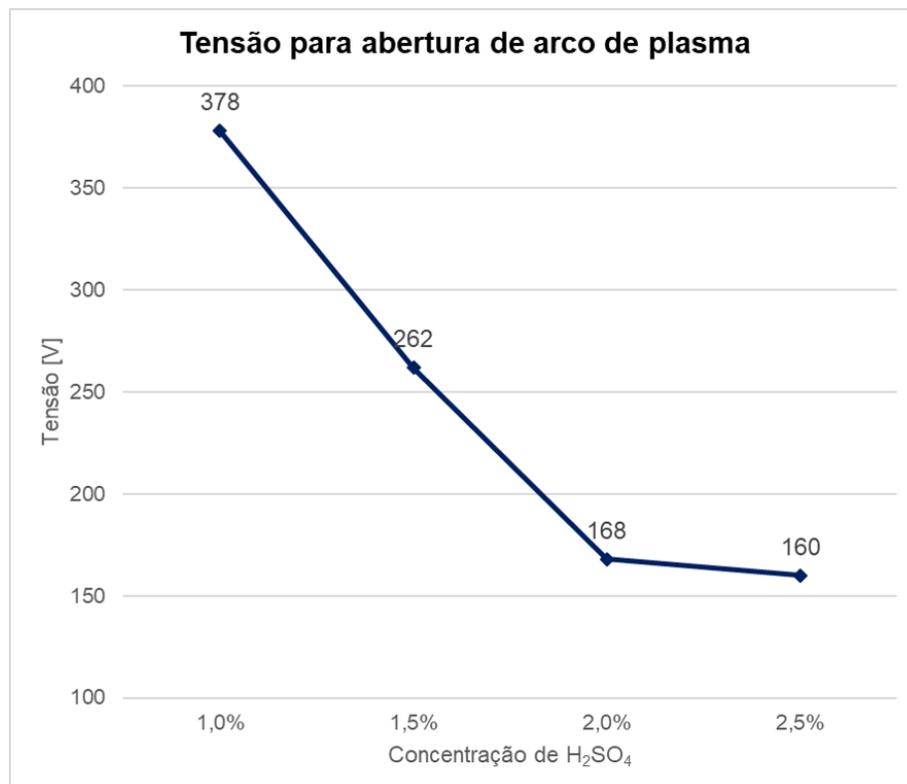


Figura 23 – Curva tensão versus concentração utilizando a distância entre eletrodos de 150 mm.

#### 4.1 ANÁLISE POTENCIAL

Após a compilação dos dados obtidos da análise de vídeo, podemos observar que a variação da distância em função de concentração e da tensão aplicada para a abertura do plasma, não possui efeito significativo na formação de novos microarcos de plasma, vide que a variação da corrente, que é a variável que sofre influência pelo fechamento do o arco, apresenta comportamento semelhante, com muita instabilidade, nas três distâncias aplicadas. A figura 24 mostra essa variação da corrente nas três distâncias aplicadas na concentração de 1,0%.

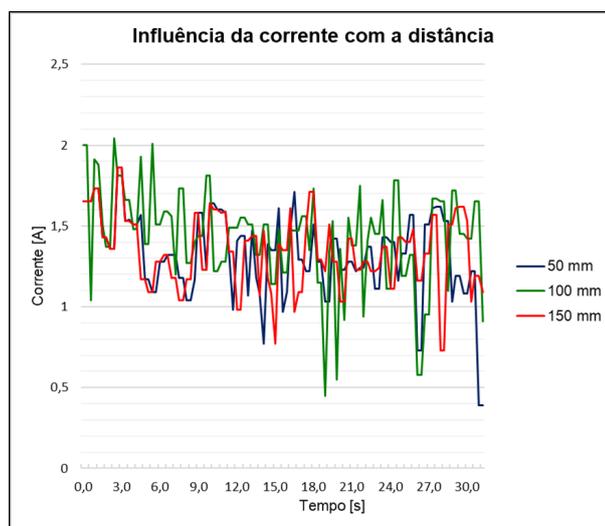


Figura 24 – Variação da corrente em função da alteração da distância do eletrodo na concentração de 1,0% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Podemos através destes resultados afirmar que a variação da distância entre os eletrodos tem pouca influência na alteração da corrente para as condições aplicadas a este trabalho.

As figuras 25, 26, 27 e 28 mostram as análises realizadas a partir dos ensaios realizados nas concentrações de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% de  $H_2SO_4$ . Os potenciais foram medidos na saída da fonte da corrente, ou seja, entre o eletrodo positivo e o negativo. Os diferentes valores do potencial medido entre as diferentes concentrações de  $H_2SO_4$  se deve ao fato de cada solução possuir uma agressividade diferente. O efeito da queda Ohmica no óxido pode ter influência no processo, assim sendo, para maiores concentrações do eletrólito a tensão necessária para abertura do plasma tende a reduzir.

Analisando os resultados, observa-se que a corrente varia conforme a queda ou ganho de tensão necessário para a formação do plasma. A tendência é de que para soluções com maiores concentrações, a corrente aumente, devido a resistividade do eletrólito ser menor.

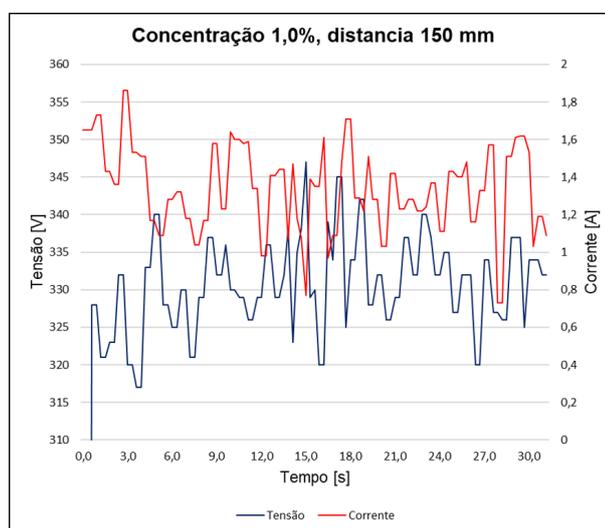


Figura 25 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 1,0% de  $H_2SO_4$  durante 30 s.

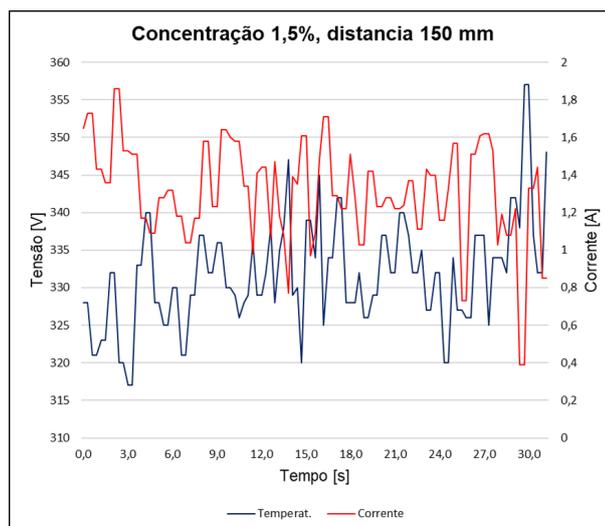


Figura 26 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 1,5% de  $H_2SO_4$  durante 30 s.

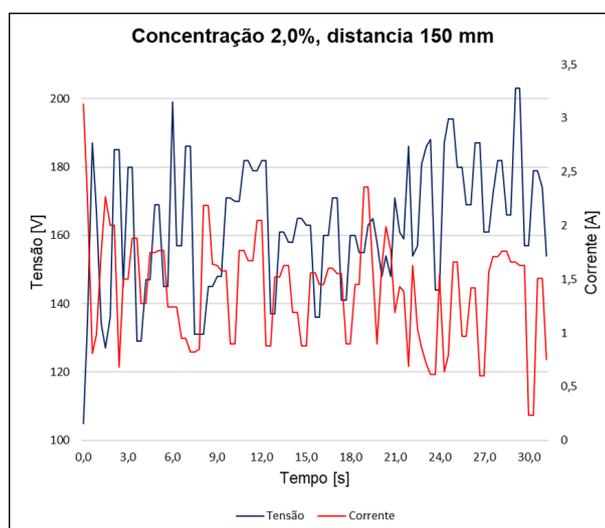


Figura 27 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 2,0% de  $H_2SO_4$  durante 30 s.

A figura 29 mostra a variação da corrente em cada concentração e a figura ?? mostra a linha de tendência de cada uma delas. Nota-se que o comportamento da corrente é muito disperso e tende a variar muito durante o processo. Para a maior concentração (2,5%) a média da corrente foi menor, tornando assim a análise da corrente em função da variação da concentração incerto. Porém pode-se notar que as curvas de tendência seguem um padrão decrescente a partir do começo do teste.

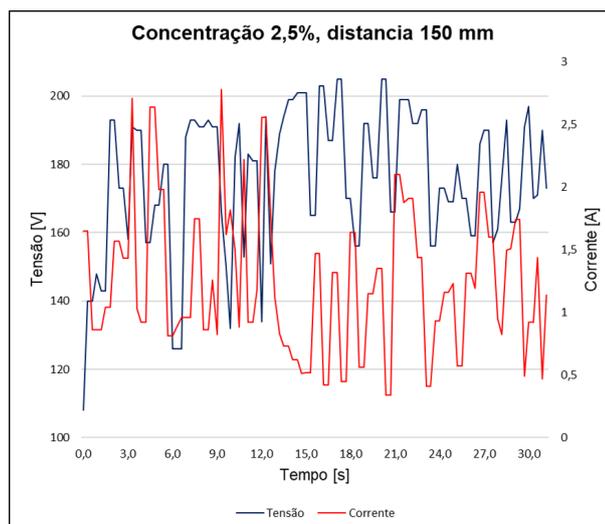


Figura 28 – Transiente da tensão e corrente para oxidação eletrolítica na concentração de 2,5% de  $H_2SO_4$  durante 30 s.

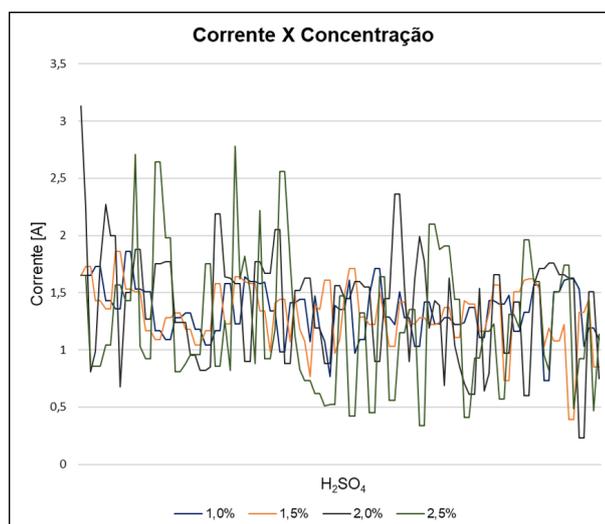


Figura 29 – Variação da corrente para as concentrações de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%.

Por outro lado, é notado que a tensão necessária para a abertura e manutenção do arco de plasma no processo de PEO reduz com o aumento da concentração. Embora haja uma proximidade entre as médias das tensões medidas entre as concentrações de 1,0% e 1,5%, e 2,0% e 2,5% houve uma queda considerável da tensão exigida a partir da concentração de 2,0%. A não linearidade da queda da tensão e por outro lado do aumento da corrente no processo, pode ser atribuído a fatores operacionais, como a condição dos equipamentos, instabilidade na rede elétrica ou a vedação do contato entre a cuba e a superfície da amostra.

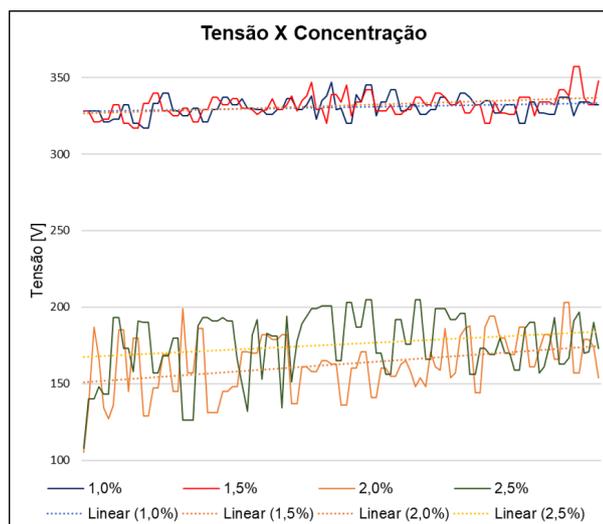


Figura 30 – Curvas da tensão transiente para as concentrações de 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5%.

#### 4.2 MEV - ANÁLISE DE TOPO

Outra análise feita via MEV foi da superfície tratada com fotos em vista de topo. É possível observar, na figura 31, que independente da variação da distância entre os eletrodos, ainda existem muitas áreas que não tiveram crescimento de óxido na superfície tratada em concentração de 1,0% de ácido sulfúrico. Porém, na superfície com a maior distância de 150 mm, um pouco mais de áreas tratadas estão aparentes. A distância também não teve grande influência nas características das camadas que obtiveram o crescimento. Como visto na figura 31, nos três afastamentos (50 mm, 100 mm e 150 mm), a camada obteve características similares, com crescimento irregular devido aos microarcos explicados na seção 2.3.2.

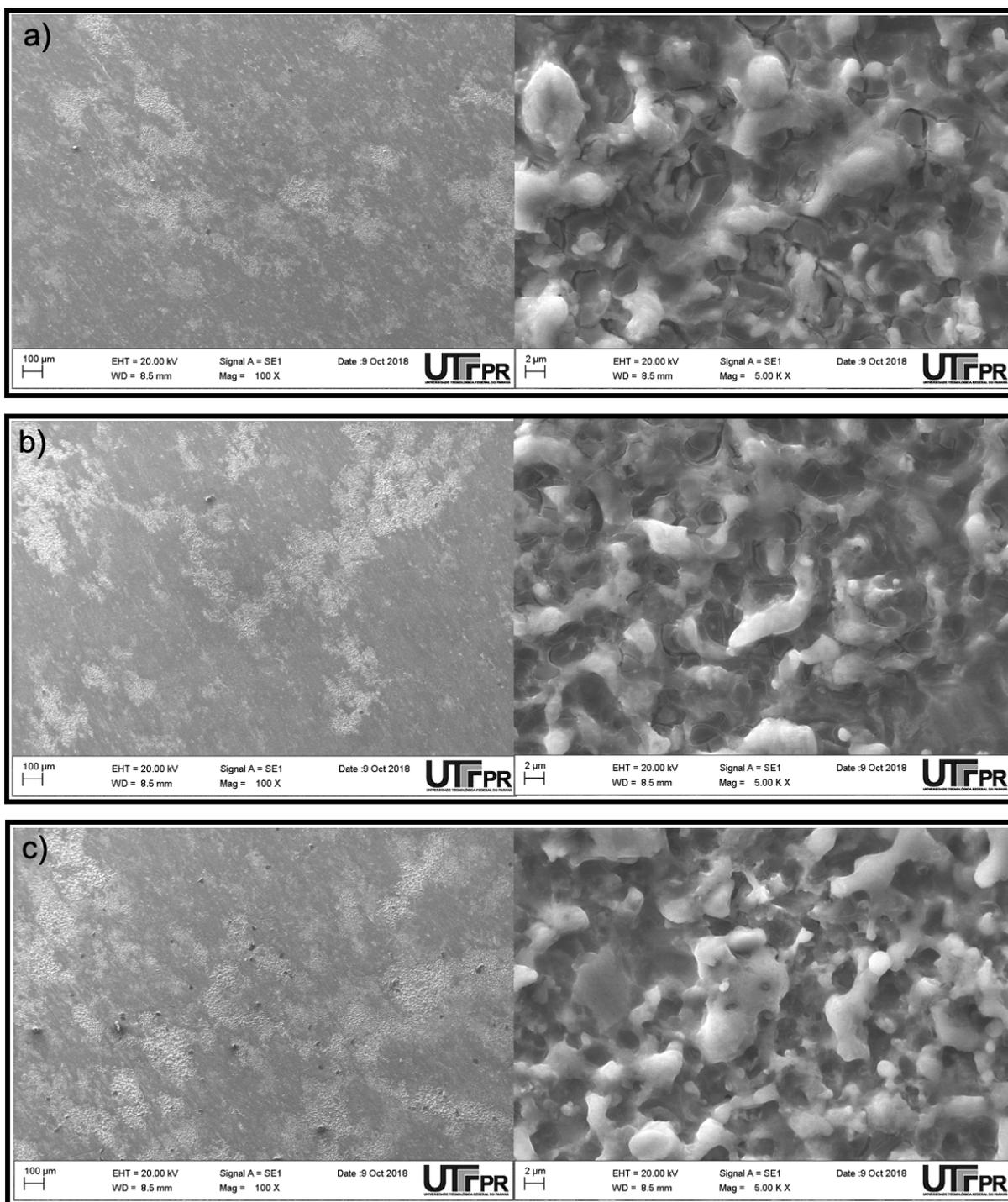


Figura 31 – Superfícies tratadas em concentração de 1% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de (a) 50 mm, (b) 100 mm e (c) 150 mm.

A área de crescimento do óxido em todas as superfícies não mostrou grande diferença em relação às diferentes concentrações. Como citado anteriormente, nas observações dos experimentos de concentração de 1%, a superfície não foi tratada completamente e o mesmo ocorreu para todas as concentrações de ácido sulfúrico utilizadas, o que pode ser observado na figura 32.

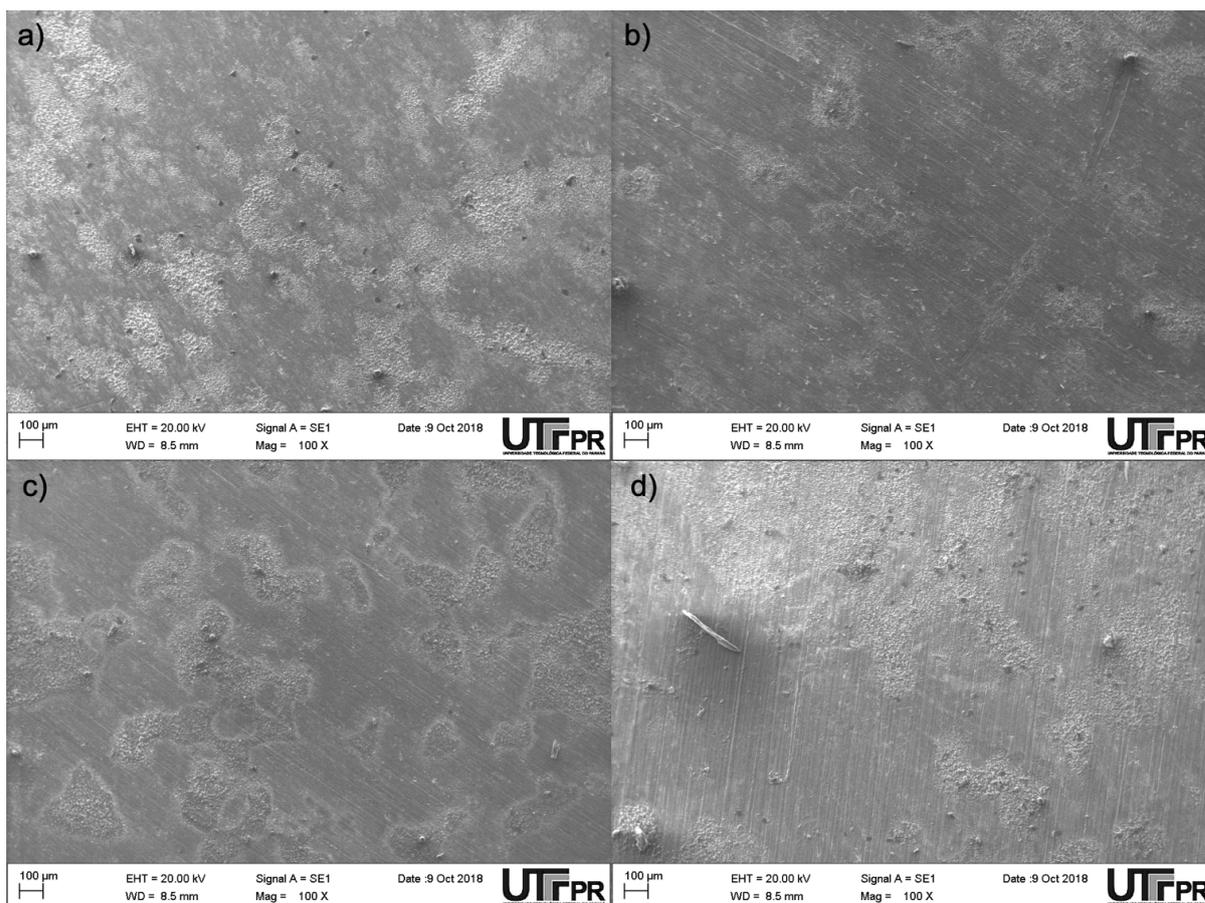


Figura 32 – Superfícies tratadas em concentração de (a) 1%, (b) 1,5%, (c) 2,0% e (d) 2,5% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de 150 mm.

Em relação à caracterização das camadas de óxido formado, é possível observar na figura 33, que a superfície de concentração mais baixa (1%) não apresenta tantas trincas quanto nas demais concentrações. As trincas aparecem devido às tensões residuais causadas pela mudança de volume a partir do crescimento de óxido e pelos efeitos térmicos ocasionados pelos microarcos (KHAN A.L. YEROKHIN, 2005). É provável assim, que o crescimento das camadas de óxido foi maior nas amostras tratadas em concentração de 1,5%, 2,0% e 2,5%, ocasionando uma alta tensão compressiva que pode gerar as trincas observadas nas fotos da figura 33. É possível observar também na figura 33, que as camadas ficam cada vez mais uniforme com o aumento da concentração. Porém, existe uma mudança mais significativa entre as superfícies de concentração 1,5% e 2,0% e uma similaridade quando se diz respeito às camadas de concentração 1% com a de 1,5% e de 2,0% com de 2,5%. A figura 30 indica que as tensões das duas primeiras concentrações são mais próximas e o mesmo ocorre entre as duas últimas concentrações, justificando as similaridades e diferenças entre as características das superfícies oxidadas.

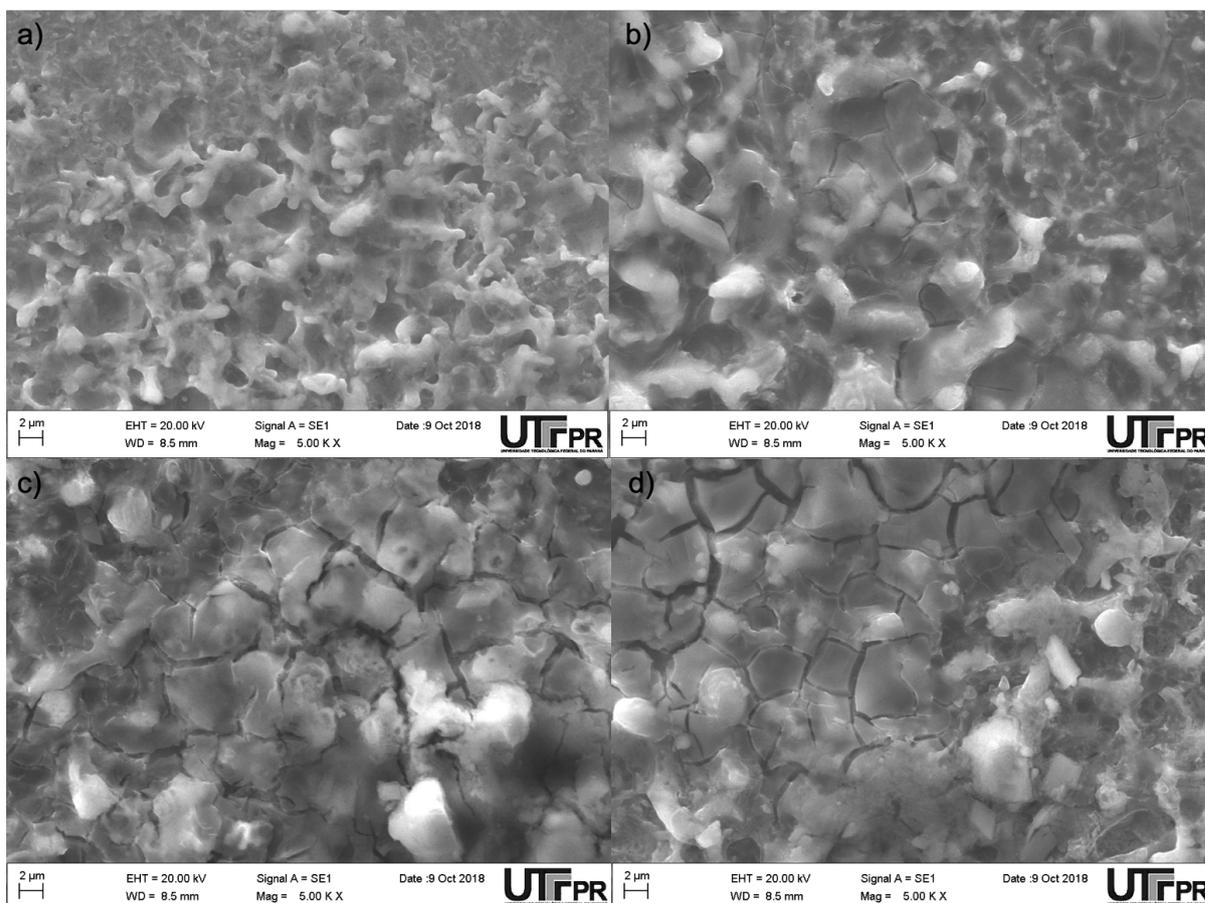


Figura 33 – Superfícies tratadas em concentração de (a) 1%, (b) 1,5%, (c) 2,0% e (d) 2,5% durante 30 segundos nas distâncias entre eletrodos de 50 mm.

Para o segundo experimento realizado, onde variou-se o tempo (1, 2 e 4 minutos) de tratamento foi possível notar na figura 34 que toda a superfície foi tratada nas três variações devido à um tratamento mais prolongado, em comparação com o primeiro experimento que definiu-se um tempo de 30 segundos. Porém, as características superficiais são bem distintas.

A foto da superfície tratada por 1 minuto apresenta algumas camadas que cresceram um pouco mais que outras. Ambas as camadas apresentam alturas mais niveladas e sem muitos picos. Já as camadas presentes no tempo de 2 minutos formaram figuras de Lichtenberg, estudadas por Georg Christoph Lichtenberg. Aspecto no qual se forma devido ao desenvolvimento de descargas elétricas e a ionização do gás, uma vez que elétrons aceleram em um campo de intensidade crescente e são efetivamente guiados resultando em avalanches de elétrons que formam essas ramificações (MERRILL, 1939).

A camada que cresceu no tratamento de 4 minutos também mostra um pouco das figuras de Lichtenberg, porém em bem menos quantidade. Enquanto que no restante da superfície, as camadas são mais baixas e com picos de óxido com menos

diferenciação de altura comparados à superfície tratada em 2 minutos.

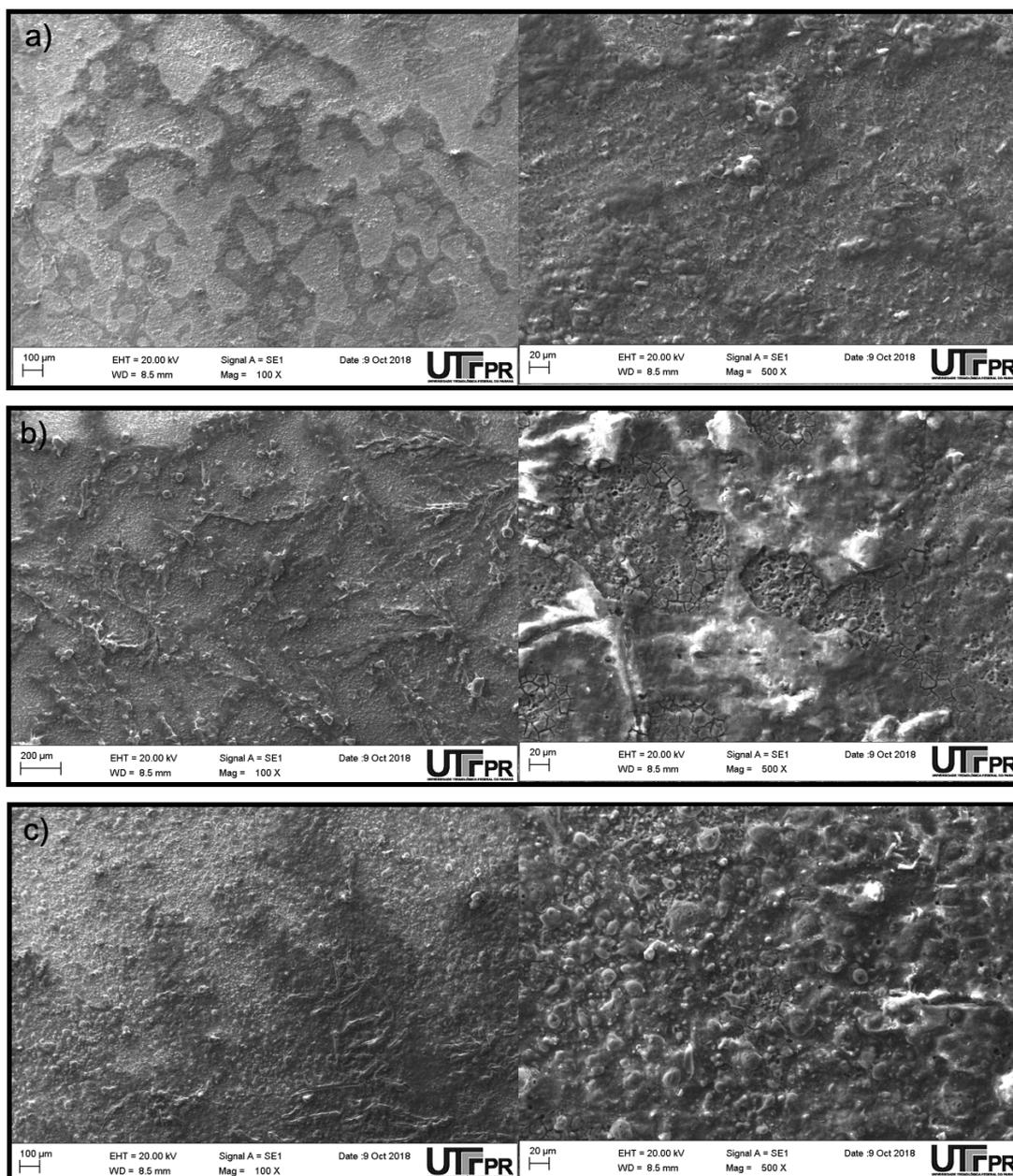


Figura 34 – Superfícies tratadas em concentração de 2,5% durante (a) 1 minuto, (b) 2 minutos e (c) 4 minutos com distância entre eletrodos de 150 mm.

Outra observação, vista na figura 35, seria de que na superfície tratada à 2 minutos, uma camada porosa, um pouco mais baixa que as camadas que formam as ramificações, é bastante aparente. Ao contrário das outras duas, onde podem ser consideradas duas opções: para a camada de 1 minuto não teve um crescimento tão significativo até chegar a formação de um número de poros considerável e para a camada de 4 minutos, um crescimento mais uniforme de uma camada de óxido pode ter coberto a camada porosa.

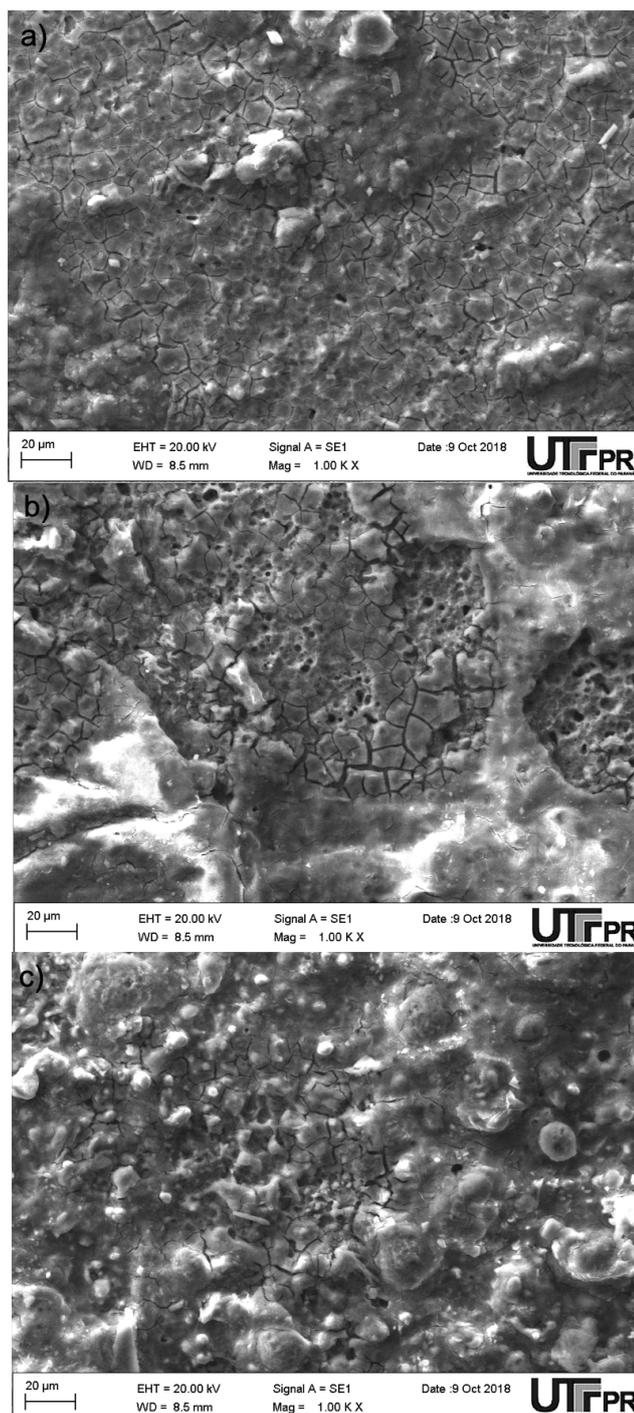


Figura 35 – Superfícies tratadas em concentração de 2,5% durante (a) 1 minuto, (b) 2 minutos e (c) 4 minutos com distância entre eletrodos de 150 mm (aumento de 1000)

#### 4.2.1 MEV - ANÁLISE DO CORTE TRANSVERSAL

O objetivo de analisar os tratamentos realizados através do corte transversal na microscopia eletrônica é identificar a espessura da camada de óxido formada nas amostras. Para esta análise, foram estudadas as amostras que variaram nos tempos de 1, 2, 4 e 8 minutos. Assim como na oxidação a plasma em soluções básicas e

também na anodização convencional, a espessura da camada aumenta a medida que o tempo passa. O objetivo aqui é identificar se na oxidação eletrolítica à plasma ocorre o mesmo efeito. Os resultados encontrados na microscopia eletrônica são expostos na figura 36 para os tempos de 1 (36a), 2 (36b), 4 (36c) e 8 minutos (36d), a uma concentração 2,5%, em uma ampliação de 5.000 vezes.

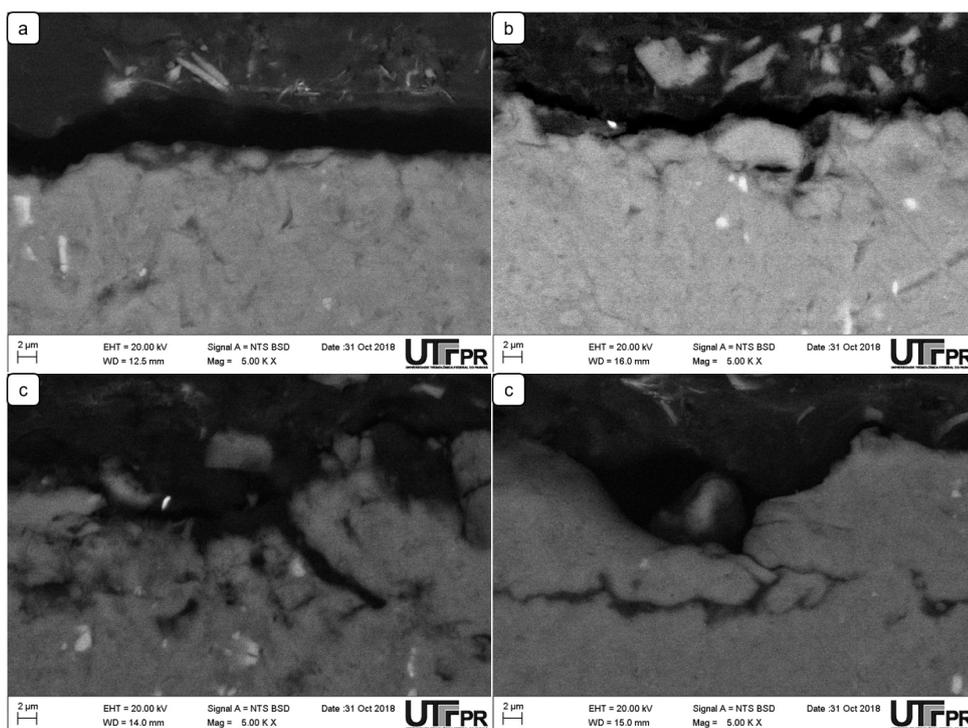


Figura 36 – Análise da espessura da camada de revestimento no tratamento eletrolítico a plasma. (a) Corte transversal da amostra no tempo de 1 minuto. (b) Corte transversal da amostra no tempo de 2 minutos. (c) Corte transversal da amostra no tempo de 4 minutos. (d) Corte transversal da amostra no tempo de 8 minutos. Ampliação 5.000 X.

Como pode ser observado, mesmo utilizando de técnicas avançadas para ampliação de imagens como é o MEV, não é possível identificar claramente onde começa ou termina a camada de óxido na superfície das amostras. O que percebe-se é que há uma fina camada que delimita a superfície, mas que para os parâmetros neste trabalho utilizados, não são suficientes para determinar um comprimento de espessura plausível para os demais tempos utilizados. É possível observar também, camadas desuniformes que podem ser apresentadas devido à uma técnica de corte utilizada não muito apropriada.

Por outro lado, nota-se que o fenômeno de formação da camada de óxido tem forte influência do tempo. Isso é visível na figura 37, a medida que o tempo de tratamento foi maior, a superfície também apresenta uma desuniformidade crescente. Podemos compará-las com as amostras analisadas pela superfície de topo, como por exemplo a figura 34, onde mostra que quanto maior o tempo a superfície demonstra

maior atividade de crescimento de camada, mas também a presença de vales que induz à dissolução da própria camada de óxido formada. Isso fica evidente entre a figura 37a e a 37d, que possuem tempos de tratamento de 1 e 8 minutos. A primeira tem a superfície suave e a última apresenta uma camada cheia de picos e vales, com um relevo mais acidentado. Grande parte da cinética de formação da camada se deve à concentração maior utilizada (2,5%), que torna a reação mais agressiva do ponto de vista potencial.

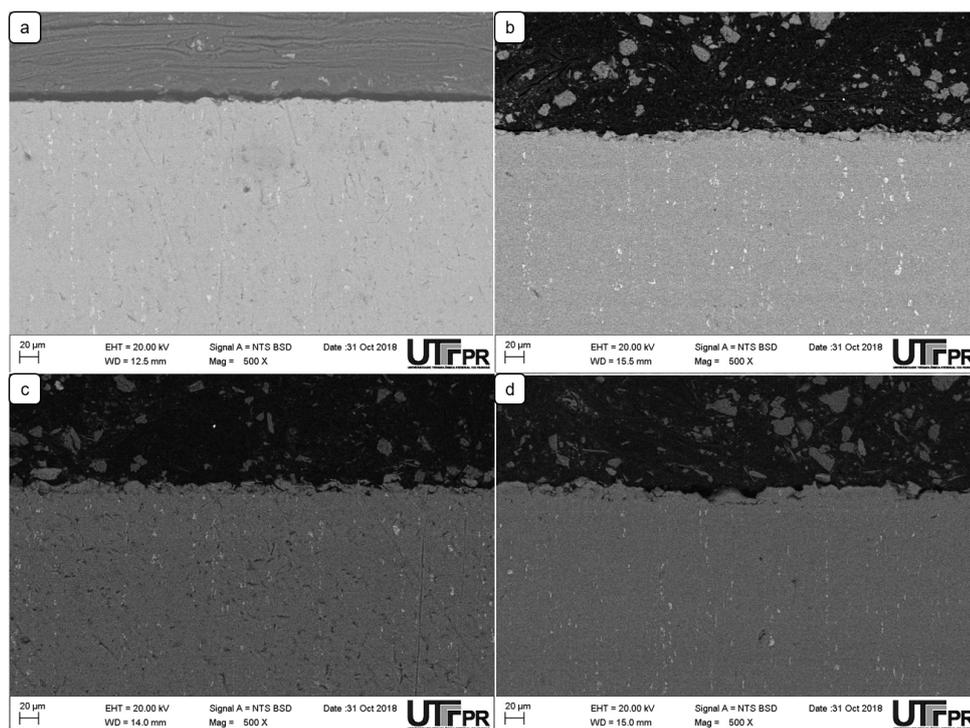


Figura 37 – Análise da espessura da camada de revestimento no tratamento eletrolítico a plasma. (a) Corte transversal da amostra no tempo de 1 minuto. (b) Corte transversal da amostra no tempo de 2 minutos. (c) Corte transversal da amostra no tempo de 4 minutos. (d) Corte transversal da amostra no tempo de 8 minutos. Ampliação 500 X. Percebe-se a formação mais elevada da camada de óxido em tratamentos que utilizam maiores tempos

### 4.3 ANÁLISE DA INTERFEROMETRIA - RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE

A análise por interferometria foi realizada afim de conhecer a morfologia e forma de crescimento da camada de óxido na superfície com o intuito de se encontrar um padrão na sua formação através da variável tempo. As análises por interferometria foram realizadas em amostras tratadas na concentração de 2,5% durante 1, 2 e 4 minutos. Buscou-se também verificar a rugosidade da superfície, identificando se há um aumento desta a medida que o tempo de tratamento é maior, visto que a superfície tende a estar mais preenchida com óxido a medida que o tempo de processo passa.

Neste trabalho iremos adotar como régua o desvio aritmético médio das alturas dos pontos medidos ( $S_a$ ) e a altura máxima encontrada ( $S_z$ ) medida entre o pico mais alto e o vale mais baixo. As demais rugosidades medidas conforme a ISO 25178 serão desconsideradas. A seguir os resultados encontrados por esta análise:

#### 4.3.1 CONCENTRAÇÃO 2,5%, TEMPO 1 MINUTO

Na análise de concentração 2,5% com tempo de 1 minuto de tratamento, é possível observar que em algumas áreas, com uma rugosidade em escala de  $6\ \mu\text{m}$  e sem muitas misturas de escalas diferentes, a rugosidade é bem menor, como vistas nas figuras 38 e 41. Além disso, a rugosidades mais altas entre  $10$  e  $14\ \mu\text{m}$  não são muito aparentes na superfície.

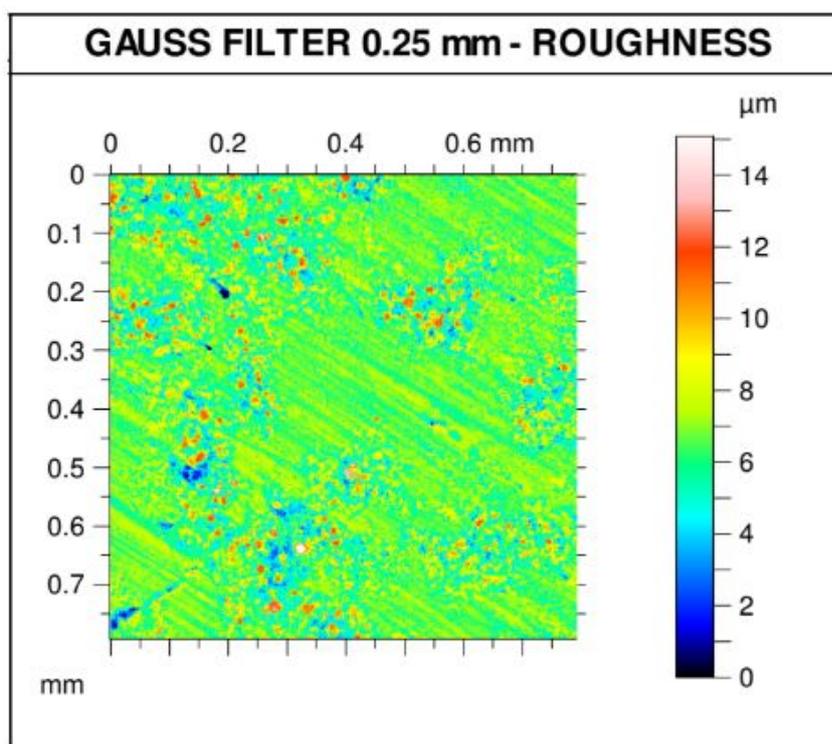


Figura 38 – Interferometria realizada na superfície da amostra tratada durante 1 minuto na concentração de 2,5% para análise da rugosidade

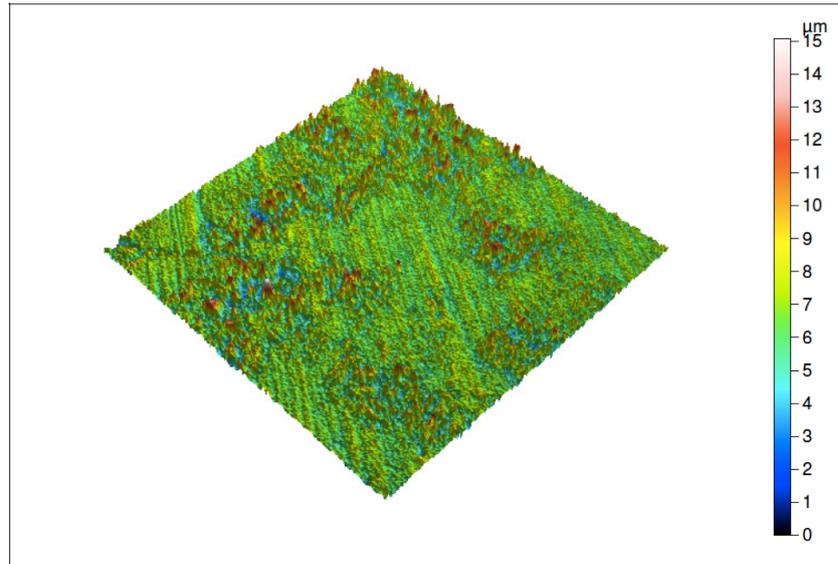


Figura 39 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 1 minuto de tratamento

#### 4.3.2 CONCENTRAÇÃO 2,5%, TEMPO 2 MINUTOS

As figuras 42 e 41, que representam superfícies tratadas à 2 minutos, apresentam uma maior quantidade de áreas entre 12,5 µm e 20 µm de forma mais uniforme. Pontos na escala de 25µm são mais aparentes do que na superfície tratada por 1 minuto.

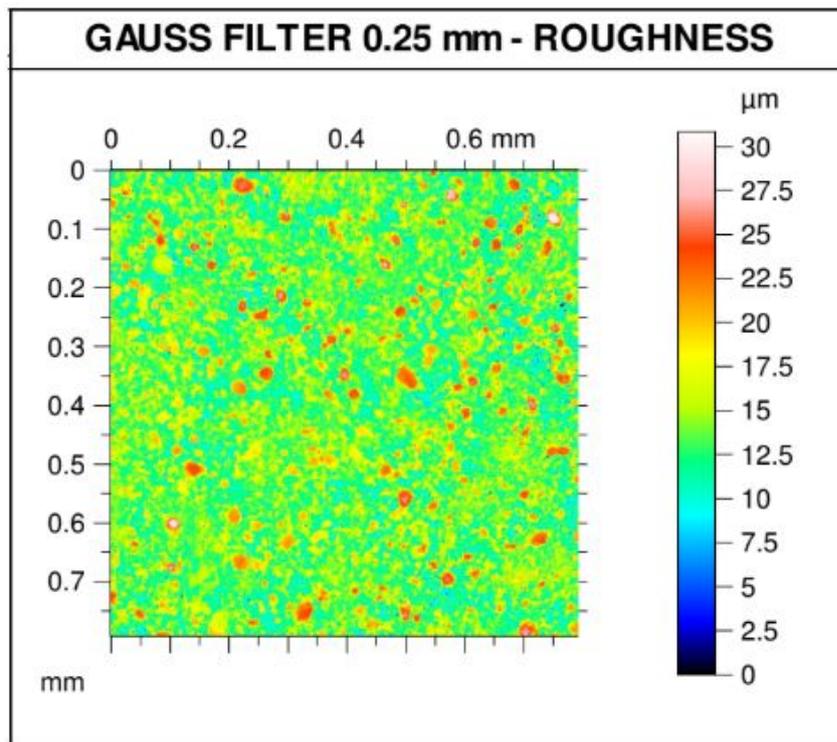


Figura 40 – Interferômetria realizada na superfície da amostra tratada durante 2 minutos na concentração de 2,5% para análise da rugosidade

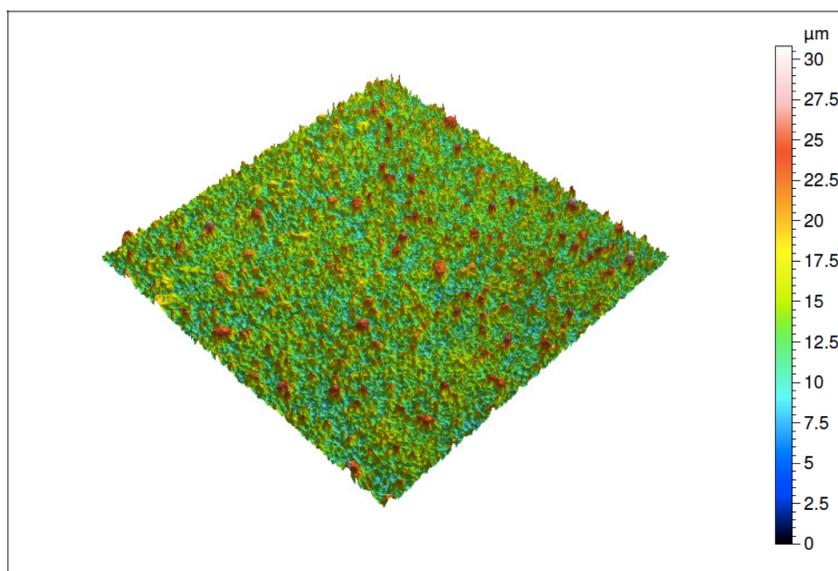


Figura 41 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 2 minutos de tratamento

#### 4.3.3 CONCENTRAÇÃO 2,5%, TEMPO 4 MINUTOS

As figuras 42 e 43 mostram o comportamento da rugosidade encontrado na superfície tratada durante 4 minutos. Pode-se observar que houve uma diminuição dos pontos entre 20 e 30  $\mu\text{m}$ , em relação ao tratamento de 2 minutos.

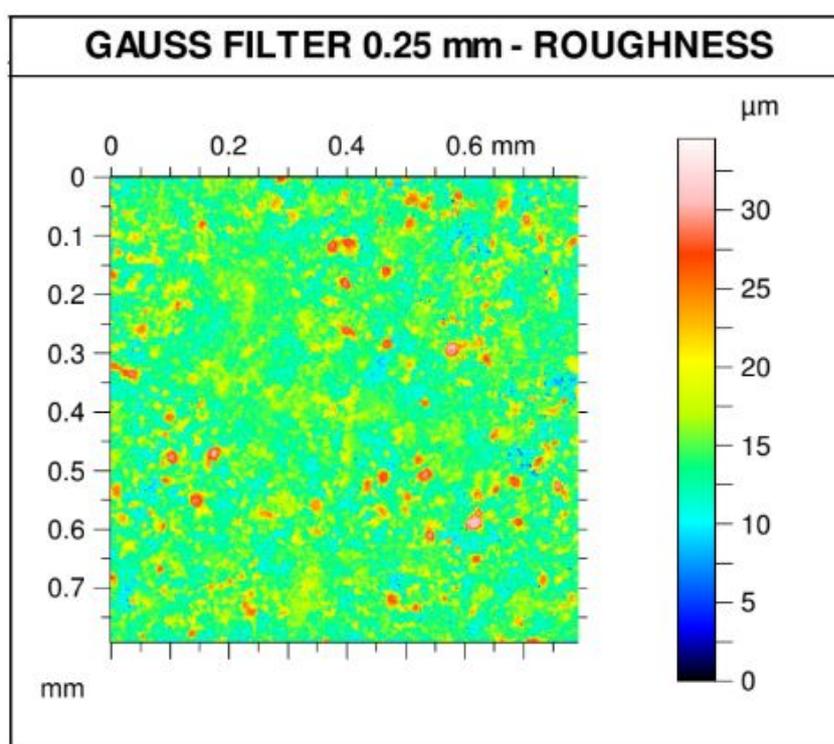


Figura 42 – Interferômetria realizada na superfície da amostra tratada durante 4 minutos na concentração de 2,5% para análise da rugosidade

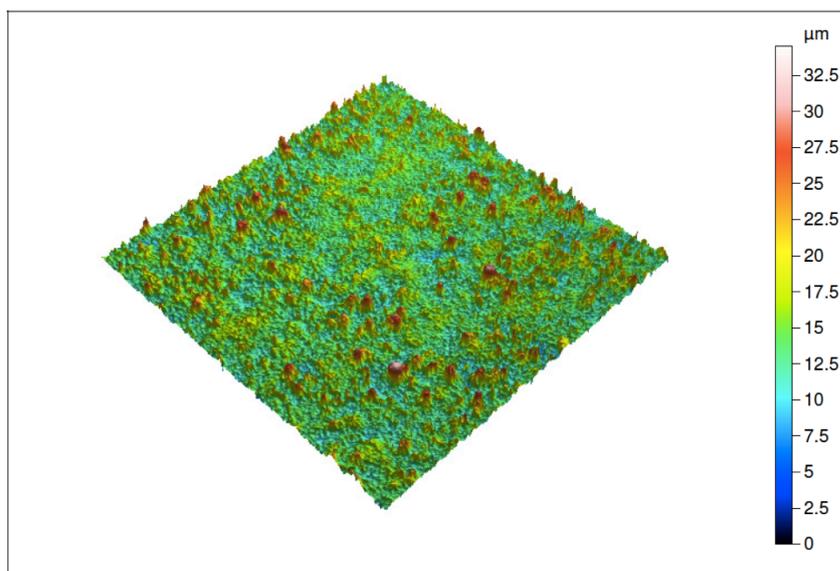


Figura 43 – Projeção tridimensional da superfície analisada na concentração de 2,5% durante 4 minutos de tratamento

#### 4.3.4 COMPARAÇÃO DA RUGOSIDADE EM RELAÇÃO AO TEMPO DE TRATAMENTO

A tabela 3 foi feita como um comparativo entre dois parâmetros de rugosidade ( $S_a$  e  $S_z$ ) entre os três tempos diferentes. Observa-se com isso que a rugosidade é maior para o tempo de 2 minutos com o maior desvio aritmético médio de 2,296. Para o tempo de 1 minuto, a rugosidade é menor pois boa parte da área superficial não está tratada, como mostrado na figura 42, onde poucos picos entre 25 e 30  $\mu\text{m}$  estão sendo visíveis. Além disso, a superfície tratada em tempo de 4 minutos apresenta menor  $S_a$  em comparação com a amostra tratada em 2 minutos. Porém, a altura máxima da superfície de 4 minutos é maior comparada com os demais tratamentos.

O gráfico da figura 44, originados da tabela comparativa, mostra que, nos tempos de tratamentos que foram utilizados, em tempos maiores 2 minutos a ação pela dissolução pelo eletrólito pode ser maior pois é possível que algumas camadas de óxido que cresceram se dissolvam no ácido sulfúrico. Resultando assim, em uma rugosidade menor na amostra tratada por 4 minutos, em relação à amostra tratada por 2 minutos. Além disso, até os 2 minutos de experimento, a rugosidade é crescente.

Pode-se supor que para concentrações menores que 2,5 %, a dissolução da camada oxidada é menor, portanto o tempo para estabilização da rugosidade seria maior, uma vez que as camadas demorariam mais para se dissolverem no ácido e ficarem mais uniformes e sem tantos picos.

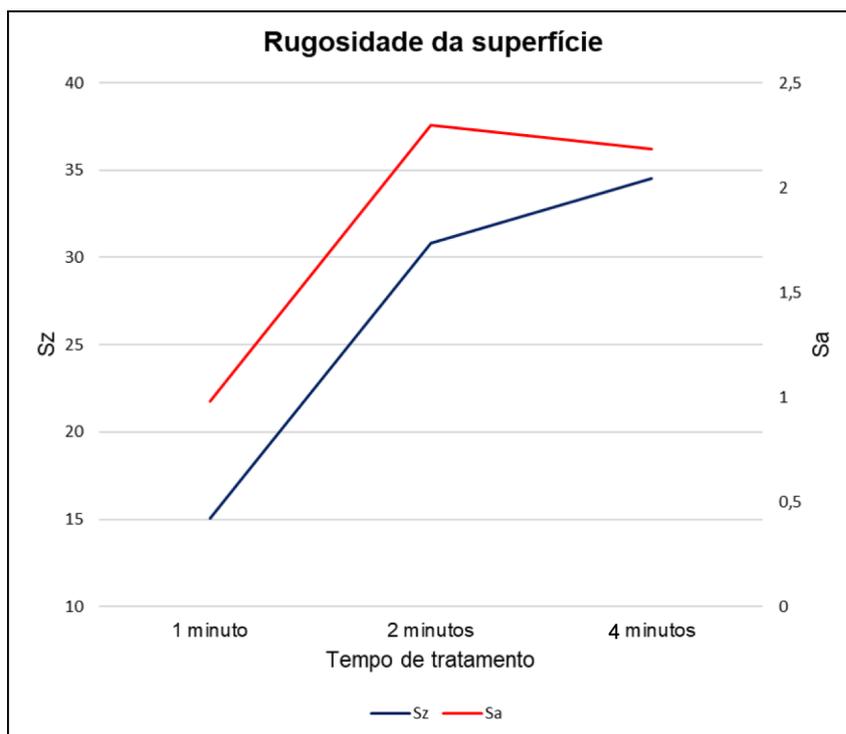


Figura 44 – Comparativo das rugosidades superficiais

Tempo	1 min	2 min	4 min
Sa	0,9795	2,296	2,184
Sz	15,07	30,81	34,54

Tabela 3 – Análise de Sa e Sz

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou estudar a influência da concentração e do tempo da oxidação eletrolítica a plasma em meio sulfúrico. A literatura mostrou se tratar de uma técnica relativamente nova, porém grande parte desenvolvida para meios alcalinos ou básicos. A oxidação eletrolítica a plasma no meio sulfúrico ainda é novidade e poucos são os estudos que abordem isto. Por isto, o desenvolvimento do trabalho tem um caráter inovador, ao tentar descobrir quais efeitos e fenômenos ocorrem na superfície do alumínio. As principais conclusões retiradas deste trabalho, são descritas abaixo:

1. A tensão de abertura do arco diminui com o aumento da concentração de ácido sulfúrico.
2. Para as condições e parâmetros escolhidos especificamente para este trabalho, a variação da distância entre os eletrodos tem pouca ou quase nenhuma influência na variação da tensão de abertura do arco de plasma. Consequentemente a corrente varia pouco, sendo determinado assim como um fator que não influencia nos resultados do testes.
3. A variação da tensão e corrente possivelmente estão correlacionadas com as variações de resistividade causadas pela intensa atividade durante o processo como a variação da temperatura e formação de bolhas no eletrólito, além da própria ionização do eletrólito no momento de abertura dos arcos de plasma.
4. As amostras tratadas durante um maior período de tempo apresentaram toda a região da amostra revestida. Isso nos fornece que para o tempo adotado de 30 segundos para realização dos testes foi insuficiente para revestir a superfície completamente.
5. A rugosidade das superfícies analisadas aumentam gradualmente até 2 minutos de tratamento para concentração de 2,5 % de ácido sulfúrico. Após 4 minutos de tratamento, a rugosidade tende a baixar.
6. O plasma não abre para concentrações de 0,5% de ácido sulfúrico.
7. É possível realizar o tratamento de oxidação eletrolítica por plasma na superfície de alumínio utilizando ácido sulfúrico no eletrólito.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos, seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

1. Utilizar de algum recurso eletrônico para a determinação das aberturas do plasma e medição de parâmetros de tensão e corrente.
2. Analisar os resultados utilizando a temperatura como parâmetro.
3. Realizar os mesmos procedimentos utilizando concentrações maiores de ácido sulfúrico.
4. Realizar os mesmos procedimentos utilizando tempos maiores de tratamento.
5. Fixar a tensão de abertura e avaliar os efeitos sob ótica apenas da concentração.

## REFERÊNCIAS

- ASM Handbook. **ASM Handbook Volume 5 - Surface Engineering**. ASM International: ASM INTERNATIONAL, 1994. v. 5.
- CANYOOK, R.; SEUBSOM, P.; SANG-NGEAN, J.; TRIRUJIRAPAPONG, T.; TAWEE-SUP, K. Influences of sealing solutions on anodized layer properties of 7075 aluminium alloy. **Materials Today: Proceedings**, p. 9483–9488, 2017.
- DONG, H. **Surface engineering of light alloys - Aluminium, magnesium and titanium alloys**. Cambridge: Woodhead publishing Limited, 2010.
- FITZPATRICK, R. **Plasma Physics - an introduction**. Austin, USA: CRC Press, 2015.
- GONZALEZ, J. A.; LOPEZ, V.; OTERO, E.; BAUTISTA, A. Postsealing changes in porous aluminum oxide films obtained in sulfuric acid solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, **147**, p. 984–990, 2000.
- GUPTA, P.; TENHUNDFELD, G.; DAIGLE, E.; RYABKOV, D. Electrolytic plasma technology: Science and engineering—an overview. **Surface Coatings Technology** **201**, p. 8746–8760, 2007.
- HIRSH, M. N.; OSKAM, H. J. **Gaseous Eletronics**. Londres: Academic Press, 1978.
- HU, N.; DONG, X.; HE, X.; BROWNING, J. F.; SCHAEFER, D. W. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide. **Corrosion Science**, p. XXX–XXX, 2015.
- JASPARD-MECUSON, F. et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (peo) process. **Surface and Coatings Technology** **201**, p. 8677–8682, 2007.
- JIANG, B. L.; WANG, Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. **Metals and Surface Engineering**, p. 110–154, 2010.
- JUDE, M. R. **The Metallurgy of Anodizing Aluminum**. Chicago, IL, USA: Springer, 2018.
- KELLER, F.; HUNTER, M. S.; ROBINSON, D. L. Structural features of oxide coatings on aluminum. **Journal of the electrochemical society**, p. 411–419, 1953.
- KHAN A.L. YEROKHIN, T. P. A. L. A. M. R. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on al alloy produced by pulsed unipolar current. **Surface Coatings Technology**, **200**, 2005.
- KHAN, R.; YEROKHIN, A.; LI, X.; DONG, H.; MATTHEWS, A. Surface characterisation of dc plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. **Surface Coatings Technology**, **205**.
- KHANMOHAMMADI S. R. ALLAHKARAM, N. T. . A. M. R. H. Preparation of peo coating on ti6al4v in different electrolytes and evaluation of its properties. **Surface Engineering** **32:6**, p. 448–456, 2016.

LEE, W.; PARK, S.-J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures. **Chemical Reviews**, p. 7487–7556, 2014.

LI, Q.; LIANG, J.; WANG, Q. **Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals**. Rolla: InTech, 2013.

MARTIN, J. et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Surface Coatings Technology** **221**, p. 70–76, 2013.

MERRILL, A. A. V. H. F. H. The atomophysical interpretation of lichtenberg figures and their application to the study of gas discharge phenomena. **Journal of Applied Physics**, 1939.

OLIVEIRA, C. R. de. **Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrolise a Plasma**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”, 2010.

O’SULLIVAN, J. P.; WOOD, G. C. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. **Proceedings of Royal Society**, p. 511–543, 1970.

PAULMIER, T.; BELL, J.; FREDERICKS, P. Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique part 1: Production of titanium dioxide coatings. **Surface Coatings Technology** **201**, p. 8761–8770, 2007.

PETKOVIC, M.; STOJADINOVIC, S.; VASILIC, R.; ZEKOVIC, L. Characterization of oxide coatings formed on tantalum by plasma electrolytic oxidation in 12-tungstosilicic acid. **Applied Surface Science** **257**, p. 10590–10594, 2011.

POYNER, J. **Electroplating**. Hertfordshire, England: ARGUS BOOKS, 1987.

RAUSCHER, H.; PERUCCA, M.; BUYLE, G. **Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

ROSSNAGEL JEROME J. CUOMO, W. D. W. S. M. **Handbook of Plasma Processing Technology**. New Jearsey, USA: Noyes Publications, 1990.

SHAO, L. et al. A comparative study of corrosion behavior of hard anodized and micro-arc oxidation coatings on 7050 aluminum alloy. **Metals - Open Access Metallurgy Journal** **1.84**, 2018.

VILLANOVA, R. L. **Caracterização microestrutural e eletroquímica de ligas de alumínio anodizadas em meio sulfúrico**. Tese (Doutorado) — UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

YASUDA, H. **PLASMA POLYMERIZATION**. Rolla: ACADEMIC PRESS, INC., 1985.

YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. Plasma electrolysis for surface engineering. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, p. 73–93, 1999.

YEROKHIN, A. L. et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium. **JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS**, p. 2110–2120, 2003.