



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

RICHELLY NAYHENE DE LIMA

**EFEITO DA LARGURA DE PULSO DE CORRENTE NA OXIDAÇÃO POR
PLASMA ELETROLÍTICO EM ALUMÍNIO COMERCIAL PURO**

MOSSORÓ

2020

RICHELLY NAYHENE DE LIMA

**EFEITO DA LARGURA DE PULSO DE CORRENTE NA OXIDAÇÃO POR
PLASMA ELETROLÍTICO EM ALUMÍNIO COMERCIAL PURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Clodomiro Alves Jr.

MOSSORÓ

2020

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

L732e Lima, Richelly Nayhene de.
Efeito da largura de pulso de corrente na
oxidação por plasma eletrolítico em alumínio
comercial puro / Richelly Nayhene de Lima. - 2020.
60 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2020.

1. PE0. 2. Plasma. 3. Al2O3. 4. Corrente
Pulsada. I. Alves Junior, Clodomiro, orient. II.
Título.

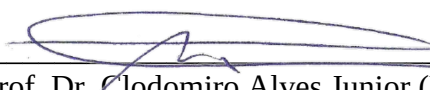
RICHELLY NAYHENE DE LIMA

**EFEITO DA LARGURA DE PULSO DE CORRENTE NA OXIDAÇÃO POR
PLASMA ELETROLÍTICO EM ALUMÍNIO COMERCIAL PURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de mestre em engenharia e ciência dos materiais.

Defendida em: 26 / 03 / 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior (UFERSA)
Presidente



Prof. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva (UFPB)
Membro Examinador Externo



Prof. Dr. Nilson Cristino Cruz (UNESP)
Membro Examinador Externo

Dedico esse trabalho ao meu pai Jonas Firmino (In Memoriam), que não está mais entre nós, mas sua lembrança me inspira e me faz persistir.

O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes

- Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação é fruto não apenas de um esforço pessoal, mas também de apoio de algumas pessoas que me deram incentivo intelectual e emocional, direta ou indiretamente durante toda essa fase do mestrado. Portanto, registro aqui os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu Orientador **Prof. Dr. Clodomiro Alves Junior** por gentilmente ter me guiado neste trabalho, compartilhando um pouco da sua experiência e aprendizado.

A **toda equipe Lab. Plasma da UFRSA (Jussier, Kristy, Rodrigo, Anne, Jordana e Liliane)**, pelo suporte, pela troca de conhecimento e por todos os momentos de descontração. Em especial a **Jussier**, pelo apoio técnico e pelos conselhos para não me fazer desistir nos momentos difíceis. Também um agradecimento especial às minhas queridas amigas, companheiras de pesquisa e de sofrimento, **Jordana e Liliane**, pelo total apoio emocional e pelo compartilhamento dos momentos de frustração e de conquistas. Vocês foram um grande presente para mim nesse mestrado.

E por fim, e não menos importante, a toda a minha família, minha querida Mãe, **Sônia**, por todos os momentos dedicados a mim, pelo investimento, pela paciência e compreensão nessa fase da vida. Agradeço também as minhas queridas irmãs, **Renata e Roberta**, pelos conselhos.

RESUMO

A oxidação por plasma eletrolítico (PEO) é uma técnica utilizada para obtenção de revestimentos cerâmicos em superfícies de metais leves, como magnésio, titânio e alumínio. Até agora, o processo PEO tem sido realizado com corrente contínua ou pulsada de baixa frequência (<1 kHz). No presente trabalho, foi estudado o efeito da largura de pulso de corrente (t_{on}) de alta frequência (>1 kHz) nas características das microdescargas e na morfologia, composição de fases, comportamento térmico e corrosivo dos revestimentos PEO obtidos sobre alumínio comercial puro (AA1050). O tratamento PEO foi realizado em uma célula eletrolítica contendo uma solução aquosa de Na_2SiO_3 (2 g.L^{-1}). O pulso desligado (t_{off}) foi mantido constante em $150 \mu\text{s}$ e o pulso ligado (t_{on}) igual a $50 \mu\text{s}$, $100 \mu\text{s}$ ou $150 \mu\text{s}$. A caracterização física e química dos revestimentos foi feita utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS) e difração de raios-X (DRX) usando configuração Bragg Brentano e Seeman Bohlin. Para avaliar as propriedades ópticas foi utilizada a técnica de reflectância óptica na faixa UV-Vis-NIR. Os testes eletroquímicos de corrosão foram feitos por polarização potenciodinâmica linear (PPL) e pela espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Foi observado que quanto menor t_{on} menos intensas e mais distribuídas são as descargas, o que levou a um aumento na porosidade e diminuição da espessura. As análises de DRX mostraram que com aumento t_{on} , verifica-se a presença de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na camada mais interna, fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície e fase SiO_2 nas bordas dos poros ou na proximidade de trincas. Com relação ao comportamento óptico, os revestimentos PEO apresentaram propriedades de absorbância superiores ao do alumínio, para o espectro solar, obtendo-se uma eficiência térmica de até 62% em um sistema de aquecimento de água. Os ensaios eletroquímicos de corrosão mostraram que o aumento de t_{on} proporcionou uma diminuição na cinética de corrosão e um aumento na resistência a corrosão em meio NaCl 3,5%. Em suma, os pulsos de 100 e $150 \mu\text{s}$ forneceram as melhores condições para obtenção de superfícies de armadilha óptica com boa resistência à corrosão em virtude das suas morfologias e composição química.

Palavras-chave: PEO, plasma, Al_2O_3 , corrente pulsada.

ABSTRACT

Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a technique used to obtain ceramic coatings on light metal surfaces, such as magnesium, titanium and aluminum. Up to now, the PEO process has been performed either by direct current or by low frequency pulsed current (<1 kHz). To contribute to these studies, in this work, the effect of high frequency (> 1 kHz) current pulse width on microdischarge characteristics and morphology, phase composition and the thermal and corrosive behavior of PEO coatings obtained on pure commercial aluminum (AA1050). was studied. The PEO treatment was performed in an electrolyte cell containing Na_2SiO_3 (2 g.L⁻¹) as an electrolyte solution. The physical and chemical characterization of the coatings was made using the techniques of scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD) using Bragg Brentano and Seeman Bohlin configuration. To evaluate the optical properties, the optical reflectance technique in the UV-Vis-NIR range was used. Electrochemical corrosion tests were performed by linear potentiodynamic polarization (LPP) and by electrochemical impedance spectroscopy (EIE). It was observed that the lower the t_{on} , the less intense and more distributed the discharges are, which led to an increase in porosity and a decrease in thickness. The XRD analyzes showed that when t_{on} increase, the presence of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is verified in the inner layer, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase on the surface and SiO_2 phase at the edges of the pores or near cracks. Regarding the optical behavior, PEO coatings showed absorbance properties superior to aluminum in the solar spectrum, obtaining a thermal efficiency of 62% in a water heating system. The electrochemical corrosion tests showed that the increase in t_{on} provided a decrease in corrosion kinetics and an increase in corrosion resistance in 3.5% NaCl medium. In summary, the pulses of 100 and 150 μs provided the best conditions for obtaining optical trap surfaces with good resistance to corrosion due to their morphologies and chemical composition.

Keywords: PEO, plasma, Al_2O_3 , pulsed current

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil de tensão x corrente durante os fenômenos de descarga na interface eletrodo/óxido.....	19
Figura 2. Identificação dos estágios do processo PEO nas curvas de tensão x tempo de tratamento.	20
Figura 3. (a) revestimento criado pela eletrólise convencional: I- avalanche de elétrons, II- Descarga, III-bolha de plasma e IV- Colapso da bolha de plasma; (b) Fusão e ejeção do material; (c) Solidificação da material; (d) revestimento PEO.....	22
Figura 4. Morfologia superficial e transversal típica dos revestimentos.....	22
Figura 5. Esquema de corrente pulsada.	25
Figura 6. Efeito discriminador de frente de onda em superfícies texturizada.	28
Figura 7. Curvas de polarização típica de Alumínio (99,99%) em solução NaCl 5 N.....	30
Figura 8. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de ângulo de fase; (c) Diagrama de módulo.	31
Figura 9. Esquema da célula eletrolítica utilizada no processo PEO.	34
Figura 10. Esquema de verificação da eficiência térmico dos revestimentos PEO.....	36
Figura 11. Aparelho para realização do ensaio de corrosão no lab. de análise química da UFERSA.....	37
Figura 12. Curvas de tensão versus tempo de tratamento para as três condições de trabalho.	38
Figura 13. Evolução das microdescargas com o tempo de tratamento para as três condições de trabalho.	39
Figura 14. Espectro típico de emissão óptica obtido com oxidação de 350 s durante o processo PEO.....	40
Figura 15. Variação da intensidade das espécies químicas presente no plasma por meio da técnica de OES.....	40
Figura 16. Morfologia superficial e transversal das amostras tratadas por PEO durante 2 minutos.	41
Figura 17. Morfologia superficial e transversal das amostras tratadas por PEO durante 12 minutos.	42
Figura 18. Características topográficas dos revestimentos PEO (a): porosidade e espessura (b) raio médio das panquecas.	43
Figura 19. Distribuição de frequência dos poros na superfície dos revestimentos PEO em uma área superficial de 22.500 μm^2	43

Figura 20. (a) Difratoograma de raios-X dos revestimentos PEO usando geometria de Bragg-Brentano; (b) regiões de ampliação do Difratoograma de raios-X para as amostras 100_12 e 150_12.	44
Figura 21. Difratoograma de raios-X dos revestimentos PEO usando incidência rasante de 1°.	45
Figura 22. Variação da concentração atômica de Al, O e Si nos revestimentos PEO para as diferentes condições de tratamentos utilizadas.....	46
Figura 23. Mapeamento de EDS dos revestimentos PEO.	46
Figura 24. Aglomerado de partículas encontradas na solução após o tratamento PEO.	47
Figura 25. Variação da temperatura do fluido durante a exposição à luz usando do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO em diferentes condições.	48
Figura 26. Espectro de reflectância na região UV-Vis-NIR do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO em diferentes condições.....	48
Figura 27. Eficiência térmica.	49
Figura 28. Curvas de polarização em meio NaCl 3,5% do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO.	50
Figura 29. Diagramas de impedância do Al-1050 puro e tratado por PEO em meio 3,5 % de NaCl após 168 h de imersão na solução. (a-b) diagrama de Nyquist; (c-d) Diagrama de Bode módulo; (e-f) Diagrama de Bode fase.	51
Figura 30. Circuito elétrico equivalente (a) Al-1050; (b) Revestimentos PEO tratado por 2 min; (c) Revestimento PEO tratado por 12 minutos.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de operação do processo PEO.....	33
Tabela 2. Potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (I_{corr}) do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO obtidos pelo método de PLP em meio NaCl 3,5 %.	50
Tabela 3. Dados obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos revestimentos PEO em meio NaCl 3,5 % após 168 horas de imersão.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEO	Oxidação por plasma eletrolítico
MAO	Oxidação por Micro-arcos
PED	Deposição por plasma eletrolítico
PES	Saturação por plasma eletrolítico
t_{on}	Pulso de corrente ligado
t_{off}	Pulso de corrente desligado
OES	Espectroscopia de emissão ótica
DRX	Difração de raios-X
PLP	Polarização linear potenciodinâmica
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Energia dispersiva de raios-x
UV-vis	Ultravioleta visível
NIR	Infravermelho próximo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivos gerais	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1. Alumínio Anodizado.....	18
3.2. Plasma eletrolítico.....	18
3.3. Oxidação por plasma eletrolítico (PEO).....	19
3.3.1. Crescimento das camadas de óxido durante a PEO	21
3.3.2. Possíveis reações químicas e eletroquímicas nos revestimentos PEO em alumínio	23
3.3.3. Alguns parâmetros que influenciam o processo PEO	24
3.3.3.1. Composição da solução eletrolítica	24
3.3.3.2. Densidade de corrente	25
3.3.3.3. Regime de corrente Pulsado	25
3.4. Propriedades dos revestimentos PEO	27
3.4.1. Propriedade mecânica	27
3.4.2. Resistência à corrosão	27
3.4.3. Propriedades ópticas e térmicas	27
3.5. Técnicas de caracterização	28
3.5.1. Espectroscopia de emissão ótica (OES)	28
3.5.2. Espectrofotometria UV-Vis-NIR	29
3.5.3. Ensaio eletroquímico de corrosão	29
3.5.3.1. Polarização linear potenciodinâmica (PLP)	29
3.5.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	30
4. METODOLOGIA	33
4.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	33
4.2. Processo PEO	33
4.3. Caracterização	34
4.3.1. Morfologia e composição química dos revestimentos	34
4.3.2. Identificação das fases cristalográficas	35
4.4. Propriedades dos revestimentos	35

4.4.1.	Propriedades ópticas e térmicas	35
4.4.1.1.	<i>Reflectância óptica</i>	35
4.4.1.2.	<i>Comportamento térmico</i>	35
4.4.2.	Ensaio eletroquímico de corrosão	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1.	Monitoramento do processo PEO	38
5.2.	Caracterização dos revestimentos PEO.....	40
5.2.1.	Morfologia.....	40
5.2.2.	Identificação das fases e composição química.....	44
5.3.	Propriedades dos revestimentos PEO.....	47
5.3.1.	Comportamento térmico.....	47
5.3.2.	Ensaio eletroquímico de corrosão	49
5.3.2.1.	<i>Polarização Linear potenciodinâmica (PLP)</i>	49
5.3.2.2.	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)</i>	50
6.	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

O alumínio é um dos materiais de uso mais diversificado no mundo devido a sua abundância, boa aparência e baixa densidade. Além disso, pode possuir um bom desempenho anticorrosivo e resistência abrasiva em virtude da presença de uma fina camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) aderida a sua superfície. Essa camada pode ser obtida através de processos de anodização, que consiste na oxidação forçada do alumínio por meio da aplicação de uma diferença de potencial ao metal imerso em uma solução eletrolítica (LEE; PARK, 2014).

Um método de anodização recentemente estudado no Brasil é a oxidação por plasma eletrolítico (PEO). Essa técnica combina os fenômenos de eletrólise convencional com os fenômenos de plasma à pressão atmosférica (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Sua vantagem está, principalmente, no fato de permitir a obtenção de camadas de óxido mais espessas, aderentes e porosas e com alta resistência a corrosão e ao desgaste. Além disso, é considerada uma técnica sustentável por não envolver em seu processo, eletrólitos concentrados e presença de metais pesados (GIANELLI, 2014).

Diferentemente da anodização convencional, o processo PEO utiliza tensões elevadas ($\sim 250\text{-}750\text{ V}$), acima da tensão de ruptura dielétrica, que resulta na formação do plasma em forma de microdescargas de curta duração na interface metal/eletrólito (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Essas microdescargas fornecem ciclos de aquecimento e resfriamento que determinam as condições térmicas e químicas nessa interface, desempenhando um papel importante na composição e microestrutura do revestimento (KHAN *et al.*, 2010). As características dessas microdescargas são afetadas principalmente pela composição do eletrólito e pelos parâmetros elétricos do processo, como: densidade de corrente, tempo de tratamento, voltagem, regime da corrente (alternada, contínua, pulsada), entre outros. (DEHNAVI *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2016).

No tratamento PEO por regime de corrente pulsada, há a possibilidade de controlar a duração e intensidade das microdescargas por meio de ajustes no tempo de corrente ligada (t_{on}) e desligada (t_{off}) e frequência, o que torna possível usar a energia disponível de forma mais eficiente. Além disso, o modo de corrente pulsada permite maior controle da composição química, espessura e, principalmente, porosidade das camadas de óxidos em relação ao processo utilizando corrente direta (CABALLERO *et al.*, 2019). A formação de camadas de baixa porosidade e com alta aderência pode melhorar a resistência à corrosão, aumentando a vida útil do metal (HUSSEIN *et al.*, 2011), enquanto que camadas mais porosas podem ser importantes para a obtenção de superfícies seletoras solares do tipo armadilha óptica

(TOSCANO *et al.*, 2018), superfícies autolubrificantes ou servindo com acabamento primário, favorecendo adesão de tintas ou produtos orgânicos (THOMPSON, 1997).

Até agora, o processo PEO tem sido realizado com corrente contínua ou pulsada de baixa frequência (<1 kHz) (AL; MA; CHIEN, 2013; FARHADI *et al.*, 2017; MARRO *et al.*, 2017; SRIVASTAVA *et al.*, 2017). De acordo com Pillai e Sharma (2018) altas frequências modificam a dupla camada e ajudam a minimizar variações na tensão durante o processo. Assim, para contribuir com esses estudos, a técnica PEO em corrente pulsada, de frequência superior a 1 kHz, foi utilizada no presente trabalho. Foi investigada a influência da variação do pulso de corrente sobre as características das microdescargas e do revestimento cerâmico em substrato de alumínio comercial puro.

2. OBJETIVOS

2.1.Objetivos gerais

Avaliar a influência da largura de pulso de corrente (t_{on}) de alta frequência ($> 1\text{kHz}$) nas características das microdescargas e dos revestimentos cerâmicos PEO obtidos sobre alumínio comercial puro AA1050 (99,5%).

2.2.Objetivos específicos

- Analisar a evolução das características das microdescargas com a mudança do pulso t_{on} .
- Identificar as espécies químicas presentes no plasma e analisar a sua evolução durante o tratamento PEO.
- Avaliar o efeito de t_{on} na morfologia, composição química e composição de fase cristalográfica dos revestimentos.
- Avaliar o comportamento térmico dos revestimentos PEO para um sistema de aquecimento de água.
- Avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos PEO com a mudança do pulso t_{on} .

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Alumínio Anodizado

O alumínio anodizado, como o próprio nome já diz, constitui-se de alumínio revestido com uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtido pelo processo de anodização (oxidação artificial do metal por processos de eletrólise) (LEE; PARK, 2014). Essas camadas de óxido são mais espessas que as obtidas naturalmente e tem por finalidade acrescentar ao alumínio novas características, aumentando o campo aplicações. Algumas dessas características são: aumento da resistência à corrosão atmosférica e meios salinos; aumento da resistência à abrasão; aumento da dureza e da resistência a altas temperaturas (KIKUCHI *et al.*, 2015). Além disso, devido à alta porosidade, as camadas de óxidos facilitam a adesão de tintas e óleos por ancoragem mecânica e também podem modificar as propriedades ópticas do alumínio, funcionando como armadilha óptica, que será detalhada na seção 3.4. Essas novas características possibilitam que o alumínio anodizado seja aplicado em grande escala nos setores automobilísticos, energético e, principalmente, na construção civil.

O método mais utilizado para produzir o alumínio anodizado é pelo processo de eletrólise convencional que envolve reações químicas e eletroquímicas. No entanto, nos últimos anos, a anodização por plasma eletrolítico (YEROKHIN *et al.*, 1999) vem ganhando espaço por produzir revestimentos de óxidos mais espessos, aderentes e porosos que no método convencional.

3.2. Plasma eletrolítico

Embora os fenômenos de descarga elétrica em solução aquosa tenham sido descobertos na década de 30, o processamento de materiais por plasma eletrolítico ainda é considerado uma técnica relativamente nova e tema muito estudado nos últimos anos. Essa técnica consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois eletrodos (cátodo/ânodo) imersos em uma solução eletrolítica. Quando determinadas condições são alcançadas, ocorre uma formação excessiva de gases e vapores em torno do cátodo ou do ânodo acompanhado pela formação de várias descargas (GUPTA *et al.*, 2007). Processos térmicos e difusivos e reações plasmáticas químicas se tornam possíveis nesse sistema.

Entre as técnicas de processamento por plasma eletrolítico estão os grupos de deposição por plasma eletrolítico (PED). Elas podem ser desenvolvidas tanto em configuração anódica como catódica em pressão atmosférica. As técnicas PED são compostas pelos métodos de Saturação por plasma eletrolítico (PES) e Oxidação por plasma eletrolítico (PEO)

(YEROKHIN *et al.*, 1999). O processo de oxidação por plasma eletrolítico, objetivo desse estudo, será detalhado a seguir.

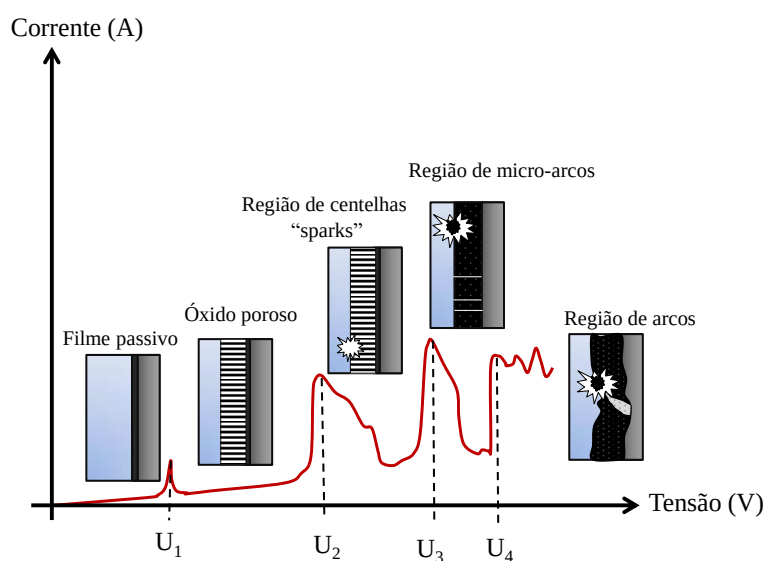
3.3.Oxidação por plasma eletrolítico (PEO)

A Oxidação por plasma eletrolítico (PEO), também conhecido como Oxidação por Micro-arcos (MAO), é uma técnica de obtenção de revestimentos cerâmicos porosos em metais que sofre oxidação facilmente e que os óxidos possuem características protetoras (ex.: Al, Mg, Ti, Zr, Ta e suas ligas). Nesse processo, a amostra a ser tratada é colocada como ânodo de uma célula eletrolítica e aplicada elevadas tensões (~250-750 V) (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Essa alta tensão resulta na formação do plasma em forma de microdescargas de curta duração na interface metal/eletrólito.

Geralmente, o processo de formação do óxido ocorre em três etapas: eletrólise convencional; formação de centelhas “*Sparks*” e formação de micro-arcos. Além dessas, a etapa de formação de arcos também pode ocorrer, porém não será benéfico para o revestimento uma vez que esses arcos podem gerar tensões interna ao longo do revestimento criando microfissuras, portanto eles devem ser evitados durante o processo PEO (YEROKHIN *et al.*, 1999)

O perfil de tensão x corrente para o sistema eletrodo/óxido durante o processo PEO foi apresentado por Yerokhin *et al.* (1999) e é mostrado na Figura 1.

Figura 1. Perfil de tensão x corrente durante os fenômenos de descarga na interface eletrodo/óxido.

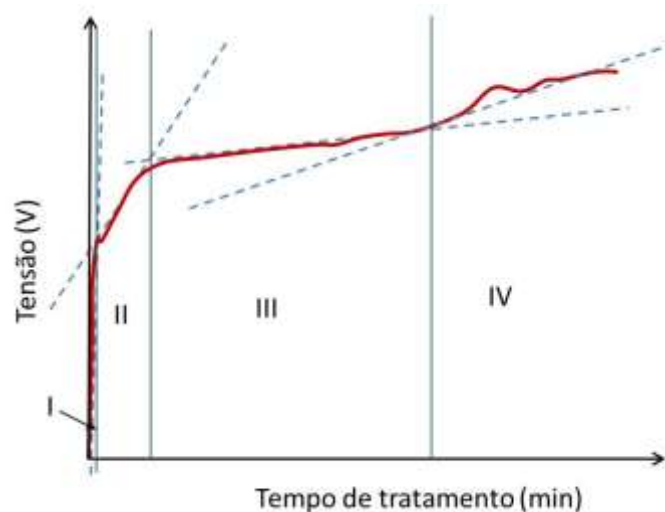


Fonte: Adaptado de Yerokhin *et al.* (1999)

A etapa de eletrólise convencional ocorre no intervalo 0- U_2 . Nessa etapa, o filme de passivação começa a ser formado e sua taxa de crescimento normalmente é definida de acordo com a 1ª lei de Faraday para a eletrólise, já a corrente e a tensão variam de acordo com a lei de Ohm, ou seja, a corrente aumenta linearmente com a tensão. Quando a tensão atinge U_1 , a fina camada de óxido formada começa a dissolver. Em seguida, uma nova camada de óxido poroso começa a crescer. Entre o intervalo U_1 - U_2 , a camada de óxido poroso cresce o bastante para que se torne um material dielétrico. No ponto U_2 , o campo elétrico atinge um valor crítico no qual a ruptura da rigidez dielétrica local é alcançada pelo surgimento de uma avalanche de cargas na superfície do óxido. Vários canais de descarga separados são criados e centelhas “*Sparks*” são formadas. Entre o intervalo U_2 - U_3 , devido ao crescimento do filme por processos metalúrgicos ocasionados pelas descargas, ocorre um aumento da resistividade da superfície, dificultando o surgimento de um plasma homogêneo e originando micro-arcos. Caso a tensão seja elevada a patamares superiores que U_4 , os micro-arcos se transformam em arcos de alta potência danificando o filme e acarretando defeitos superficiais (YEROKHIN *et al.*, 1999).

Nos trabalhos realizados com densidade de corrente constante, as etapas dos processos citadas anteriormente podem ser identificadas pela inclinação das curvas de tensão x tempo de tratamento como mostrado na Figura 2. O estágio I refere-se ao processo de eletrólise convencional, os estágios II, III e IV estão relacionados à formação das centelhas, micro-arcos e arcos de alta potencial, respectivamente (JIANG e WANG, 2010).

Figura 2. Identificação dos estágios do processo PEO nas curvas de tensão x tempo de tratamento.



Fonte: Adaptado de Jiang e Wang (2010)

Em geral, mecanismos como “ruptura dielétrica induzida por avalanche de elétrons através de defeitos na camada de óxido”, “ruptura dielétrica da camada do revestimento na parte inferior do poro” e “descarga por contato luminescente com a solução eletrolítica” foram os principais modelos teóricos de formação das microdescargas durante o crescimento do filme anódico no processo PEO. Esses modelos foram apresentados em conjunto por Yerokhin *et al.* (2003) e, desde então, vários autores tentaram aperfeiçoá-los, demonstrando com mais detalhes os fenômenos envolvidos e as consequências na morfologia do revestimento (HUSSEIN *et al.*, 2010a; NECHAEV; POPOVA, 2015).

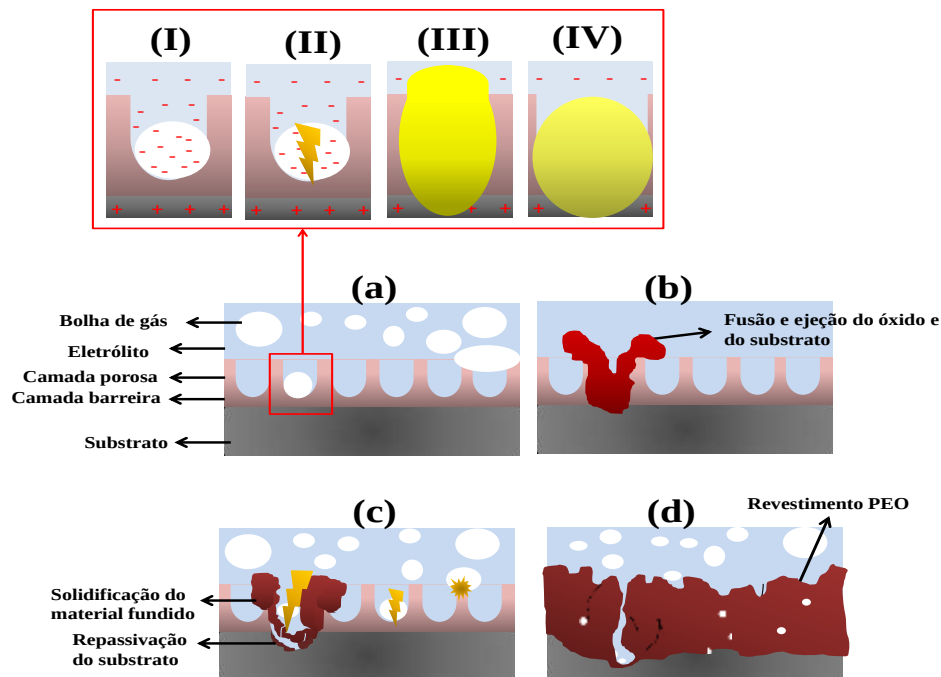
3.3.1. Crescimento das camadas de óxido durante a PEO

As descargas que ocorrem sobre a camada de óxido durante o processo PEO ocasionam sequências de processos químicos e físicos, permitindo o crescimento do revestimento PEO. Processos como, fusão, solidificação, difusão e sinterização do filme de óxido podem ocorrer durante o crescimento (DARBAND *et al.*, 2017).

A Figura 3 apresenta um esquema do mecanismo de crescimento do revestimento proposto por Nechaev e Popova (2015). Durante a eletrólise convencional, a bolha de gás presente no interior dos poros contém íons eletrólitos juntamente com as moléculas de gás e de vapor de água. Essas partículas, no interior da bolha de gás, são aceleradas pelo campo elétrico adquirindo energia suficiente para colidir com outras partículas produzindo elétrons adicionais. Uma avalanche de elétrons é então produzida causando a ruptura dielétrica local (Figura 3-I). A bolha de gás se transforma em uma bolha de plasma e um canal de descarga se forma (Figura 3-II). A autoemissão de elétrons aquece o plasma, que se expande até a superfície do poro. Assim que a bolha de plasma atinge a superfície, sua expansão continua, aumentando sua área superficial (Figura 3-III). Isso leva a uma maior redução de emissão de elétrons. O fim da emissão leva ao resfriamento e ao colapso da bolha (Figura 3-IV).

Uma consequência importante da ocorrência dessas descargas é o desenvolvimento de processos metalúrgicos na camada crescente de óxidos, que são induzidos pelo calor liberado nos canais de descarga. O óxido fundido é ejetado da interface revestimento/substrato para a superfície do revestimento (Figura 3b), onde é rapidamente solidificado e recristalizado pelo eletrólito (Figura 3c,d). A direção e intensidade desses processos dependem da densidade e potência das descargas (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2013a; LIU *et al.*, 2015).

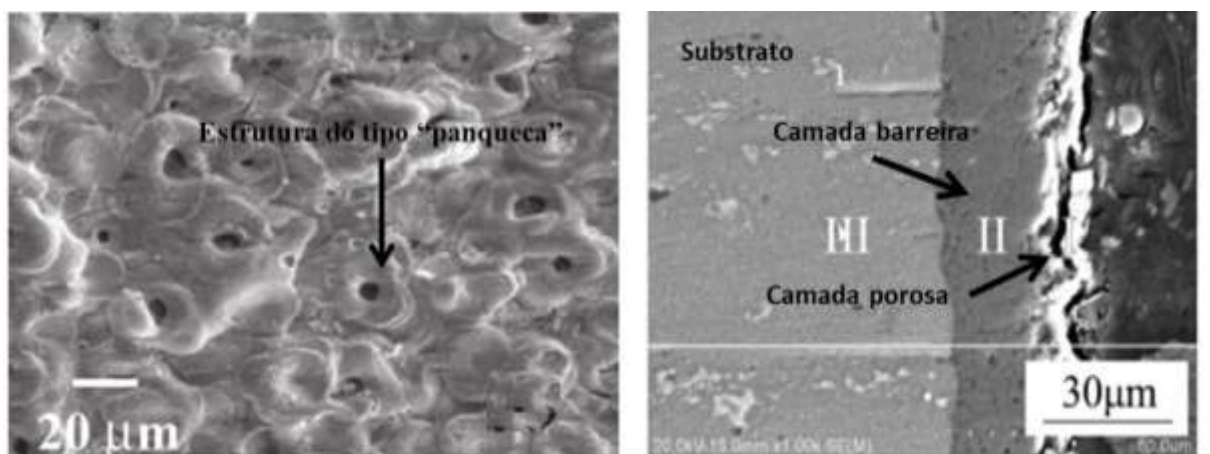
Figura 3. (a) revestimento criado pela eletrólise convencional: I- avalanche de elétrons, II- Descarga, III-bolha de plasma e IV- Colapso da bolha de plasma; (b) Fusão e ejeção do material; (c) Solidificação da material; (d) revestimento PEO.



Fonte: Adaptado de Nechaev e Popova (2015) e

Em geral, os revestimentos PEO são geralmente compostos por duas camadas: a camada barreira (gerada pelo processo de difusão de oxigênio até o substrato – reações eletroquímicas) e uma camada externa (gerada pela fusão e ejeção do metal do substrato que depois oxida e solidifica) (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2013b; LIU *et al.*, 2014, 2018). A Figura 4 mostra a morfologia típica de revestimentos PEO onde é possível observar estruturas chamadas de “panquecas” ou crateras com poros no centro.

Figura 4. Morfologia superficial e transversal típica dos revestimentos PEO.



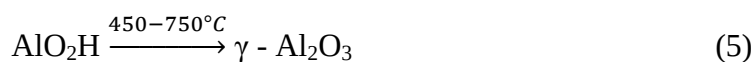
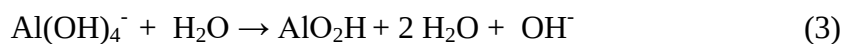
Fonte: Adaptado de Hussein, Nie e Northwood (2013b) e Wang *et al.* (2010)

3.3.2. Possíveis reações químicas e eletroquímicas nos revestimentos PEO em alumínio

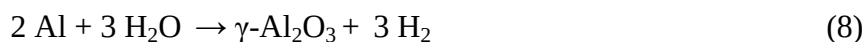
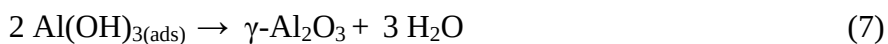
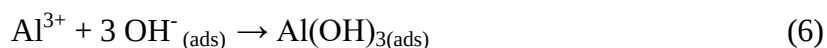
O crescimento da camada de óxido durante o processo de eletrólise convencional é acompanhado pela migração oposta das espécies catiônicas (Al^{3+}) e aniônicas (O^{2-}) sob condições de alto campo, gerada pela seguinte reação: (AL; MA; CHIEN, 2013; ROGOV; YEROKHIN; MATTHEWS, 2017):



Em processo que ocorrem com pH superior a 7,5, o alumínio também pode combinar-se com o hidróxido, de acordo com a reação 2, para formar espécies como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (ARMSTRONG; BRAHAM, 1995). Em seguida, a formação da alumina prossegue pelas reações 3, 4 e 5.



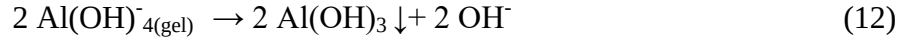
Outras reações com OH^- podem ocorrer pelas seguintes reações: (AL; MA; CHIEN, 2013)



A espécies presentes na solução também oxidam de acordo com as reações 9 e 10.

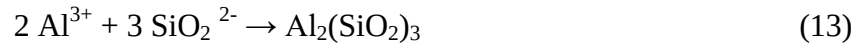


A dissolução química do filme de óxido ocorre pelo ataque do OH^- por meio das seguintes reações:



Durante os processos de descargas, o substrato e o oxido são fundidos e ejetados para a superfície onde são resfriados. Quando o resfriamento ocorre rapidamente, a fase γ - Al_2O_3 é formada e quando o resfriamento ocorre lentamente, a fase α - Al_2O_3 se forma (AL; MA; CHIEN, 2013). A fase cúbica γ - Al_2O_3 é metaestável, podendo ser convertida na fase romboédrica α - Al_2O_3 (estável), quando aquecida entre 800 e 1200 °C.

Nos processos PEO que ocorrem em soluções de silicatos, uma parte da sílica se ligará (sem reação) à alumina fundida e se transformará em uma das fases da sílica. Enquanto outra quantidade de sílica reage com a alumina fundida ejetada e produz uma fase de aluminossilicato de acordo com a temperatura de transferência.



3.3.3. Alguns parâmetros que influenciam o processo PEO

3.3.3.1. Composição da solução eletrolítica

A principal influência da composição da solução eletrolítica é na tensão de ruptura dielétrica e na composição do revestimento PEO (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Nos processos de oxidação por plasma eletrolítico são utilizados normalmente compostos de silicatos e fosfatos que promovem a forte passivação de metais e facilitam a ruptura dielétrica (YEROKHIN *et al.*, 1999). No processo PEO em ligas de alumínio, eletrólitos alcalinos (ex.: NaOH ou KOH) contendo silicato de sódio (Na_2SiO_3) são mais comumente usados. Foi reportado por Yang *et al.* (2019) que concentrações elevadas de silicato levam a um aumento na taxa de crescimento do filme. Isso porque os íons SiO_3^{2-} são adsorvidos facilmente na superfície do revestimento, formando uma película e resultando em uma diminuição na concentração de íons OH^- ao redor da superfície, o que efetivamente reduz o efeito de dissolução química.

Por outro lado, Pillai e Sharma (2018) observaram em seus estudos que baixas concentrações de silicato são ideais quando se trabalha com pulso de frequência elevada uma vez que diminui as flutuações da tensão que resultam do crescimento descontínuo do óxido.

Esses mesmos autores observaram que alta concentração de silício facilita a formação de fase mulita que aumenta estabilidade térmica e química dos revestimentos tornando-os bons candidatos para aplicações de barreira térmica.

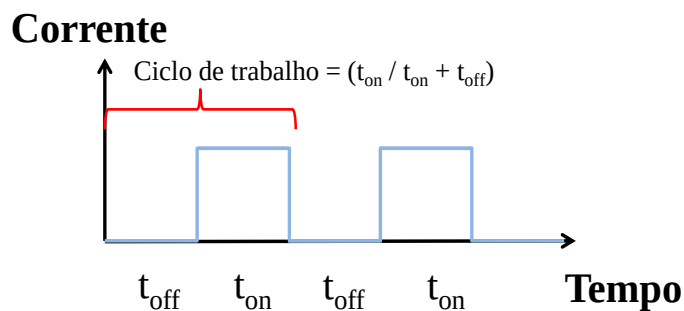
3.3.3.2. Densidade de corrente

A densidade de corrente é um dos parâmetros mais importantes que afetam as propriedades dos revestimentos PEO e influencia, principalmente, a composição da fase e a taxa de crescimento (YEROKHIN *et al.*, 1999). Valores dentro da faixa de 1 a 30 A.dm⁻² foram relatados na literatura como ideais. Para as ligas de alumínio, o aumento da densidade de corrente aumenta a taxa de crescimento do revestimento e o teor relativo da fase α -Al₂O₃ (a fase termodinamicamente estável) (KHAN *et al.*, 2010).

3.3.3.3. Regime de corrente Pulsado

A aplicação de corrente pulsada tem por base a relação tempo “on” (t_{on}) e tempo “off” (t_{off}). No tempo “on” a corrente está ligada gerando o pulso de corrente; no tempo “off” a corrente do retificador está desligada fazendo com que o pulso de corrente seja zero, como mostrado na Figura 5.

Figura 5. Esquema de corrente pulsada.



Fonte: Adaptado de Poláček e Pospíšil (2016)

DUPLA CAMADA ELETROLÍTICA: Quando uma tensão é aplicada a uma célula eletrolítica, teoricamente uma dupla camada elétrica é formada na vizinhança do eletrodo. Isso pode fazer com que o eletrólito atue como um capacitor. A dupla camada elétrica nos eletrólitos comuns é carregada em microssegundos ou milissegundos depois que a corrente elétrica começar a fluir através do eletrólito (POLÁČEK; POSPÍŠIL, 2016; SHIMIZU *et al.*, 2006). Ao usar a corrente contínua (DC), essa dupla camada é carregada com uma espessura

definida e impede que grande parte dos íons atinja o substrato. Quando isso ocorre, um excesso de tensão deve ser fornecido pela corrente direta para compensar a perda no capacitor. No regime pulsado, quando o pulso estiver desligado (t_{off}), a dupla camada é descarregada facilitando a passagem dos íons através da camada até a superfície do substrato. Dessa forma, tensões e correntes são usadas com mais eficiência (CHANDRASEKAR; PUSHPAVANAM, 2008).

No tratamento PEO por regime de corrente pulsada, é possível controlar a duração e intensidade das microdescargas por meio de ajustes no t_{on} e t_{off} , no **ciclo de trabalho** (fração de tempo em que a corrente está ligada) ou na **frequência**. A duração do t_{off} deve ser longa o suficiente para que o óxido fundido local seja resfriado antes que outro pulso seja iniciado, enquanto a t_{on} deve fornecer tempo suficiente para a fusão e ejeção (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2012).

FREQUÊNCIA: A frequência é um parâmetro muito importante a ser considerado durante o processo PEO de regime pulsada. Zou *et al.* (2015) relataram que, em baixas frequências (100-200 Hz), é fornecido mais tempo para descarga em um ciclo e várias descargas contínuas podem ocorrer em um local, de modo que a descarga é mais forte, a temperatura e a pressão nos canais de descarga são mais altas, levando a poros maiores e superfícies mais grosseira. Para altas frequências (1-1,5 kHz), menos número de descargas ocorre no mesmo local, levando a uma redução nas taxas de crescimento do revestimento. No entanto, Hussein; Northwood e Nie (2010) relataram que o uso de frequências acima de 20 kHz resulta na formação de camadas de óxido com baixa homogeneidade e baixa adesão.

Hussein; Northwood e Nie (2010) concluíram, em suas pesquisas, que para uma mesma frequência, t_{on} maior e t_{off} menor proporciona uma morfologia menos porosa, com poros de diâmetro pequeno, porém a camada de óxido fica menos aderida à superfície do substrato.

CICLO DE TRABALHO: Com relação ao ciclo de trabalho, Egorkin *et al.* (2016) estudaram o efeito do ciclo de trabalho em ligas de magnésio por pulso bipolar, e observaram que o aumento do ciclo de trabalho levava a diminuição da porosidade, aumento da espessura e da microdureza. Já de acordo com Dehnavi *et al.* (2013), em seus estudos sobre o efeito do ciclo de trabalho sobre a oxidação em uma liga alumínio 6061-T651 por corrente pulsada, verificaram que baixos ciclos de trabalho proporcionavam uma superfície com pequenos poros e baixa concentração de silício uniformemente distribuído ao longo do revestimento. Ainda, com relação à composição química, esses mesmos autores constataram que um

aumento da largura do pulso (t_{on}) gerava um aumento na transformação da fase $\gamma \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultando em uma distribuição diferente de elementos e fases nos revestimentos.

3.4. Propriedades dos revestimentos PEO

3.4.1. Propriedade mecânica

Os revestimentos PEO são atrativos em muitas aplicações que exigem resistência ao desgaste abrasivo. Além disso, esses revestimentos tendem a ser relativamente mais duros que os obtidos pelo método convencional (CLYNE; TROUGHTON, 2019). A composição de fases no revestimento tem influência significativa nas propriedades tribo-mecânica do material. Malayoglu *et al.* (2011) mostraram que a dureza, o módulo de elasticidade e a adesão do revestimento cerâmicos em ligas de alumínio 6082 aumentavam com o aumento da fase ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Além disso, os revestimentos com maior quantidade de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentavam maior resistência ao desgaste (TIAN *et al.*, 2002). Já os revestimentos espessos com alto teor de mulita, possuem boa estabilidade térmica e química, e são bons candidatos para aplicações de barreira térmica.

3.4.2. Resistência à corrosão

Os revestimentos PEO são comumente empregados devido à proteção contra corrosão que eles oferecem isso porque estão bastante aderidos aos substratos. Dehnavi *et al.* (2015), utilizando as técnicas de polarização potenciodinâmica linear (PLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), observaram que a resistência à corrosão dos revestimentos de PEO produzidos na liga de alumínio 6061 em meio NaCl 3,5 % era influenciada apenas pela morfologia da superfície. Sendo assim, revestimento com crateras finas e pouco canais de descargas são mais resistentes à corrosão. Já Lu *et al.* (2018) concluíram que a resistência à corrosão em meio 0,5 % NaCl dos revestimentos PEO produzidos em ligas de Magnésio-Alumínio era influenciada apenas pela espessura da camada barreira.

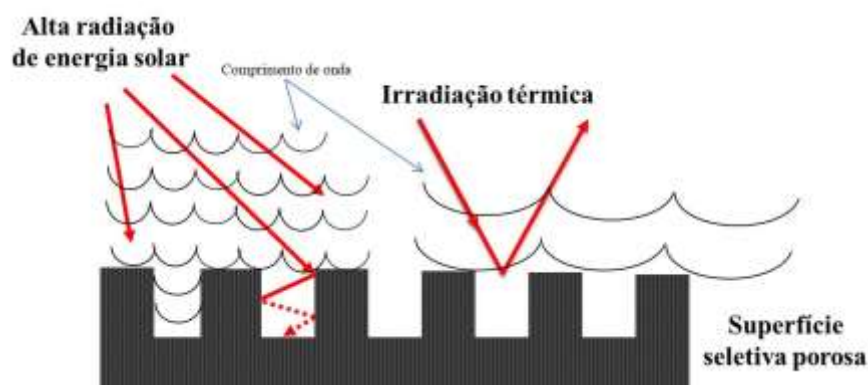
3.4.3. Propriedades ópticas e térmicas

Existe um interesse considerável no controle do processo PEO para obter modificações nas propriedades térmicas e ópticas (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Devido ao alto grau de porosidade, o revestimento PEO pode ser utilizado como *superfície seletiva solar* que é um material que ajuda a converter energia solar em energia térmica, permitindo a passagem da radiação solar através dela e bloqueando a emissão de radiação térmica

(BOGAERTS, 1983; TOSCANO *et al.*, 2018). A alta absorção da energia solar é causada pelas múltiplas reflexões dos raios no interior dos poros dos revestimentos. A Figura 6 mostra uma representação esquemática de como ocorre esse fenômeno.

Esses tipos de superfície são usados principalmente como superfície de absorção em coletores solares. Nesse caso, além de ter uma estabilidade térmica em longo prazo, esse tipo de revestimento deve ter alta capacidade de absorção na faixa espectral de 0,3-2,5 μm e baixa emissividade na faixa do infravermelho distante ($> 2,5 \mu\text{m}$) (BOGAERTS, 1983).

Figura 6. Efeito discriminador de frente de onda em superfícies texturizada.



Fonte: Adaptado de Bogaerts (1983)

3.5. Técnicas de caracterização

3.5.1. Espectroscopia de emissão ótica (OES)

A Espectroscopia de Emissão Ótica é uma técnica utilizada para identificar as espécies químicas presentes no plasma através da obtenção de um espectro de intensidade por comprimento de onda da radiação emitida. Resumidamente a técnica funciona da seguinte forma: a radiação emitida pelas espécies presentes no plasma é captada por uma fibra ótica e conduzida até um monocromador. No monocromador a radiação é separada em várias frequências que serão direcionadas a um detector que transformará os dados óticos em dados computacionais que são lidos por um software que exibirá os dados na forma de um espectro.

No processo de oxidação por plasma eletrolítico, além da identificação das espécies químicas, essa técnica também é utilizada para obter uma estimativa da densidade e a temperatura eletrônica do plasma o que fornece informações sobre a intensidade das descargas geradas ao longo do processo PEO (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2012; JOVOVIĆ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2010). Os valores de temperaturas estimados na

literatura são de 4.000 a 12.000 K, com algumas indicações de um núcleo de temperatura mais elevada e uma região circundante de temperatura menor. As densidades de elétrons correspondentes variam tipicamente de $\sim 10^{15}$ a 10^{18} cm^{-3} (CLYNE; TROUGHTON, 2019).

3.5.2. Espectrofotometria UV-Vis-NIR

A espectrofotometria UV-Vis-NIR envolve a espectroscopia de fótons na região de luz ultravioleta, visível e infravermelho próximo e permite caracterizar opticamente materiais quanto à absorbância, da transmitância e refletância. TOSCANO *et al.* (2018) utilizou essa técnica para estudar a refletância óptica dos revestimentos PEO em alumínio e observou o aumento da absorção em todos os comprimentos de onda tornado possível a sua utilização como armadilha óptica.

3.5.3. Ensaio eletroquímico de corrosão

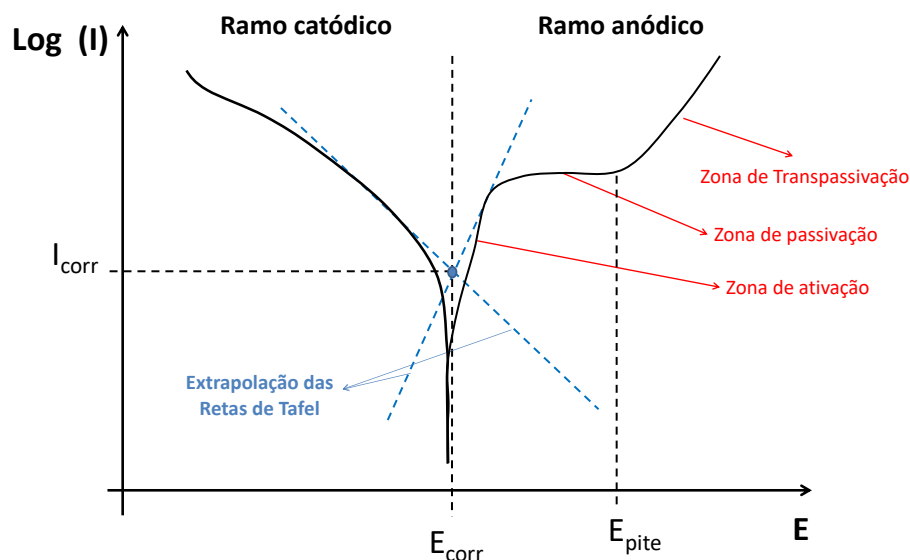
3.5.3.1. Polarização linear potenciodinâmica (PLP)

A técnica consiste na aplicação de uma variação linear de potencial (E), obtendo como resposta a corrente que flui entre o Eletrodo de Trabalho e o Contra-eletrodo. A varredura contínua do potencial inicia-se ou no potencial de circuito aberto (potencial de equilíbrio que se estabelece quando o material é imerso na solução) ou em potenciais onde predominam reações catódicas, elevando-se o potencial a taxa de varredura constante. O potencial de circuito aberto é medido por um Eletrodo de referência posicionado próximo ao eletrodo de trabalho (WOLLYNEC, 2003). Se o potencial aplicado for menor que o potencial de equilíbrio do metal, reações catódicas irão ocorrer e diz-se que o eletrodo sofre polarização catódica. Se o potencial aplicado for maior, reações anódicas ocorrerão e diz-se que o eletrodo sofre polarização anódica.

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que representa a polarização do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. A Figura 7 apresenta a curva de polarização típica de alumínio puro em NaCl (5 N) (SATO *et al.*, 1975) demonstradas juntamente com as retas de Tafel (WOLLYNEC, 2003). Através da extrapolação das retas de Tafel é possível encontrar o potencial de corrosão E_{corr} e a corrente de corrosão I_{corr} . Com o valor de E_{corr} , é possível verificar se o material apresenta tendência a reagir com o meio. O valor de I_{corr} traduz a cinética de corrosão do material. No ramo anódico da curva é possível identificar a zonas de

ativação (dissolução do metal), passivação (formação de filme protetor) e transpassivação (ruptura de filme) (SATO *et al.*, 1975).

Figura 7. Curvas de polarização típica de Alumínio (99,99%) em solução NaCl 5 N.



Fonte: Adaptado de Sato *et al.* (1975) e Wollynec (2003)

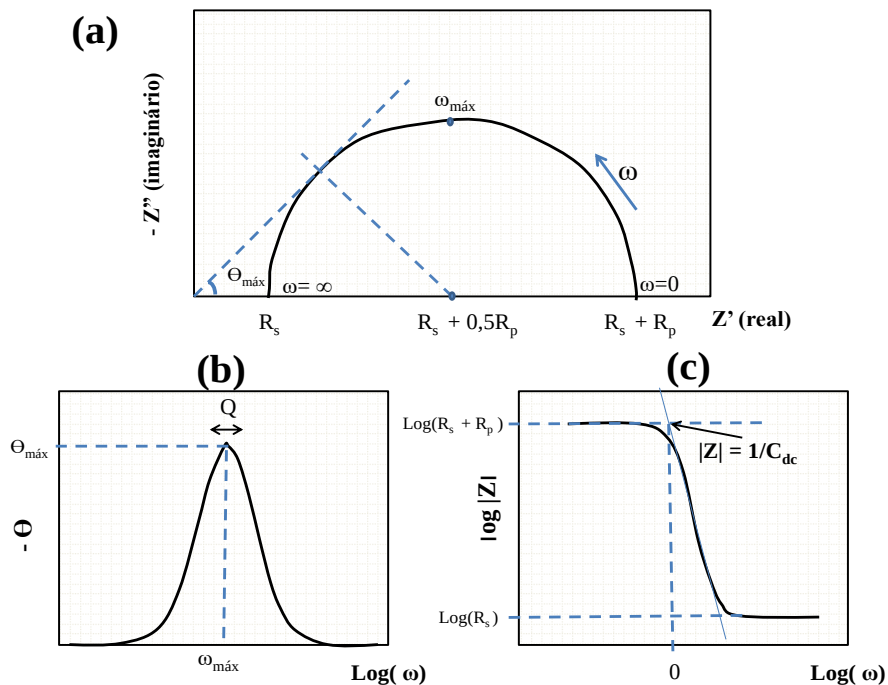
3.5.3.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste na aplicação de uma baixa amplitude de potencial senoidal (possibilita o estudo de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio do material) a um metal imerso em uma solução. Como resposta, recebe-se uma corrente também de natureza senoidal que apresentará defasagem em relação ao potencial conhecido com, *ângulo de fase* (Φ). A aplicação do potencial à célula eletroquímica é feita através de um Potenciostato (WOLLYNEC, 2003).

A partir da relação entre o potencial elétrico e a corrente elétrica é obtida a impedância (Z), que é equivalente à resistência do material para circuitos de corrente alternada. Matematicamente, a impedância (Z) é composta por uma componente real (Z') e uma componente imaginária (Z''). A relação entre estas pode ser expressa graficamente pelo diagrama de Nyquist, mostrado na Figura 8a. O eixo real (Z') refere-se à resistência e o eixo imaginário ($-Z''$) à capacitância. A análise de EIE é feita partindo de alta frequência ($\omega = \infty$) para a baixa frequência ($\omega = 0$). A resistência da solução (R_s) é medida entre a alta e a média frequência e a resistência total ($R_s + R_p$) entre a média e a baixa frequência. A resistência a polarização (R_p) é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também designada por *resistência faradáica* (WOLLYNEC, 2003).

O diagrama de Bode (Figura 8b e 8c), complementar ao diagrama de Nyquist, é dado pelo ângulo de fase e o módulo da impedância $|Z|$ em função da variação de frequência. Q é dado como o elemento de fase constante. Quanto maior for a resistência da camada do sistema, maior será a faixa de estabilidade do elemento de fase constante frente à variação da frequência. A partir desses dados também é possível identificar o quão heterogênea é a interface analisada. Nos revestimentos PEO é possível verificar a existência da camada barreiras e porosas pela quantidade de máximos nos diagramas de fase de Bode.

Figura 8. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de ângulo de fase; (c) Diagrama de módulo.



Fonte: Adaptado de Wolyniec (2003)

Ao se aplicar a técnica de espectroscopia de impedância, supõe-se que a amostra do material a ser estudado possa ser substituída por um circuito equivalente constituído por resistores, capacitores e indutores ligados em série ou paralelo. Um dos maiores problemas em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito equivalente específico, entre tantas possibilidades, deverá ser utilizado. Um processo corrosivo envolve simultaneamente diversos processos e, portanto, o seu circuito equivalente será composto por diferentes elementos de circuito. Contudo, de um processo para outro, os elementos de circuito podem variar também a forma com que os mesmos são interconectados.

O circuito equivalente proposto por Randles (RANDLES, 1947) tem uma larga aplicação em muitos sistemas eletroquímicos. Nele, um resistor (R_e) é ligado em série com uma associação em paralelo de um resistor (R_p) e um capacitor (C_d). R_e representa a resistência do eletrólito, C_d é a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidas e R_p é a resistência à transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo.

Para sistemas com revestimento de óxidos, a impedância obtida pela técnica de EIE difere da resposta ideal oferecida pelos capacitores. Essa não idealidade é representada em circuitos equivalentes como um elemento de fase constante ou CPE (HUSSEIN; NORTHWOOD; NIE, 2013). Nesse caso, a impedância real é dado por $Z' = R_e + R_p$ e a impedância imaginária, por $-Z'' = 1/(j.\omega.Q)^n$. Onde, Q é a constante CPE ($\Omega^{-1}.s^n.cm^{-2}$) é uma combinação de propriedades relacionados à superfície e às espécies eletroativas, e é independente da frequência; j é a unidade imaginária ($\sqrt{-1}$); ω é a frequência angular e o valor de n varia entre 0 e 1. Dependendo do valor do expoente n , o significado físico do CPE do circuito pode estar relacionado à resistência pura ($n = 0$), capacitância pura ($n = 1$), indutância pura ($n = -1$) ou impedância relacionada ao transporte de massa, ou seja, impedância de Warburg ($n = 0,25-0,5$). O desvio de n desses valores, relacionado a elementos de circuito equivalentes puros, indica um desvio do comportamento ideal do sistema.

Todos os valores dessas variáveis são obtidos a partir de ajuste dos diagramas experimentais de Bode e Nyquist aos circuitos equivalentes utilizando algoritmos de otimização a partir de softwares adequados.

4. METODOLOGIA

4.1. Preparação das amostras

As amostras foram produzidas a partir de discos de alumínio (AA1050), com dimensões de 20 mm x 4 mm (diâmetro x espessura), conectados eletricamente a um fio de cobre e embutidas com resina de forma que somente uma das superfícies ficasse exposta para o tratamento. Antes do tratamento, as amostras foram lixadas com lixa de carbeto silício de granulação decrescente de 220 a 2000 mesh, e, em seguida, passaram por um polimento final com alumina em suspensão de 0,05 μm . Para a remoção das impurezas, as amostras foram submetidas a um processo de limpeza que consistia na lavagem com solução de detergente por 460 seg em uma cuba ultrassônica, seguido de enxágue com água destilada e álcool 70%.

4.2. Processo PEO

O tratamento PEO foi realizado em uma célula eletrolítica composta por um recipiente de acrílico contendo 400 ml de uma solução eletrolítica de Na_2SiO_3 (2 g.L^{-1}), pH 11,5. Como ânodo, foi utilizada a amostra de Al-1050 embutida em resina e, como cátodo, uma placa de aço-inox com dimensões 50 mm x 50 mm (Altura x Comprimento) (Figura 9). Com intuito de avaliar a influência do pulso de corrente ao longo do tratamento, uma fonte de corrente pulsada, PLASMA LIITS[®], foi utilizada mantendo o pulso desligado (t_{off}) constante e variando o pulso ligado (t_{on}) como mostrado na tabela 1. Os tempos de tratamento foram de 2 ou 12 min; densidade de corrente de 27 A.dm^{-2} ; temperatura de 25°C e agitação de 30 rpm para evitar perda de condutividade do meio.

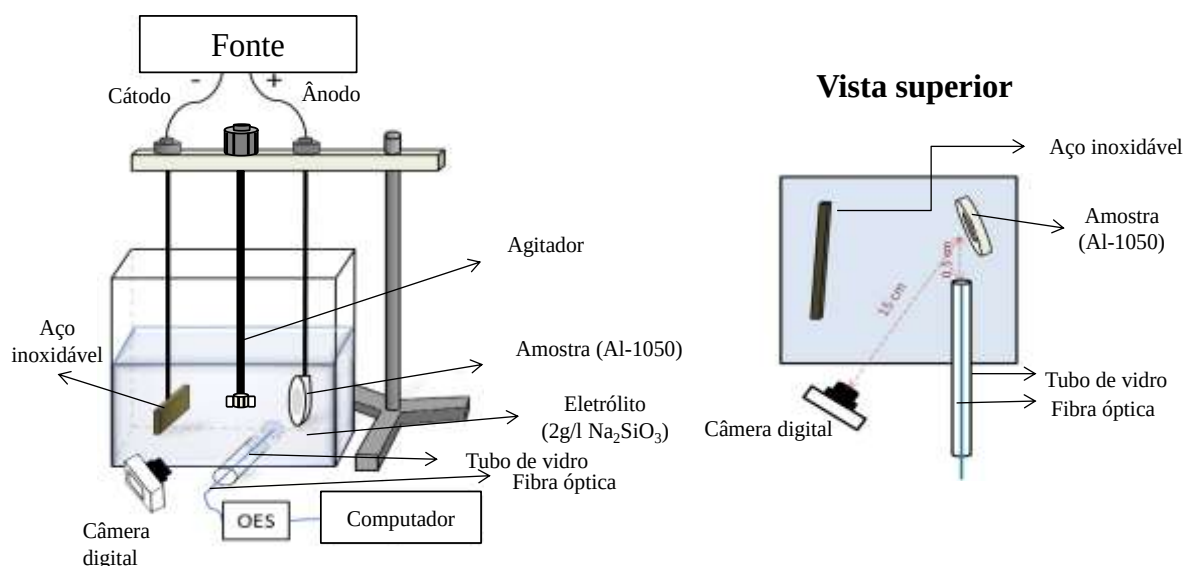
Tabela 1. Condições de operação do processo PEO.

Amostras	t_{on} (μs)	t_{off} (μs)	Tempo de tratamento (min)
50_2	50	150	2
100_2	100	150	2
150_2	150	150	2
50_12	50	150	12
100_12	100	150	12
150_12	150	150	12

Com o intuito de identificar as espécies químicas que se formam na interface eletrodo/solução, o processo foi monitorado por espectroscopia de emissão óptica (OES)

utilizando uma fibra óptica de 0,6 mm de diâmetro. A fibra foi acoplada a um espectrômetro de emissão óptica com resolução óptica de 0.1 a 10 nm, USB 4000, ocean optics e detector Toshiba TCD1304AP com resposta óptica de 200-1100 nm. Para proteger a fibra óptica, esta foi colocada dentro de um tubo de vidro com uma das extremidades envolvida em filme PVC. O tubo foi posicionado perpendicularmente à célula, a uma distancia de 0,5 cm do eletrodo de trabalho. Imagens em tempo real do plasma também foram registradas por uma câmera de vídeo (16 Mpx, 4608 x 3456 pixel, 30fps), posicionada a 15 cm de distancia do eletrodo de trabalho (Figura 9).

Figura 9. Esquema da célula eletrolítica utilizada no processo PEO.



Fonte: Autoria própria

4.3. Caracterização

4.3.1. Morfologia e composição química dos revestimentos

A morfologia superficial e transversal dos revestimentos foi determinada a partir das micrografias superficiais obtidas em um Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução, modelo VEGA3, marca TESCAN. Através de um espectrômetro de energia dispersiva de raios-x (EDS) acoplado ao MEV foram realizadas análises químicas da superfície das amostras. A forma, tamanho, quantidade e distribuição de poros, bem como a espessura do revestimento, foram analisadas pelo software *ImageJ*.

4.3.2. Identificação das fases cristalográficas

As fases cristalográficas foram analisadas pela técnica de Difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro de raios-x, modelo XRD-6000 da SHIMADZU®. Para análise da camada em diferentes profundidades a técnica GIDRX (geometria Seeman-Bohlin) foi utilizada. Para isso, um acessório para análise de filme fino, THA-1101, foi acoplado ao difratômetro. Para a identificação das fases utilizou-se o software *X'pert Highscore plus* v.3.0.5 e *Match!* v.1.11.

4.4. Propriedades dos revestimentos

4.4.1. Propriedades ópticas e térmicas

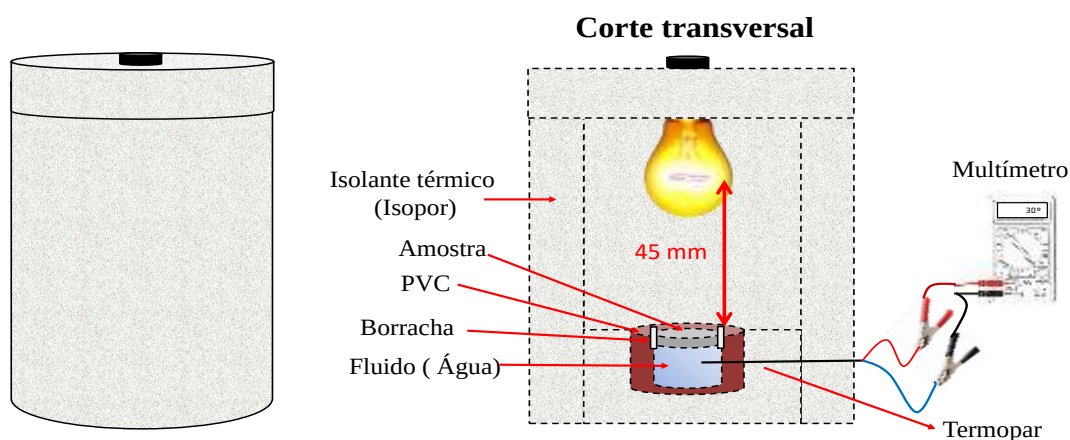
4.4.1.1. Reflectância óptica

Os revestimentos foram submetidos à avaliação de sua refletividade nas faixas de radiação correspondentes às regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Para isso, um Espectrofotômetro UV-Vis-NIR, modelo UV-2600, da Shimadzu foi utilizado. A Reflectância foi medida nas faixas de radiação de 220 nm a 1450 nm com o uso de uma esfera integradora para medição da radiação difusa.

4.4.1.2. Comportamento térmico

O comportamento térmico dos revestimentos foi analisado com o objetivo de avaliar sua possível aplicação em coletores solares. Essa análise foi feita a partir da variação da temperatura de um fluido (água) em contato com a amostra revestida e exposta ao calor de uma lâmpada incandescente de 100 W, posicionada a 45 mm de distância da superfície revestida, por 15 minutos. A amostra foi envolvida lateralmente por um borracha e pressionada de forma a tampar um cilindro de PVC 300 mm x 200 mm (diâmetro interno x altura) contendo 7 ml de água destilada no seu interior (Figura 10). A amostra foi pressionada de forma a garantir que a base da amostra estivesse totalmente em contato com o fluido. O conjunto foi colocado dentro de um recipiente cilíndrico feito de isopor para evitar o máximo de perda térmica para o ambiente, como mostrado na Figura 10. Um termopar foi colocado no interior do cilindro de PVC em contato com o fluido e, em seguida, conectado a um multímetro para medição da variação da temperatura do fluido com o tempo de exposição. O experimento foi realizado em triplicada para cada condição de tratamento.

Figura 10. Esquema de verificação da eficiência térmico dos revestimentos PEO.



Fonte: Autoria própria

A eficiência térmica (E) desse sistema foi calculada pela relação entre o calor cedido pela lâmpada (Q_i) e calor absorvido pelo fluido durante o tempo t (Q_a) pelas equações abaixo:

$$E = \frac{Q_a}{Q_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$Q_i = \frac{P}{4\pi r^2} \cdot A \cdot t \quad (2)$$

$$Q_a = m \cdot c \cdot \Delta T \quad (3)$$

Onde, P (Potência da lâmpada incandescente) = 100 W

r (Distância da lâmpada até a superfície da amostra) = 0,045 m

A (Área superficial da amostra) = 0,000254 m²

t (Tempo de exposição) = 900 s

m (Massa do fluido (água destilada)) = 7 g

c (Calor específico do fluido (água destilada)) = 4,184 J/g.°C

ΔT (Variação da temperatura do fluido durante tempo t)

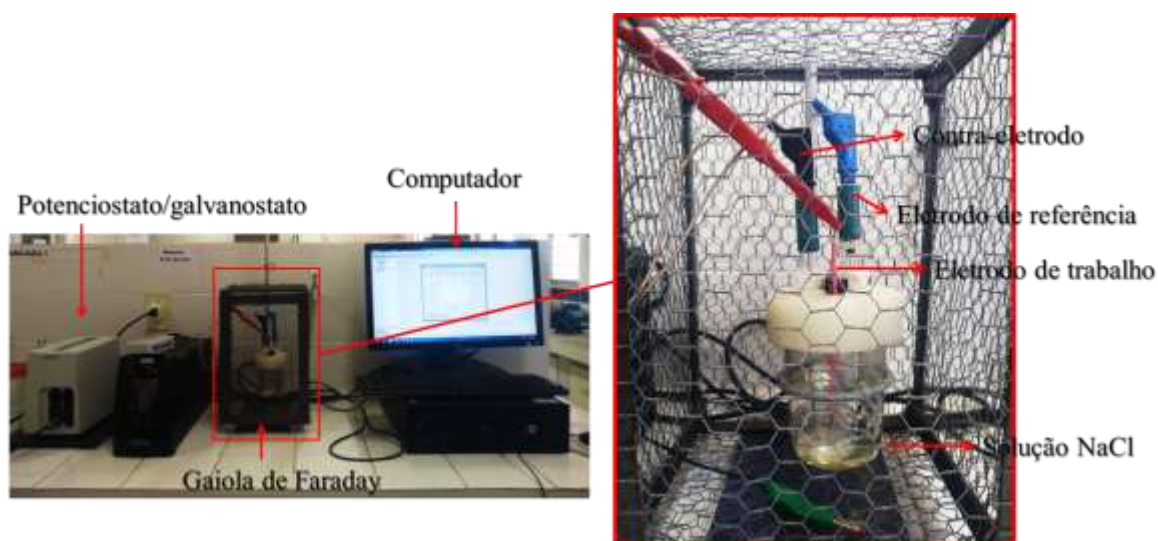
4.4.2. Ensaio eletroquímico de corrosão

A caracterização eletroquímica foi feita com objetivo de obter os potenciais de corrosão e a resistência à polarização das amostras. As análises foram feitas por polarização linear potenciodinâmica (PLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), utilizando um postentioestado/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 204, da Metrohn Autolab®, e o software NOVA versão 1.11 para aquisição e tratamento dos dados.

Os experimentos foram feitos em meio de NaCl 3,5% em uma célula eletroquímica

composta de três eletrodos: Alumínio tratado por PEO, como eletrodo de trabalho; platina, como contra eletrodo; Ag/AgCl, como eletrodo de referência (Figura 11). As análises por PLP foram feitas com velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$ com intervalo de 300 mV abaixo e 300 mV acima do potencial de circuito aberto, com tempo de estabilização de 10 min. O teste de EIE Foi realizada no potencial de circuito aberto, à temperatura ambiente, na faixa de frequência de 10000 Hz a 6mHz.

Figura 11. Aparelho para realização do ensaio de corrosão no lab. de análise química da UFERSA.



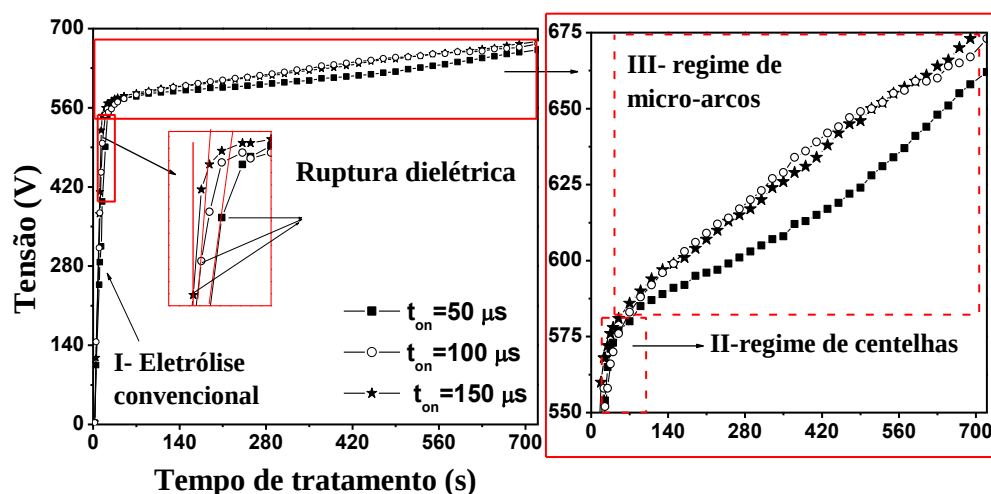
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Monitoramento do processo PEO

A Figura 12 apresenta as curvas da tensão em função do tempo de tratamento PEO para as três condições de trabalho. A inclinação dessas curvas permite identificar a presença de três estágios nas três condições. No estágio I, pode-se observar um aumento acentuado da tensão. Nesse estágio ocorre o processo de eletrólise convencional com a formação de um filme de óxido dielétrico na superfície do substrato, principalmente, de acordo com as reações 1 e 2. À medida que a tensão aplicada é aumentada, o campo elétrico através do filme se torna mais forte, levando a ruptura da rigidez dielétrica do óxido. Quando isso ocorre, a tensão passa a aumentar de forma lenta indicando o início do estágio II. Em razão da alta resistividade do meio eletrolítico (pela baixa concentração de Na_2SiO_3), utilizado nesse trabalho, a tensão de ruptura dielétrica foi maior que a média de tensão encontrada na literatura (400-500 V) (GNEDENKOV *et al.*, 2016; PILLAI; SHARMA, 2018).

Nos tratamentos com $t_{\text{on}} = 100$ e $150 \mu\text{s}$, a ruptura dielétrica é alcançada em um tempo menor (~ 13 e ~ 11 s, respectivamente), enquanto que para $t_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ a ruptura dielétrica ocorre aos ~ 23 s de tratamento.

Figura 12. Curvas de tensão versus tempo de tratamento para as três condições de trabalho.

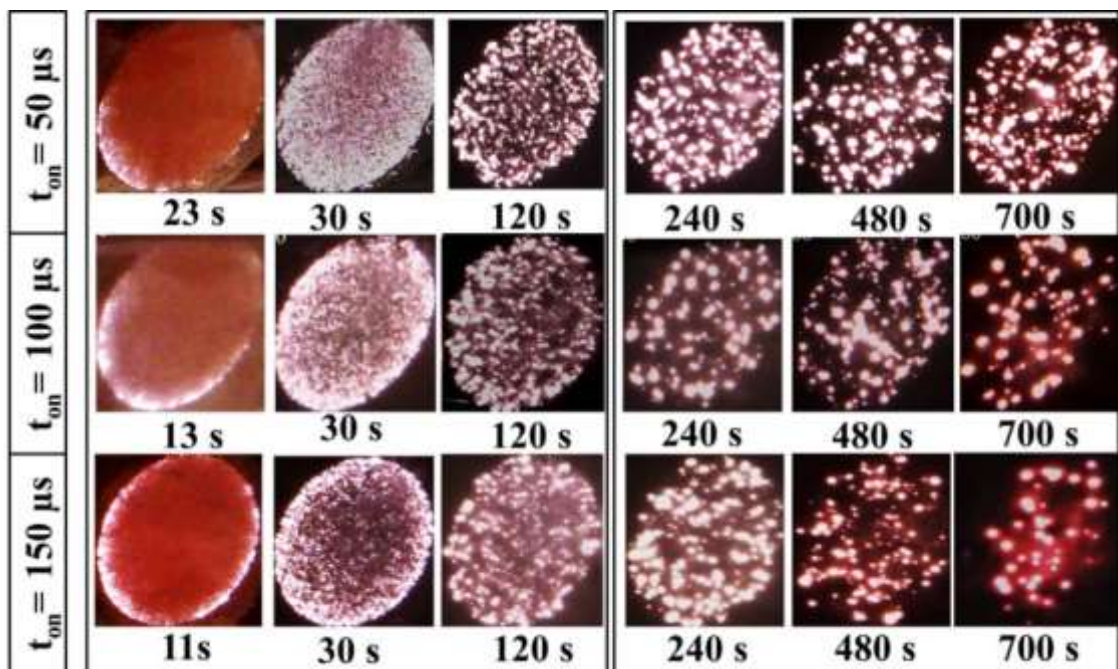


No estágio II é observada a formação de microdescargas finas de coloração branca nas bordas do substrato (Figura 13). Esse estágio é também conhecido como região de centelhas. No estágio III, a tensão aumenta a uma taxa menor ainda e as centelhas se transformam em micro-arcos. Para os pulsos de 100 e $150 \mu\text{s}$ os valores de tensão são semelhantes e superiores ao pulso de $50 \mu\text{s}$, provavelmente devido à espessura do óxido ser maior.

A Figura 13 ilustra a evolução das microdescargas com tempo de tratamento para as três condições de trabalho. Entre os tempos de 30 e 120 s observa-se uma mudança na densidade espacial das centelhas. No início elas são numerosas e preenchem toda a superfície do substrato, porém com o aumento da espessura do óxido, elas se tornam menos populosas. Entre os tempos de 240 a 700 s observa-se a evolução do micro-arcos durante o processo.

Os micro-arcos apresentam uma distribuição mais uniforme que as apresentadas nos trabalhos de Stojadinovic *et al.* (2010) utilizando corrente contínua e Cheng *et al.* (2017), utilizando corrente pulsada de baixa frequência. Quando t_{on} diminui, essa distribuição é ainda mais uniforme. De fato, quando um pulso mais curto é aplicado, a energia é fornecida por um curto período de tempo e as cargas têm mais tempo para se espalhar pelo filme de óxido antes que outro pulso se inicie, minimizando o efeito de borda (tendência de acúmulo de carga em bordas, orifícios, poros ou partículas de óxido) (CHANDRASEKAR; PUSHPAVANAM, 2008).

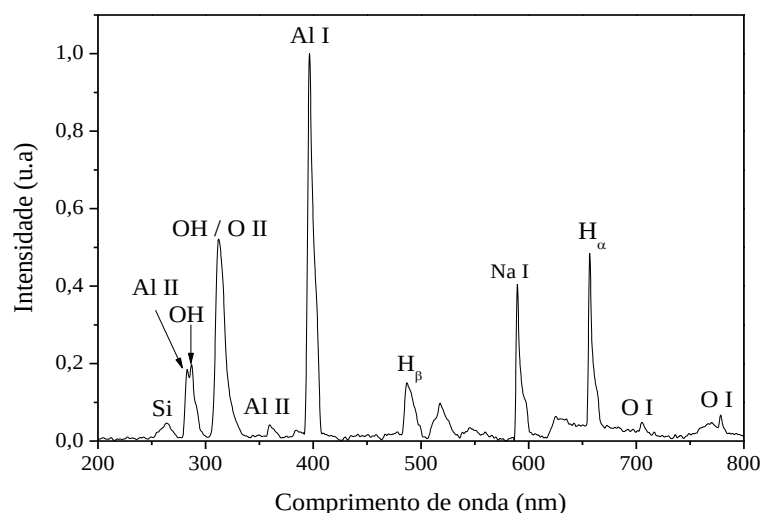
Figura 13. Evolução das microdescargas com o tempo de tratamento para as três condições de trabalho.



É possível observar também uma mudança na coloração dos micro-arcos que está atribuída às variações das intensidades relativas das espécies presentes. A Figura 14 mostra o espectro de emissão típico do plasma obtido durante os tratamentos na faixa de 200-800 nm. Pode-se observar que o plasma é composto principalmente de Al I (396,15 nm), proveniente do substrato e OH (287,86 nm), O II (313,47 nm), O I (777,19 nm) Na I (589,50 nm), Si I

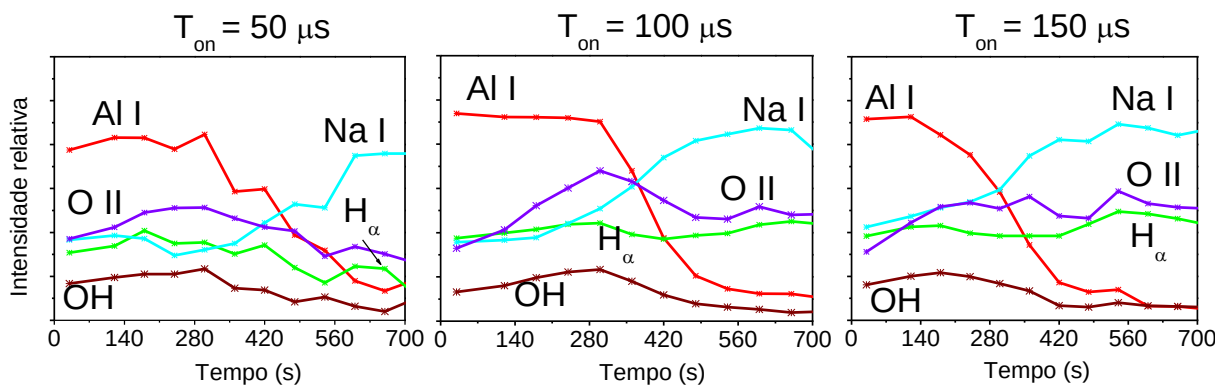
(288,16 nm) and H_{α} (656,28 nm), proveniente do eletrólito. I e II referem-se a espécies neutras e ionizadas, respectivamente. A sobreposição dos picos de OH e Al II e OH e O II é devido ao limite de resolução do espectrômetro. A intensidade de cada um foi obtida fazendo a deconvolução desses picos usando o software *OriginPro v.8*.

Figura 14. Espectro típico de emissão óptica obtido com oxidação de 350 s durante o processo PEO.



A figura 15 mostra a variação da intensidade das espécies químicas presente no plasma. A coloração branca é relacionada à presença de todos os comprimentos de onda visíveis relacionadas às diversas espécies presentes, já a coloração alaranjada pode ser atribuída à maior presença de hidrogênio e sódio na solução, cuja intensidade aumenta com o tempo.

Figura 15. Variação da intensidade das espécies químicas presente no plasma por meio da técnica de OES.

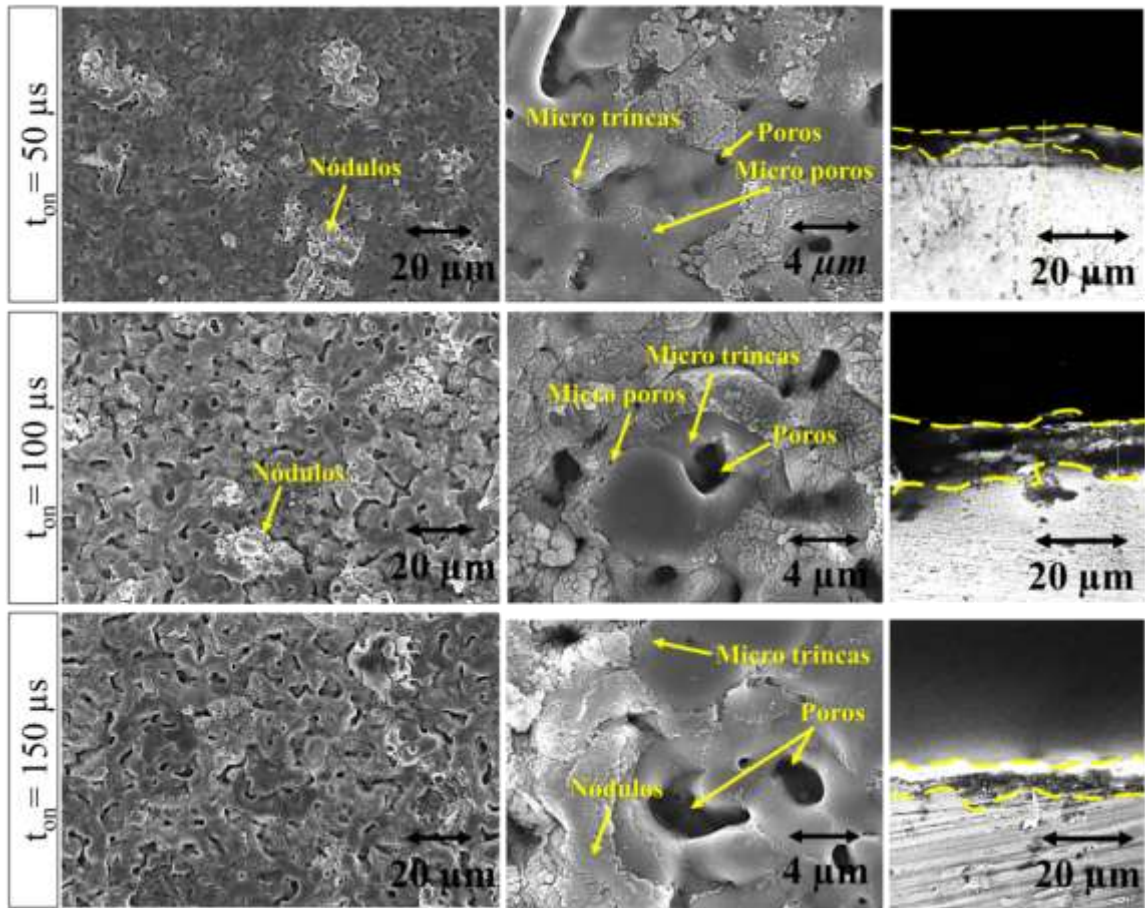


5.2. Caracterização dos revestimentos PEO

5.2.1. Morfologia

A morfologia superficial e da seção transversal dos revestimentos no final do regime de centelhas (2 minutos de tratamento) pode ser visualizados na Figura 16.

Figura 16. Morfologia superficial e transversal das amostras tratadas por PEO durante 2 minutos.



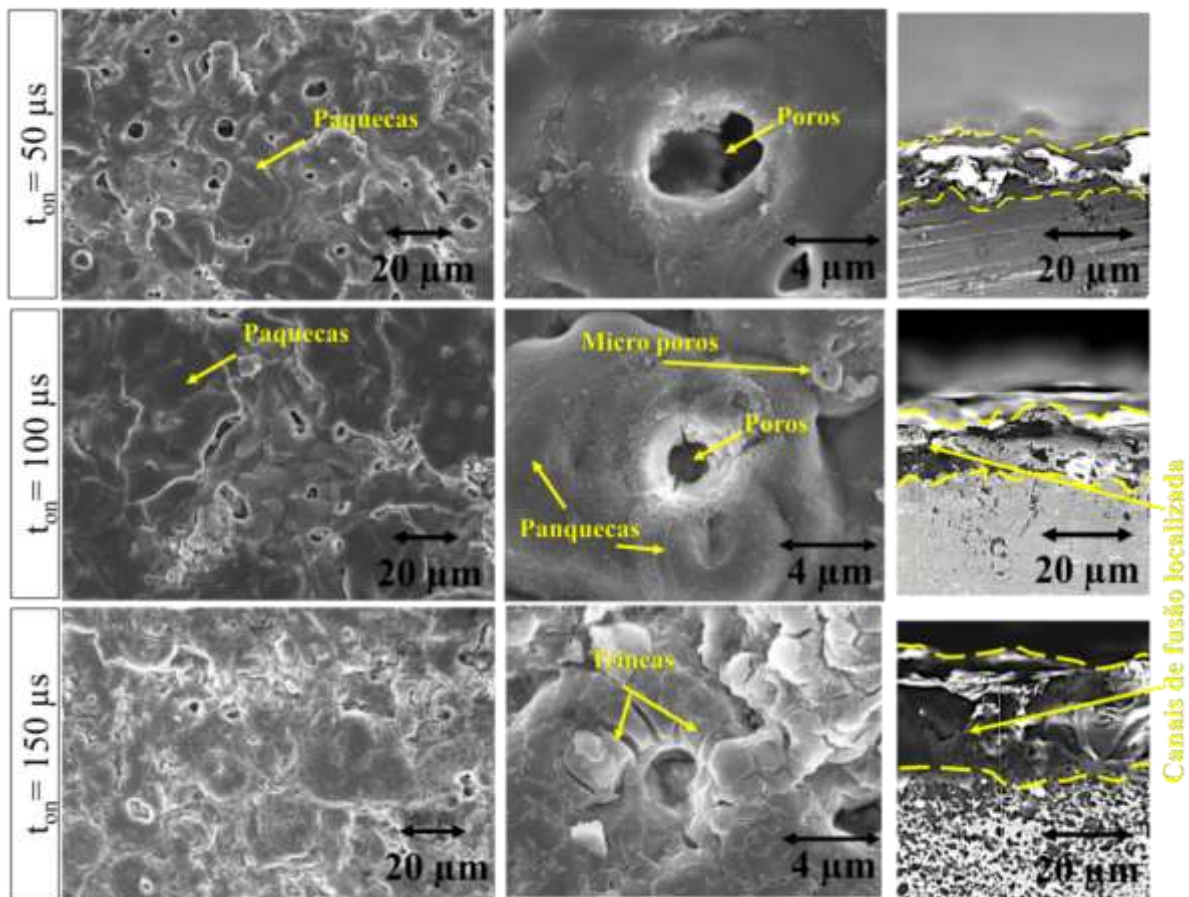
A morfologia da superfície nas três condições é muito semelhante a uma estrutura conhecida como “*porous coralline*”, presente em revestimentos obtidos na anodização convencional (KHAN *et al.*, 2010). As superfícies apresentam grandes quantidades de poros, microporos e pequenas regiões nodulares. Para $t_{on} = 50 \mu s$ as dimensões dos poros são menores, provavelmente devido à baixa intensidade das descargas nessa condição. Com relação à morfologia da seção transversal é possível observar que os revestimentos apresentaram uma boa aderência ao substrato.

No regime de micro-arcos (12 minutos de tratamento), a morfologia é totalmente modificada, como pode ser visto na Figura 17. Os revestimentos são formados por estruturas do tipo “*panqueca*”, com alguns poros abertos e outros fechados no centro da panqueca. Essas estruturas são consequência dos fortes micro-arcos que ocorrem nos canais de fusão localizada. Tais descargas são responsáveis pela ejeção de uma grande quantidade de óxido fundido para a superfície que se solidifica rapidamente em contato com o eletrólito, criando

estruturas semelhantes a panquecas (HUSSEIN et al., 2010b). O desaparecimento das estruturas nodulares nesse regime sugere que elas se originam apenas de microdescargas finas em poros pequenos. A alta quantidade de trincas na amostra tratada com $t_{on} = 150 \mu s$ sugere a formação de microdescargas mais intensas. Segundo Zou *et al.* (2015) como o tempo de descarga é maior em um ciclo, várias descargas contínuas podem ocorrer em um mesmo local, de modo que a descarga é mais forte e a temperatura e a pressão nos canais de descarga são mais altas, gerando tensões internas na estrutura do revestimento.

Quanto à morfologia transversal, a aderência do revestimento ainda é mantida, porem é possível observar a presença de canais de fusão ao longo dos revestimentos.

Figura 17. Morfologia superficial e transversal das amostras tratadas por PEO durante 12 minutos.



A porosidade, raio médio das panquecas e a distribuição de poros foram obtidos em uma área de $22.500 \mu m^2$, utilizando o software *ImageJ*. Os resultados são apresentados na Figura 18 e 19. Com o aumento do tempo de tratamento e de t_{on} ocorre um aumento na intensidade das descargas e, conseqüentemente, na temperatura média local do plasma, portanto, a quantidade de material que é ejetado pelos canais de fusão localizado é grande o suficiente para preencher todo o canal e os poros presentes na superfície. Assim, a porosidade

tende a diminuir enquanto que o raio das panquecas e a espessura tendem a aumentar com o tempo e com t_{on} . As panquecas variaram em tamanho de 11 a 25 μm . Dehnavi *et al.* (2013) observou que para t_{on} maior (800 μs) e densidade de corrente menor (15 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$) que a utilizada neste trabalho, o raio das panquecas variavam de 15 a 16 μm e a espessura 25 a 30 μm em 30 min de tratamento.

Para todas as condições, a porosidade foi maior que a média encontrada na literatura utilizada pulso de baixa frequência (KHARANAGH; SANI e RAFIZADEH, 2014).

Figura 18. Características topográficas dos revestimentos PEO (a): porosidade e espessura (b) raio médio das panquecas.

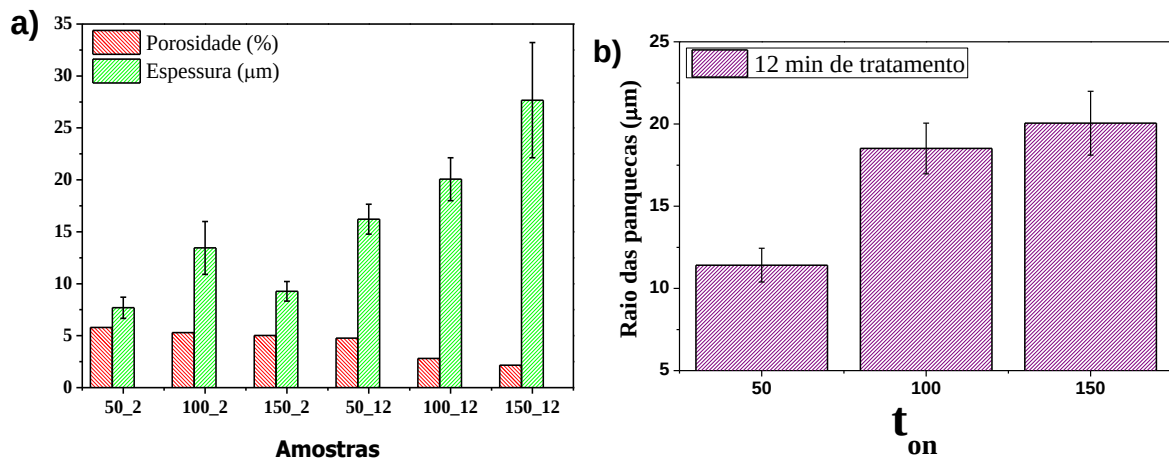
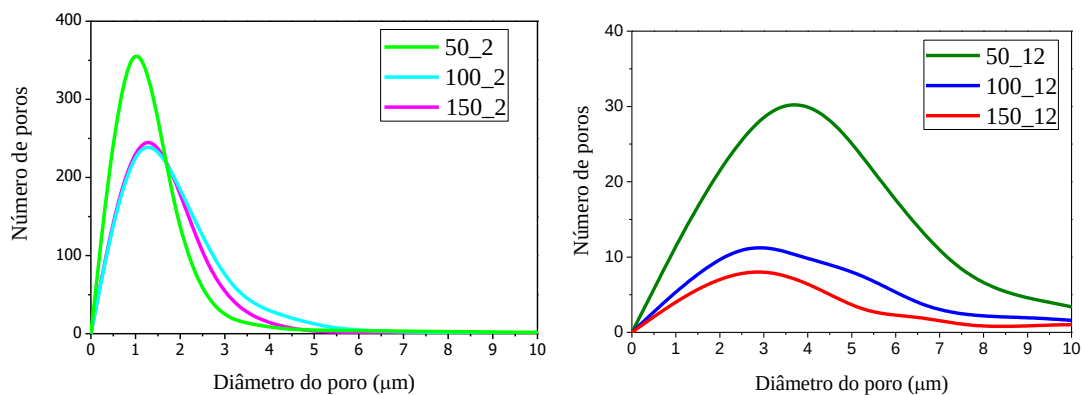


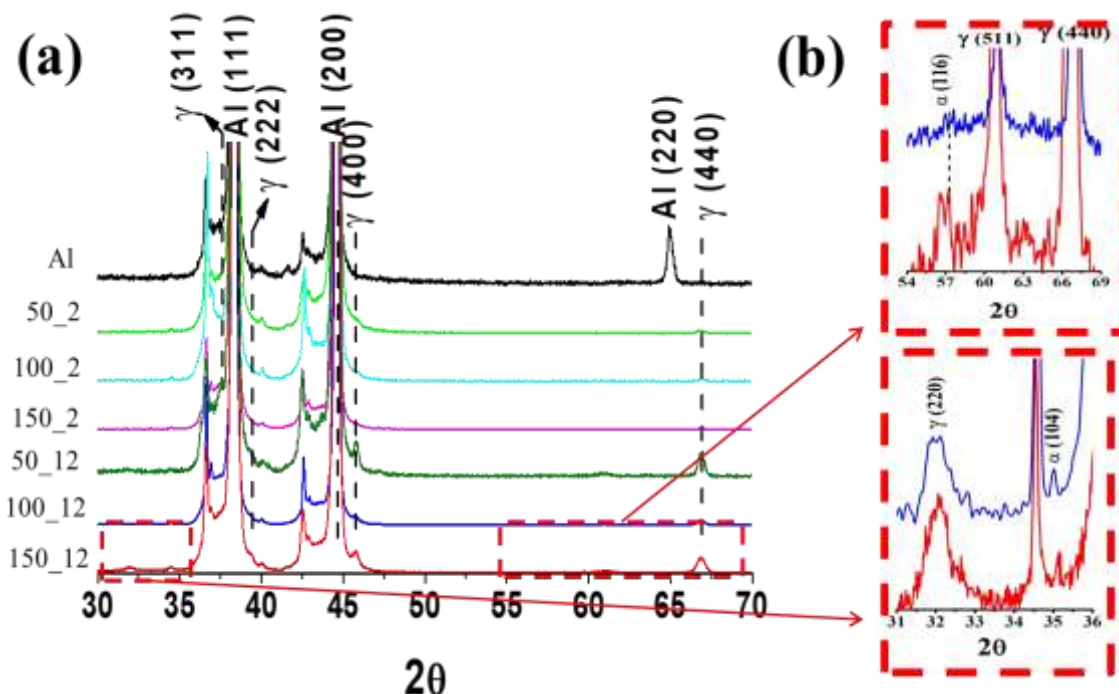
Figura 19. Distribuição de frequência dos poros na superfície dos revestimentos PEO em uma área superficial de $22.500 \mu\text{m}^2$.



5.2.2. Identificação das fases e composição química

Nos difratogramas de raios-x obtidos pela geometria de Bragg-Brentano (Figura 20a), verifica-se a presença de picos muito intensos, referentes à fase Al (carta ICSD 00-004-0787) e de impurezas presentes nos substratos seguidos por outros picos menos intensos de fases γ - Al_2O_3 (carta ICSD 00-002-1420) e α - Al_2O_3 (carta ICSD 00-046-1212) mostrados na região de ampliação na Figura 20b.

Figura 20. (a) Difratoograma de raios-X dos revestimentos PEO usando geometria de Bragg-Brentano; (b) regiões de ampliação do Difratoograma de raios-X para as amostras 100_12 e 150_12.



Nos difratogramas com ângulo de incidência rasante de 1° , que nos dá informações da camada mais superficial (Figura 21), pode-se observar que a fase predominante na superfície é γ - Al_2O_3 (com picos de baixa intensidade de fase de SiO_2 (carta COD 96-900-1581). Nenhum pico de fase alfa é observado.

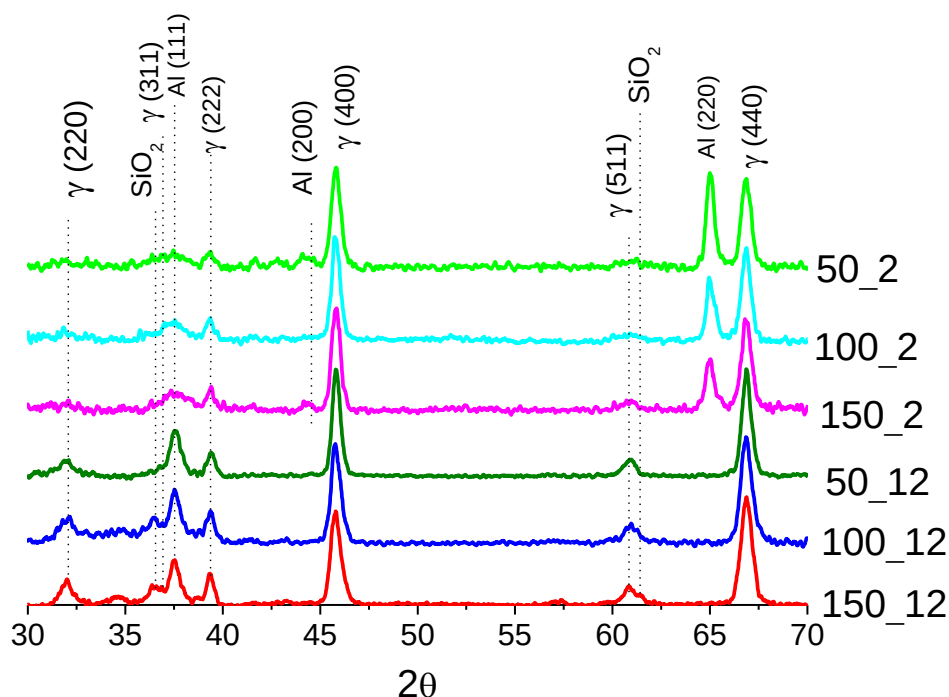
Esse resultado permite supor que a fase α está presente, internamente, somente nas amostras tratadas com maior largura de pulso e tempo de tratamento. Isso pode ser justificado porque as descargas possuem energia suficiente para aquecer a fase γ , precipitada inicialmente, em fase α , formada pelo aquecimento da fase γ entre 800° e 1200° C. A alta energia dessas descargas consegue penetrar através do revestimento gerando canais de fusão por onde parte da alumina fundida é ejetada. A parte que entra em contato com a solução é

rapidamente resfriada favorecendo a formação de fase γ - Al_2O_3 , porém a massa de alumina acumulada nos canais, que não entra em contato com a solução, é transformada em α - Al_2O_3 devido à alta temperatura dentro do canal de descarga.

Nas demais amostras, como a espessura do revestimento é pequena (resistência menor), uma menor tensão é necessária para sustentar as micro-descargas. Nesse caso a potência da mesma é menor produzindo descargas de baixa intensidade e não fornecendo energia suficiente a transformação da fase γ para a fase α (DEHNAVI *et al.*, 2014).

O pulso de alta frequência diminuiu o teor de fase α - Al_2O_3 nos revestimentos em comparação aos revestimentos obtidos por pulso de baixa frequência (DEHNAVI *et al.*, 2014).

Figura 21. Difratoograma de raios-X dos revestimentos PEO usando incidência rasante de 1° .



A presença das fases SiO_2 é reforçada também pela análise por EDS das superfícies oxidadas apresentadas na Figura 22 onde verifica-se que a concentração atômica de Al, O e Si variam com t_{on} e com o tempo de tratamento. O Al na superfície acompanha a mesma tendência observada no plasma, ou seja, sua concentração diminui na medida em que o processo evolui. Enquanto o inverso acontece para a concentração do Si. Observando o mapeamento de EDS na Figura 23, verifica-se que Si não possui uma distribuição homogênea, localizando-se preferencialmente nas bordas dos poros ou nas proximidades de trincas, onde se encontram os canais de fusão localizada.

Como essas regiões são as que apresentam temperaturas mais altas, podemos supor que a formação de SiO_2 ocorreu devido à combinação de átomos de Si e O originados da dissociação de SiO_3^{2-} no núcleo do plasma. Esta hipótese é sustentada pelo espectro OES que mostram picos de Si (288,16 nm) e O I (777,19 nm) (Figura 14).

Figura 22. Variação da concentração atômica de Al, O e Si nos revestimentos PEO para as diferentes condições de tratamentos utilizadas.

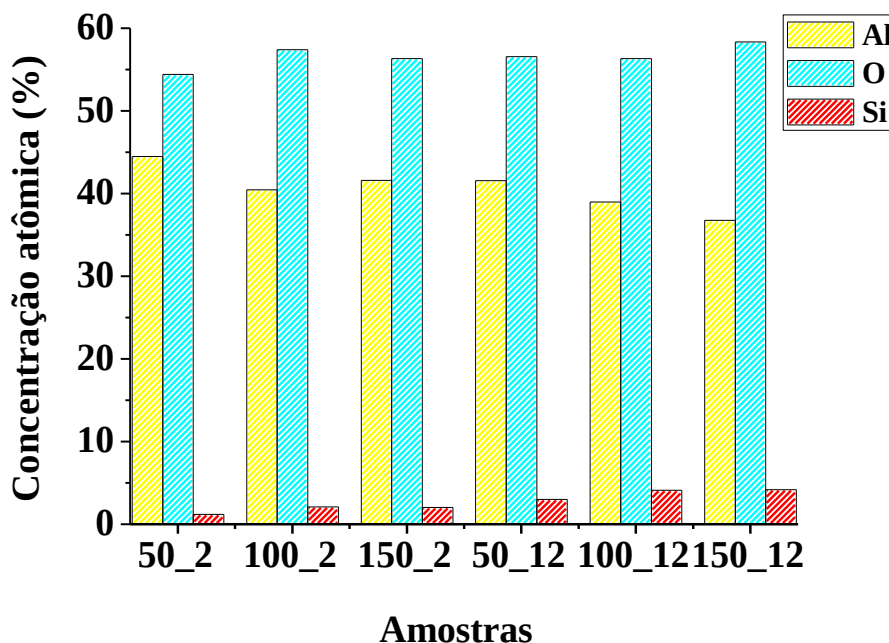
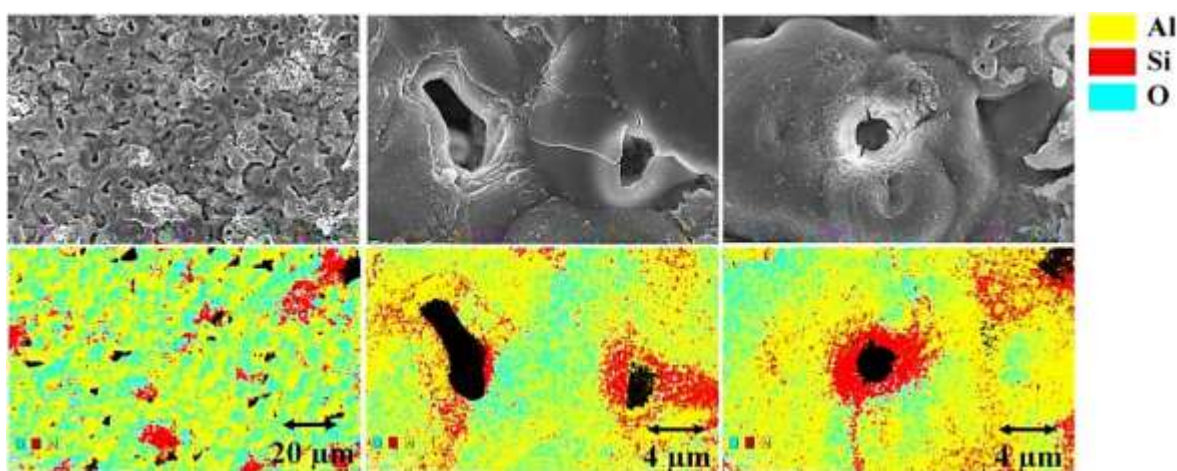


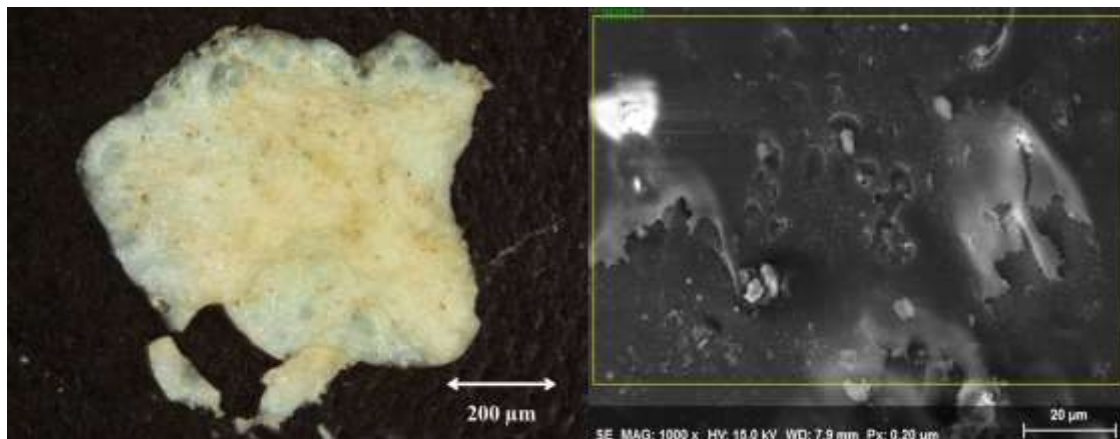
Figura 23. Mapeamento de EDS dos revestimentos PEO.



Nas análises de DRX e EDS não foi verificada a presença de sódio, apesar do mesmo estar presente no plasma com alta intensidade nos espectros de emissão óptica. Essa aparente inconsistência foi resolvida quando analisamos por MEV/EDS pequenas partículas brancas que ficavam sobrenadantes nos eletrólitos para os processos com duração de 12 min.

Verificou-se que essas partículas eram compostas predominantemente de oxigênio (80 at.%) e Na (12 at.%), além de Al e Si em menores quantidades, 4 e 2 at.%, respectivamente. A Figura 24 apresenta um aglomerado dessas partículas medindo 50 μm .

Figura 24. Aglomerado de partículas encontradas na solução após o tratamento PEO.



5.3. Propriedades dos revestimentos PEO

5.3.1. Comportamento térmico

A variação da temperatura do fluido durante a exposição à luz usando o Al-1050 sem tratamento e tratado por PEO em diferentes condições são mostradas na Figura 25.

A absorção de calor pelo fluido foi maior na presença das amostras tratadas por 12 minutos. Os resultados estão em coerência com os obtidos no espectro de reflectância (Figura 26) que comprovam que os revestimentos PEO aumenta a absorbância do alumínio no espectro solar. É observado também um aumento na seletividade óptica do material, que passa a absorver mais na região do UV e refletir mais na região do infravermelho próximo. Apesar das amostras tratadas por 12 minutos apresentarem menor porcentagem de poros na faixa do espectro solar (0,2 a 2,5 μm), a absorbância ainda foi maior devido a maior distribuição dos poros que proporciona um efeito de múltiplas reflexões dos raios no interior dos poros maior.

Figura 25. Variação da temperatura do fluido durante a exposição à luz usando do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO em diferentes condições.

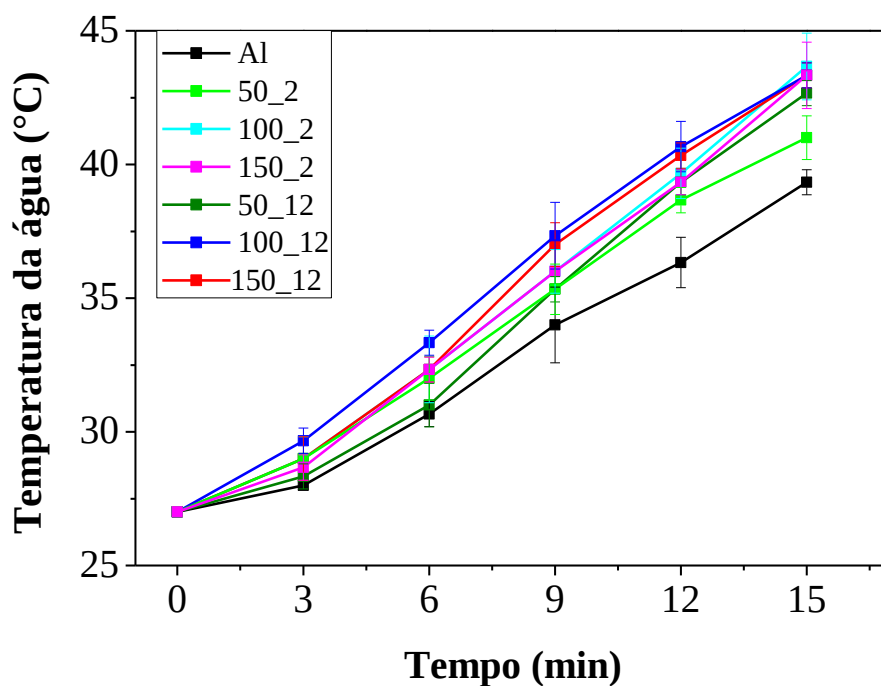
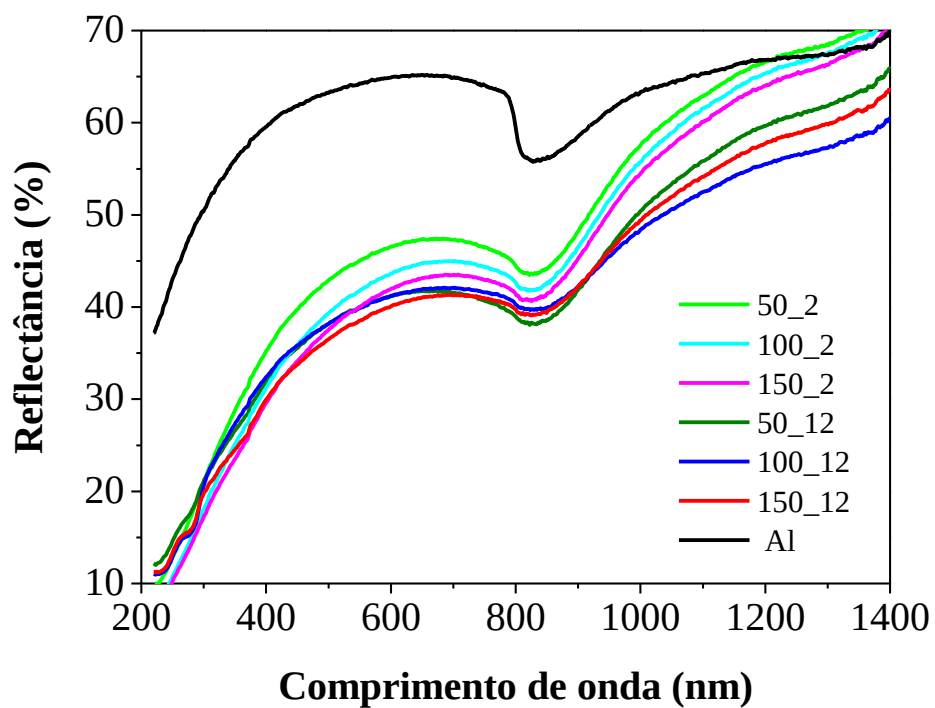
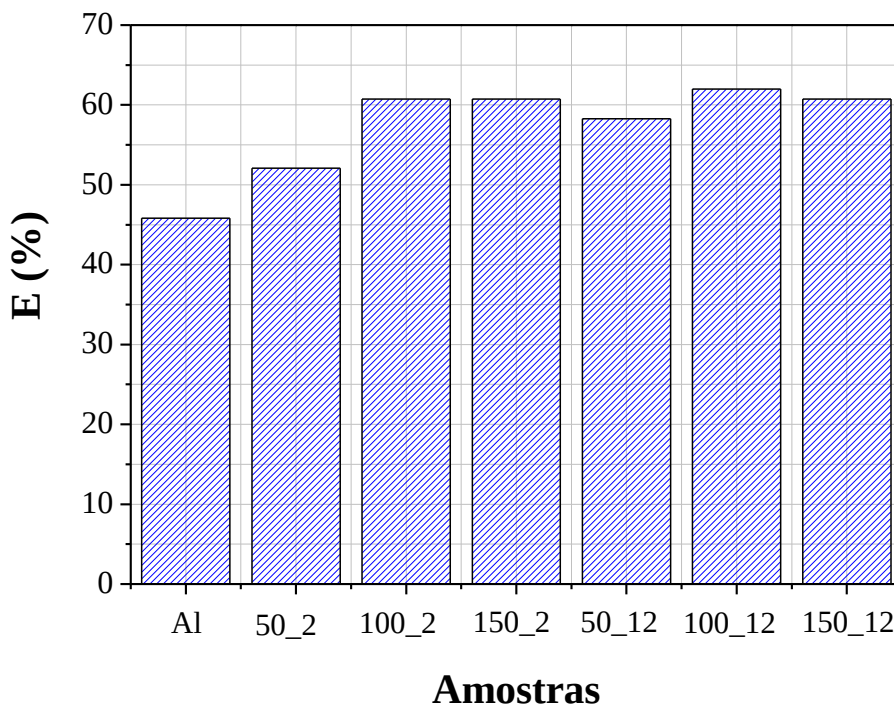


Figura 26. Espectro de reflectância na região UV-Vis-NIR do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO em diferentes condições.



Com relação à eficiência térmica do sistema (Figura 27), foi observado um aumento de até 15% em relação ao Al sem tratamento, obtendo-se uma eficiência máxima foi de ~62%.

Figura 27. Eficiência térmica.



5.3.2. Ensaio eletroquímico de corrosão

5.3.2.1. Polarização Linear potenciodinâmica (PLP)

As curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para os revestimentos PEO em meio NaCl a 3,5% são mostradas na Figura 28. O potencial de corrosão (E_{corr}) e a densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) foram derivados dessas curvas pelo método de extrapolação Tafel (WOLLYNEC, 2003) e estão dispostos na Tabela 2. Com exceção da amostra 150_2, as amostras tratadas apresentaram E_{corr} mais positivo que do alumínio puro. Indicando baixa reatividade com o meio. Em geral, as amostras tratadas com menor t_{on} apresentaram o melhor potencial de corrosão.

A curva de polarização anódica do alumínio puro indica uma rápida dissolução ativa seguida pela formação de um filme de passivação no potencial -0,65 V. Nas curvas de polarização anódica das amostras tratadas, os valores de densidade de corrente são inferiores às do alumínio puro, o que indica baixa cinética de dissolução sem formação de pite na faixa de potencial estudada. Um aumento de t_{on} proporcionou uma diminuição na cinética de dissolução devido à diminuição da porosidade.

Em geral, a cinética de corrosão foi menor que a média encontrada no trabalho de Kharanagh; Sani e Rafizadeh (2014) utilizando pulso de baixa frequência e o principal fator está associado à alta porosidade dos revestimentos obtidos aqui.

Figura 28. Curvas de polarização em meio NaCl 3,5% do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO.

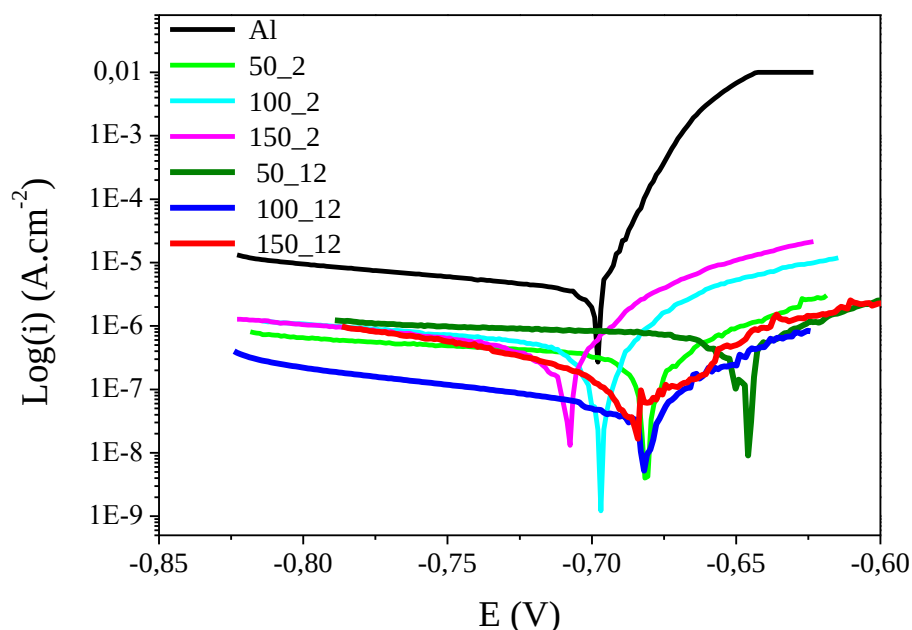


Tabela 2. Potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente (i_{corr}) do Al -1050 sem tratamento e tratado por PEO obtidos pelo método de PLP em meio NaCl 3,5 %.

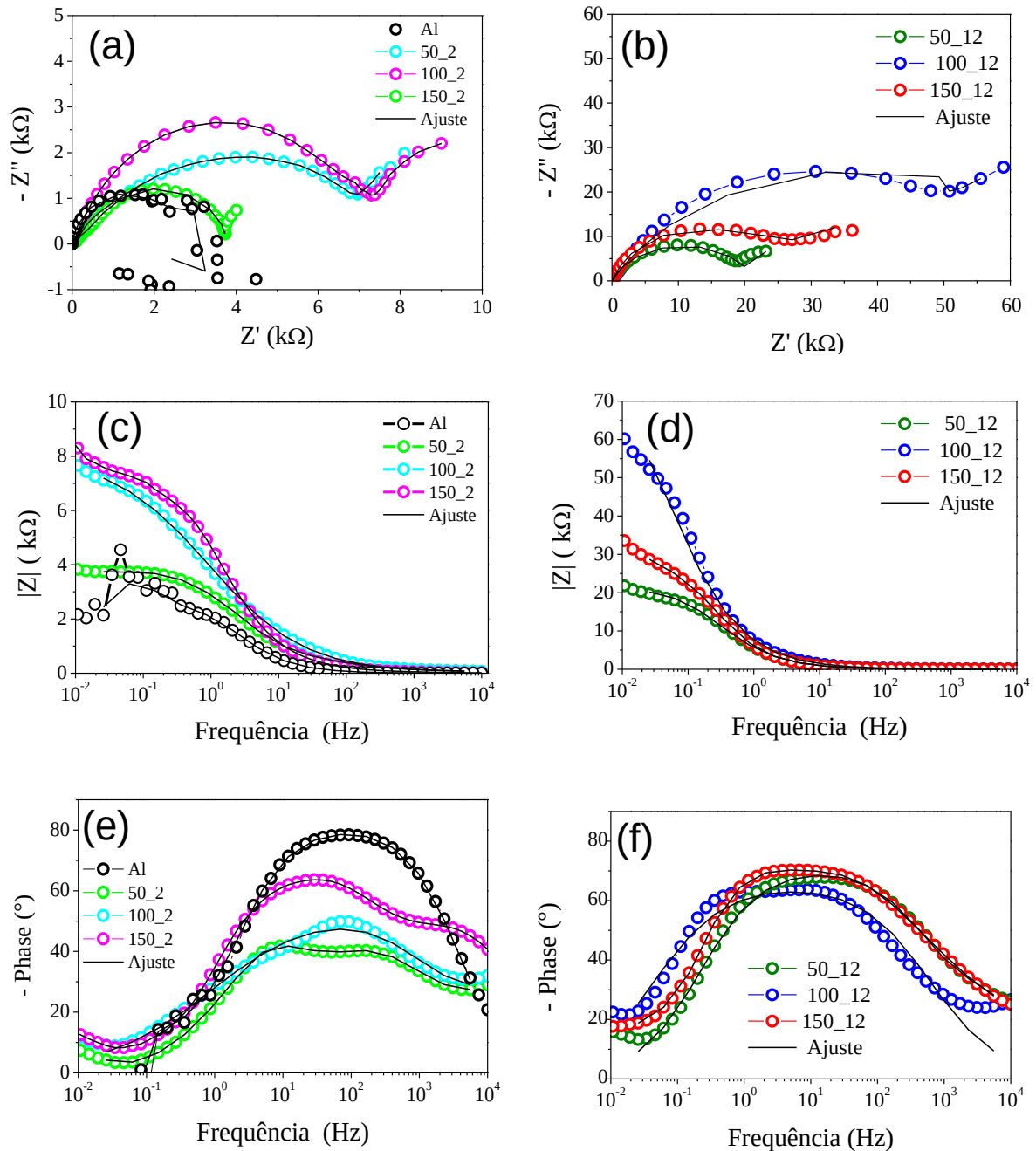
Amostras	E_{corr} (V)	i_{corr} ($A.cm^{-2}$)
Al	-0.699	2.383E-05
50_2	-0.681	5.800 E-07
100_2	-0.696	2.590 E-07
150_2	-0.709	3.148 E-07
50_12	-0.647	4.381 E-07
100_12	-0.682	5.807 E-08
150_12	-0.684	1.412 E-07

Fonte: NOVA v. 1.11

5.3.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica das amostras foram realizadas em meio NaCl a 3,5 % após 168 horas de imersão na solução. Os diagramas de Nyquist e Bode, módulo e fase, são apresentados na Figura 29.

Figura 29. Diagramas de impedância do Al-1050 puro e tratado por PEO em meio 3,5 % de NaCl após 168 h de imersão na solução. (a-b) diagrama de Nyquist; (c-d) Diagrama de Bode módulo; (e-f) Diagrama de Bode fase.



Com objetivo de obter as características eletroquímicas dos revestimentos, as curvas de impedância foram ajustadas a um circuito equivalente baseado no modelo de Randles (RANDLES, 1947) apresentado na Figura 30 utilizando o software Zview v.2. No método de ajuste, o algoritmo de otimização utilizado foi o de Levenberg-Marquardt (NOCEDAL;

WRIGHT, 2006). A qualidade do ajuste para este método é dado pelo valor de x^2 que se manteve em uma faixa de 10^{-2} e 10^{-3} , mostrando um bom ajuste entre os dados experimentais e o circuito equivalente escolhido. As curvas de ajuste também são apresentadas nos diagramas abaixo juntamente com as curvas.

Nos diagramas de Nyquist e Bode fase para o Al-1050 puro (Figura 29a,e), verifica-se a presença de um arco capacitivo e um arco indutivo indicando dois processos de transferência de carga. O arco capacitivo que aparece na região de frequência média ($10^1 - 10^3$ Hz) corresponde ao comportamento dielétrico do filme passivo formado sobre o metal, enquanto o arco indutivo região de frequência mais baixa ($10^{-1} - 10^0$ Hz) corresponde ao processo de corrosão localizada por meio da incorporação de íons cloreto (Cl^-) (VENUGOPAL *et al.*, 2012).

O módulo de impedância (Figura 29c-d) do alumínio puro é muito menor do que as amostras revestidas. Isso pode estar relacionado aos mecanismos de proteção contra a corrosão do alumínio fornecida pela camada de óxido formada naturalmente, que é muito fina e facilmente corroída.

No circuito equivalente (Figura 30a), R_s é a resistência eletrolítica obtida para impedância de frequência muito alta. Seu valor depende da distância entre os eletrodos e da condutividade da solução; R_1 é a resistência do filme de passivação e CPE_1 é o elemento de fase constante correspondente à capacitância da camada formada sobre o filme; R_2 é a resistência de transferência de carga devido ao processo de corrosão localizada com indutância L_1 .

Nos diagramas de Nyquist e Bode das amostras tratadas (Figura 29a-b e 29e-f), verifica-se a presença de dois arcos capacitivos indicando dois processos de transferência de carga. Os arcos que aparecem nas faixas de frequências intermediárias refletem as transferências de cargas ocorrendo em uma camada externa (proveniente dos processos metalúrgicos) enquanto arcos que aparecem na faixa de baixas frequências caracterizam os processos de transporte de carga através da camada interna densa (proveniente de reações eletroquímicas) (HUSSEIN *et al.*, 2011). A formação do segundo arco para as amostras tratadas com 12 minutos não é confirmada pelo diagrama de fase (Figura 29f). No entanto, o elemento de fase constante (representada graficamente pela largura do arco) se mantém por uma faixa de frequência maior, indicando alta resistência.

Devida a alta resistência dos revestimentos obtidos, não foram observadas nenhum processo de corrosão localizadas durante as 168 h de imersão em NaCl.

O modelo de circuito equivalente para as amostras tratadas por 2 minutos é representado pela Figura 30b onde, R_1 é a resistência correspondente à camada externa porosa com elemento de fase constante CPE_1 , R_2 representa a resistência da camada interna densa com elemento de fase constante CPE_2 . O modelo de circuito equivalente para as amostras tratadas por 12 minutos é representado pela Figura 30c onde, R_2 representa a resistência da camada de óxido formada.

Figura 30. Circuito elétrico equivalente (a) Al-1050; (b) Revestimentos PEO tratado por 2 min; (c) Revestimento PEO tratado por 12 minutos.

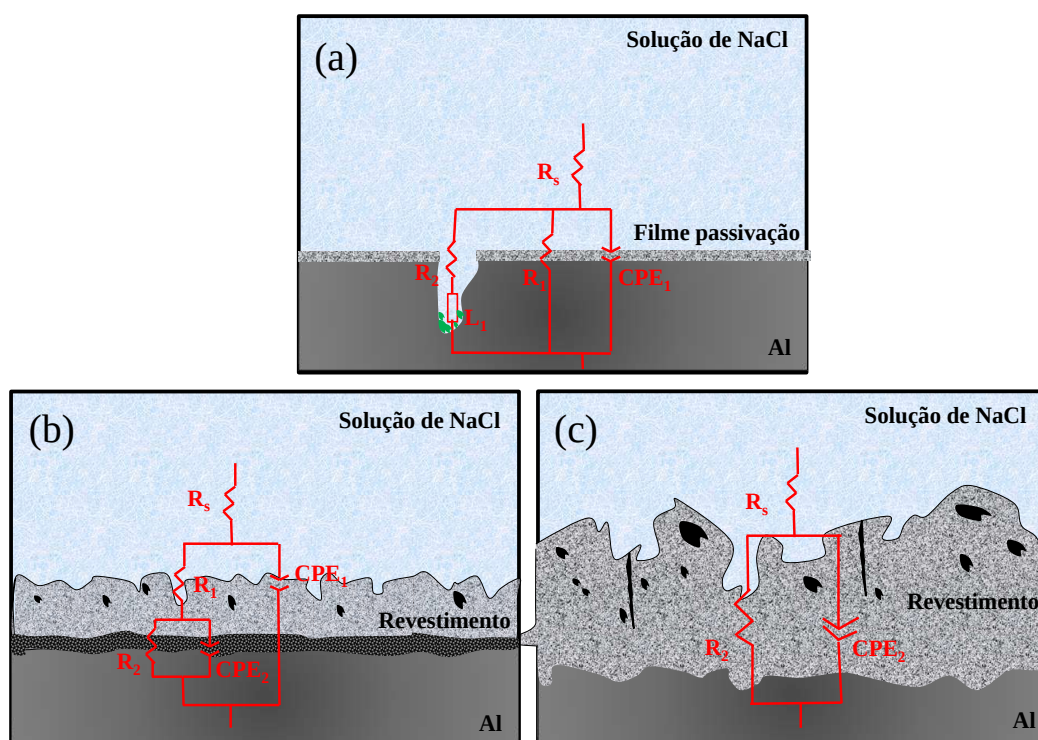


Tabela 3. Dados obtidos pelo ajuste do circuito equivalente dos revestimentos PEO em meio NaCl 3,5 % após 168 horas de imersão.

Amostras	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{1-Q} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{2-Q} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	n	R_2 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	L_1 (H)
Al	8,350	4,4949E-5	0,89739	2,843	-	-	1,376	34975
50_2	15,64	4,1642E-5	0,61968	0,191	1,1363E-5	0,94166	2,752	-
100_2	14,87	4,5486E-5	0,47614	0,128	1,4891E-5	0,70001	8,062	-
150_2	18,950	5,9406E-6	0,87656	0,070	2,7151E-5	0,75497	7,578	-
50_12	25,06	-	-	-	3,8666E-5	0,77939	22,225	-
100_12	19,66	-	-	-	3,2421E-5	0,73886	76,817	-
150_12	19,26	-	-	-	3,7538E-5	0,79283	33,606	-

Fonte: Zview v.2

De acordo com os dados da Tabela 3, a magnitude de R_2 é maior que R_1 para todas as amostras tratadas por 2 minutos. Valores superiores de R_2 comparados aos de R_1 sugerem que a proteção à corrosão é fornecida predominantemente pela camada interna. Esse resultado pode estar relacionado à baixa porosidade dessa camada e a alta aderência do revestimento ao substrato como visto anteriormente nas micrografias. A maior espessura dos óxidos obtidos com 12 minutos de tratamento resultou na maior resistência total (~ 10 vezes maior que em 2 minutos).

O aumento da largura do pulso (t_{on}) aumenta a resistência à corrosão devido ao aumento da espessura e a diminuição dos poros. Além disso, alguns autores reportaram que a presença da fase alfa alumina também pode influenciar, já que ela apresenta maior estabilidade química (CHRASK *et al.*, 1997). Porém, como visto anteriormente, valores muito elevados t_{on} e de tempo de tratamento (150_12) causaram a formação de muitas microfissuras no revestimento que facilitam a penetração de íons Cl^{-2} ou OH^{-} diminuindo sua resistência.

6. CONCLUSÕES

- A diminuição da largura de pulso proporcionou a formação de microdescargas menos intensas e bem distribuídas em ambos os estágios II e III, o que foi associado à diminuição do efeito de borda.
- A mudança do pulso não interferiu na variação das espécies químicas presentes no plasma.
- O tamanho médio dos poros aumenta, a porosidade e a espessura diminuem quando a largura de pulso diminui, principalmente, no regime de micro-arcos.
- Com o aumento do pulso t_{on} , o revestimento foi predominantemente composto de fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Porém, a alta energia de descarga e maior absorção de calor pelo revestimento obtido com alto t_{on} , proporcionou a formação de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, internamente, e fase SiO_2 nas bordas dos poros ou na proximidade de trincas.
- Os revestimentos PEO conseguiram aumentar a absorbância do alumínio no espectro solar, o que levou a uma eficiência térmica de até 62% em um sistema de aquecimento de água.
- Os ensaios eletroquímicos de corrosão por PLP e EIE mostraram que o aumento da largura de pulso proporcionou uma diminuição na cinética de corrosão e um aumento na resistência à corrosão em meio NaCl 3,5%.

Em suma, os pulsos de 100 e 150 μs forneceram as melhores condições para obtenção de superfícies de armadilha óptica com boa resistência à corrosão em virtude das suas morfologias e composição química.

REFERÊNCIAS

- AL, M. M. S.; MA, K.; CHIEN, H. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy. **Infrared Physics & Technology & Technology**, v. 60, p. 323–334, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.infrared.2013.06.006>>
- ANDEMESKEL, A.; SURIWONG, T.; WAMAE, W. Effects of The Aluminum Fin Thickness with and a Solar Paint on the Thermal Performance of Evacuated Tube Collector Assessing the feasibility of using the heat demand-outdoor temperature function district heat Wamae demand forecast Ferrão Lacarrière. **Energy Procedia**, v. 138, p. 429–434, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.193>>
- ARMSTRONG, R. D.; BRAHAM, V. J. The corrosion of aluminium in contact with metal working fluids. **Corrosion Science**, [s. l.], v. 37, n. 9, p. 1489–1496, 1995.
- BOGAERTS, W. F. Materials for photothermal solar energy conversion. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 18, p. 2847–2875, 1983.
- CABALLERO, F. et al. Influence of pulse frequency on the morphology , structure and optical properties of ZnO films prepared by pulsed electrodeposition In fl uence of pulse frequency on the morphology , structure and optical properties of ZnO fi lms prepared by pulsed electr. **Materials research Express**, , v. 6, 2019.
- CHANDRASEKAR, M. S.; PUSHPAVANAM, Malathy. Pulse and pulse reverse plating — Conceptual , advantages and applications. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3313–3322, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.054>>
- CHENG, Y. et al. The effects of anion deposition and negative pulse on the behaviours of plasma electrolytic oxidation (PEO)—A systematic study of the PEO of a Zirlo alloy in aluminate electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 225, p. 47–68, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.115>>
- CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C.. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International materials reviews**, v. 64, n. 3, p. 127–162, 2019.
- DARBAND, G. B. et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys :

Mechanism , properties and applications. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 5, n. 1, p. 74–132, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jma.2017.02.004>>

DEHNAVI, V. et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 226, p. 100–107, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.041>>

DEHNAVI, V. et al. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 106–114, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.010>>

DEHNAVI, V. et al. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy - The effect of the PEO process stage. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 161, p. 49–58, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.058>>

EGORKIN, V. S. et al. Effect of polarizing signal duty cycle on the composition, morphology, and protective properties of PEO coatings on AMg3 aluminum alloy. **Inorganic Materials**, [s. l.], v. 52, n. 4, p. 405–411, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1134/S002016851604004X>>

FARHADI, S. S. et al. Wettability and Corrosion Behavior of Chemically Modified Plasma Electrolytic Oxidation Nanocomposite Coating. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 26, n. 10, p. 4800–4809, 2017.

GIANELLI, B. F. **Avaliação de ciclo de vida comparativa dos processos de anodização e oxidação eletrolítica com plasma de liga de alumínio**. 2014. Tese (Doutorado em ciências e tecnologia de materiais) UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JULIO DE MESQUITA FILHO”, 2014. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/110888>>

GNEDENKOV, S. V et al. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 307, p. 1241–1248, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.074>>

GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering-An overview. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 21 SPEC. ISS., p. 8746–8760, 2007.

HUSSEIN, R. O. et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 10, 2010. a.

HUSSEIN, R. O. et al. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process. **Surface and Coatings Technology**, v. 43, n. 22, p. 18–25, 2010. b. Disponível em: <<http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.3429583>>

HUSSEIN, R. O. et al. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 7, p. 1990–1997, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.060>>

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. A spectroscopic and microstructural study of oxide coatings produced on a Ti-6Al-4V alloy by plasma electrolytic oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 1, p. 484–492, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.020>>

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasma electrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta**, v. 112, p. 111–119, 2013. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.137>>

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. The application of plasma electrolytic oxidation (PEO) to the production of corrosion resistant coatings on magnesium alloys: a review. **Corrosion and Materials**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 55–65, 2013. b.

HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 28, n. 4, p. 766–773, 2010. Disponível em: <<http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.3429583>>

HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. The influence of pulse timing and current mode on the microstructure and corrosion behaviour of a plasma electrolytic oxidation (PEO) coated AM60B magnesium alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 541, p. 41–48, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.07.003>>

HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys *Surface & Coatings Technology* The effect of processing parameters and substrate composition on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloys. **Surface & Coatings Technology**, [s. l.], v. 237, n. December, p. 357–368, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.021>>

JIANG, B. L.; WANG, Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. In: **Surface engineering of light alloys.**: Publishing, Woodhead, 2010. p. 110–154.

JOVOVIĆ, J. et al. Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 113, n. 15, p. 1928–1937, 2012.

KHAN, R. H. U. et al. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1679–1688, 2010.

KIKUCHI, Tatsuya et al. Porous Aluminum Oxide Formed by Anodizing in Various Electrolyte Species. **Current Nanoscience**, v. 11, n. V, p. 560–571, 2015.

LEE, W.; PARK, S. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7487–7556, 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500002z>>

LIU, C. et al. An investigation of the coating / substrate interface of plasma electrolytic oxidation coated aluminum. **Surface & Coatings Technology**, v. 280, p. 86–91, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.050>>

LIU, R. et al. Discharge behaviors during plasma electrolytic oxidation on aluminum alloy. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 148, n. 1–2, p. 284–292, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.045>>

LIU, X.; et al. Evolution of the Three-Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy. **Coatings**, v. 8, 2018.

LU, Xi. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1165–1182, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.055>>

LU, X. et al. Influence of SiO₂ Particles on the Corrosion and Wear Resistance of Plasma Electrolytic oxidation-coated AM50 Mg Alloy. **Coating**, v. 306, n. 8, p. 2–11, 2018.

MALAYOGLU, U. et al. An investigation into the mechanical and tribological properties of plasma electrolytic oxidation and hard-anodized coatings on 6082 aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 24, p. 7451–7460, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.06.032>>

MARRO, J. B. et al. The influence of pulse plating frequency and duty cycle on the microstructure and stress state of electroplated copper films. **Thin Solid Films**, v. 621, p. 91–97, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.11.047>>

NECHAEV, G. G.; POPOVA, S. S. Dynamic Model of Single Discharge during Microarc Oxidation. [s. l.], v. 49, n. 4, p. 467–472, 2015.

NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. **Numerical optimization**: Springer Science & Business Media, 2006.

PILLAI, A. M.; SHARMA, A. R. A. K. Influence of process parameters on growth behaviour and properties of coatings obtained by plasma electrolytic oxidation (PEO) on AA. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 48, p. 543–557, 2018.

POLÁČIK, Ján; POSPÍŠIL, J. Some Aspects of PDC Electrolysis. **Technological Engineering**, v. 13, n. 1, p. 2–3, 2016.

RANGLES, J. E. B. KINETICS OF RAPID ELECTRODE REACTIONS. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, p. 11–19, 1947. Disponível em: <[10.1039/DF9470100011](https://doi.org/10.1039/DF9470100011)>

ROGOV, Aleksey B.; YEROKHIN, Aleksey; MATTHEWS, Allan. The Role of Cathodic Current in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum: Phenomenological Concepts of the “ Soft Sparking ” Mode. **Langmuir**, v. 33, p. 11059–11069, 2017.

SATO, E.; SATO, M.; UCHIYAMA, I. Pitting Corrosion of Aluminum in Sodium Chloride and Analyses of Surface Films. **Technical paper**, v. 24, p. 223–229, 1975.

SHIMIZU, N. et al. A novel method of hydrogen generation by water electrolysis using an ultra-short-pulse power supply. p. 419–423, 2006.

SRIVASTAVA, C. et al. Effect of pH on anomalous co-deposition and current efficiency during electrodeposition of Ni-Zn-P alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 313, p. 8–16, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.043>>

STOJADINOVIC, S. et al. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate. **Corrosion Science**, v. 52, n. 10, p. 3258–3265, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.042>>

THOMPSON, G. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1–2, p. 192–201, 1997.

TIAN, Jun et al. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 154, n. 1, p. 1–7, 2002.

TOSCANO, T. D. et al. Obtaining an Optical Trap Type Surface by Plasma Electrolytic Oxidation. **Materials Research**, p. 2–6, 2018.

VENUGOPAL, A. et al. Effect of micro arc oxidation treatment on localized corrosion behaviour of AA7075 aluminum alloy in 3.5 NaCl solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 22, n. 3, p. 700–710, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61234-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61234-X)>

WANG, L. et al. Optical emission spectroscopy studies of discharge mechanism and plasma characteristics during plasma electrolytic oxidation of magnesium in different electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1651–1658, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.022>>

WOLLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo.

YANG, Z. et al. The correlation between the $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ concentrations and the characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings. **Ceramics International journal**, v. 45, n. 15, p. 19388–19394, 2019.

YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2–3, p. 73–93, 1999.

YEROKHIN, A. L. et al. Discharge characterization in plasma. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 36, p. 2110–2120, 2003.

ZOU, B. et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 5, p. 1500–1505, 2015. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63751-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63751-7)>