



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

MATHEUS DE MEDEIROS TAVARES

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO
COMERCIAL

MOSSORÓ - RN
FEVEREIRO - 2018

MATHEUS DE MEDEIROS TAVARES

**OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO
COMERCIAL**

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 Júnior

Co-orientador: Prof. Dr. José Alzamir Pereira da Costa

**MOSSORÓ - RN
FEVEREIRO - 2018**

MATHEUS DE MEDEIROS TAVARES

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO
COMERCIAL

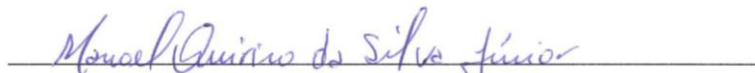
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

APROVADO EM 19/02/2018

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
Orientador



Prof. Dr. Manoel Quirino da Silva Júnior
Membro Interno



Profª. Dra. Ruthilene Catarina Lima da Silva
Membro Externo

© 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.

T231o Tavares, Matheus de Medeiros.
OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM
SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO COMERCIAL / Matheus de
Medeiros Tavares. - 2018.
82 f. : il.

Orientador: Clodomiro Alves Júnior.
Coorientador: José Alzamir Pereira da Costa.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2018.

1. alumínio. 2. óxido de alumínio. 3.
revestimento. 4. PEO. 5. desgaste. I. Alves
Júnior, Clodomiro, orient. II. Alzamir Pereira da
Costa, José, co-orient. III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

Dedico esse trabalho à minha esposa, Adyelle, aos meus pais Carlos e Lúcia Helena e à minha irmã Carol. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu Deus Todo Poderoso, por me abençoar de todas as maneiras possíveis, por me dar forças, saúde, felicidade e por me livrar de todo o mal. Sem Ele na minha vida, nada disso seria possível.

A minha esposa e melhor amiga, Adyelle, por toda a paciência, conselhos e amor. Obrigado por, mesmo quando distante, se fazer presente em todos os momentos dessa caminhada. Obrigado por conversar comigo, por escutar meus desabafos nas dificuldades, por me ajudar a transpor os obstáculos e por me dar forças pra continuar a minha luta. Obrigado por ser essa pessoa tão maravilhosa. Eu te amo muito.

Aos meus pais, Carlos e Lúcia Helena, não há palavras que possam expressar toda a minha a gratidão, todo respeito e todo o amor que sinto por vocês. Vocês são a minha inspiração, meus exemplos de bondade, de dedicação, esforço, educação, exemplos de cidadãos honestos, pessoas de corações maravilhosos, que trabalham para a família e que lutam pela felicidade dos filhos. Obrigado por todo o amor, carinho, cuidados e por todos os sacrifícios que tiveram que fazer só para que eu pudesse alcançar os meus objetivos e me verem feliz. Obrigado Pai, obrigado Mãe, vocês são tudo na minha vida, eu amo muito vocês.

A minha irmã Carol, por me fazer sorrir com as suas brincadeiras, você é muito especial pra mim minha irmã, obrigado por sempre acreditar em mim e sempre me defender, eu te amo.

Aos meus avós maternos e paternos e aos meus padrinhos, vocês que me criaram, me mimaram, me educaram com todo o amor que um filho merece ter dos pais, pois é assim que considero vocês na minha vida, como verdadeiros pais e mães. Obrigado por tudo!

Ao meu Professor e Orientador Dr. Clodomiro Alves Júnior, pela sua orientação, apoio, confiança e por todo o conhecimento transmitido, proporcionando a realização desse trabalho. E a todos os meus Professores e Mestres por todos os ensinamentos, contribuindo para minha formação profissional.

A todos os meus amigos que me deram força ou que caminharam ao meu lado durante essa trajetória. Em especial aos Privilegiados, pela companhia, apoio, risadas e por serem amigos de todas as horas.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente contribuíram para que eu alcançasse esse objetivo. Que Deus abençoe a todos vocês!

“Nada se obtém sem esforço; tudo se pode
conseguir com ele”

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM SUPERFÍCIES DE ALUMÍNIO COMERCIAL

Objetivando um aumento da dureza e da resistência ao desgaste em superfícies de alumínio comercial puro, revestimentos de óxido de alumínio foram produzidos, através de Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO). Para tanto, utilizou-se uma fonte de corrente pulsada, onde foram realizados tratamentos com ciclos de trabalho de 30% e 50%, variando-se a densidade de corrente (9, 12 e 15 A/dm²) e o tempo de tratamento (2, 6 e 12 minutos), em cada ciclo. Para a caracterização das micro-descargas dos processos foram realizados estudos voltagem-tempo. Além disso, foram realizados ensaios de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de nanodureza, riscamento e caloteste, para caracterizar os revestimentos. Os resultados indicaram que o tratamento foi eficiente na formação de um revestimento uniforme e consistente de óxido de alumínio, com γ -Al₂O₃ como fase majoritária. Foi observado que a porosidade e o tamanho médio dos poros tendem a aumentar quando se aumenta o ciclo de trabalho e a densidade de corrente. Além disso, os revestimentos mais espessos foram observados nas amostras tratadas por períodos mais longos. Foram verificados aumentos da nanodureza superficial em todas as amostras tratadas por PEO, independente dos parâmetros de tratamento. As superfícies revestidas por óxido de alumínio apresentaram alta resistência ao risco, principalmente as superfícies mais espessas. O tratamento foi eficaz em melhorar a resistência ao desgaste em até 48%. Concluiu-se que as melhores propriedades mecânicas e tribológicas estão diretamente relacionadas às morfologias das superfícies menos porosas, com menor tamanho de poro e maior espessura de camada de óxido.

Palavras-chave: alumínio, óxido de alumínio, revestimento, PEO, desgaste.

ABSTRACT

PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION ON COMMERCIAL ALUMINUM SURFACES

Aiming at increasing hardness and wear resistance on pure commercial aluminum surfaces, aluminum oxide coatings were produced by Electrolytic Plasma Oxidation (PEO). For this, a pulsed current was used, where treatments with 30% and 50% duty cycles were performed, varying the current density (9, 12 and 15 A/dm²) and the treatment time (2, 6 and 12 minutes) in each cycle. Voltage-time studies were carried out to characterize the process micro-discharges. In addition, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), nanohardness, scratching test and calotest were performed to characterize the coatings. The results indicated that the treatment was efficient to produce a uniform and consistent coating of aluminum oxide with γ -Al₂O₃ as the major phase. It has been observed that porosity and average pore size tend to increase when the duty cycle and current density increase. In addition, the thicker coatings were observed in the treated samples for longer periods. Increases in surface nanohardness were observed in all samples treated by PEO, regardless of the treatment parameters. Surfaces coated with aluminum oxide showed high resistance to scratching, especially thicker surfaces. The treatment was effective in improving the wear resistance by up to 48%. It was concluded that the best mechanical and tribological properties are directly related to the morphologies of the less porous surfaces, with smaller pore size and greater layer thickness of oxide.

Keywords: aluminum, aluminum oxide, coating, PEO, wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um revestimento protetor de óxido de alumínio.....	19
Figura 2 – Estruturas do óxido de alumínio nas fases alfa (α) e gama (γ).....	20
Figura 3 – Ação das micro-descargas na superfície de um metal durante o tratamento superficial por PEO.....	21
Figura 4 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras por PEO com fonte pulsada.....	22
Figura 5 – Seção transversal de um revestimento por PEO em uma liga de alumínio.....	23
Figura 6– Superfície produzida por oxidação por plasma eletrolítico.....	24
Figura 7 – Evolução das micro-descargas ao longo das etapas do mecanismo de revestimento por PEO.....	27
Figura 8 – Descarga em poros.....	28
Figura 9 – Ruptura dielétrica do revestimento.....	29
Figura 10 – Contato do eletrólito com a descarga luminescente.....	29
Figura 11 – Esquema das descargas características do tratamento PEO em uma superfície de alumínio.....	30
Figura 12 – Parâmetros de processo da oxidação por plasma eletrolítico.....	31
Figura 13 – Indentador do tipo Berkovick e sua respectiva indentação característica.....	38
Figura 14 – Curva de carga-profundidade de indentação de um material elastoplástico.....	38
Figura 15 – Ensaio de riscamento.....	39
Figura 16 – Esquema de funcionamento do ensaio de Caloteste.....	40
Figura 17 – Amostra embutida.....	42
Figura 18 – Esquema ilustrativo do sistema e o aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras por PEO.	43
Figura 19 – Medição da porosidade através da análise de imagem utilizando o software ImageJ: em a) a morfologia da superfície e em b) a análise de imagem por contraste.....	45
Figura 20 – Equipamento de ensaio de nanodureza.....	46
Figura 21 - Variação da tensão entre eletrodos durante o tratamento para diferentes parâmetros aplicados ao processo de PEO.....	47
Figura 22 – Tempo de início das micro-descargas.....	48
Figura 23 – Evolução das micro-descargas ao longo do tempo de PEO.....	49
Figura 24 – Difractogramas de raios-X (com ângulo de incidência rasante de 7.0 graus) dos revestimentos cerâmicos formados por PEO.....	51

Figura 25 – Difractogramas de raios-X (com ângulo de incidência rasante de 0.5 graus) das superfícies de óxido de alumínio formadas por PEO.....	52
Figura 26 – Características morfológicas da seção transversal (8000x) e da superfície (1000x) dos tratamentos por PEO, representadas pelas amostras (a) sem tratamento, b) 30(9A)2, c) 30(12A)12, d) 30(15A)6, e) 50(12A)2, f) 50(15A)12.....	53
Figura 27 – Espessura da camada das amostras tratadas por PEO.....	54
Figura 28 – Tamanho médio de poro das amostras tratadas por PEO.....	55
Figura 29 – Porosidade superficial das amostras tratadas por PEO.....	56
Figura 30 – Resultados da nanoindentação nas superfícies de alumínio tratadas por PEO.....	57
Figura 31 – Curvas de carga-profundidade de penetração para nanoindentações nas amostras com ciclos de trabalho de (a) 30% e (b) 50%.....	59
Figura 32 – Curvas Profundidade do risco x Distância percorrida.....	60
Figura 33 – Micrografias do ensaio de riscamento realizado nas amostras (a) ST (b) 50(12A)2 (c) 50(12A)6 e (d) 5(12A)12, com aumento de 1000x.....	61
Figura 34– Comparação dos valores de coeficiente de desgaste (K).....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas da alumina 99,5%.....	18
Tabela 2 – Codificação das amostras e seus parâmetros de tratamento.....	44

Sumário

1 – INTRODUÇÃO	15
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 – ÓXIDO DE ALUMÍNIO	18
2.2 – OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO.....	20
2.3 – REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR PEO	22
2.4 – MECANISMO DE CRESCIMENTO DO FILME	26
2.5 – FORMAÇÃO E COMPORTAMENTO DOS MICRO-ARCOS.....	27
2.6 – PARÂMETROS DO PEO	31
2.6.1 – <i>Tempo de tratamento</i>	32
2.6.2 – <i>Composição do eletrólito</i>	32
2.6.3 – <i>Tipo de substrato</i>	32
2.3.4 – <i>Parâmetros elétricos</i>	33
2.3.4.1 – <i>Tensão</i>	33
2.3.4.2 – <i>Densidade de corrente</i>	33
2.3.4.3 – <i>Tipo de Corrente</i>	34
2.3.4.4 – <i>Ciclo de trabalho</i>	35
2.7 – REAÇÕES QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS	35
2.8 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA	37
2.8.1 – <i>Ensaio de nanodureza</i>	37
2.8.2 – <i>Ensaio de riscamento</i>	39
2.8.3 – <i>Ensaio de desgaste por Caloteste</i>	40
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	42
3.2 – TRATAMENTOS POR PEO	42
3.3 – CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	44

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1 – RESPOSTA TENSÃO-CORRENTE	47
4.2 – COMPORTAMENTO DAS MICRO-DESCARGAS.....	48
4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	50
4.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	52
4.5 – ENSAIOS DE NANODUREZA	57
4.6 – ENSAIO DE RISCAMENTO	60
4.7 – DESGASTE SUPERFICIAL	62
5 – CONCLUSÕES	64
6 – REFERÊNCIAS	66
7 – APÊNDICE	72

1 – INTRODUÇÃO

O alumínio é um dos materiais metálicos mais utilizados na indústria. Suas principais características são a baixa massa específica (um terço da densidade do aço), boa condutividade elétrica e térmica, maleabilidade e ductilidade. Quando em forma de liga com outros elementos, o alumínio mantém a sua leveza e pode garantir propriedades excepcionais como boa dureza, resistência a corrosão, resistência mecânica, entre outras. A gama de aplicações do alumínio se estende nas indústrias de utensílios para o lar, automotiva, da construção civil, naval, aeroespacial etc. Portanto, é um material bastante versátil que pode ser utilizado nas mais diversas condições. (CHEN, 1984; YEROKHIN et al. 2003; DEHNAVI, 2014).

Em sua forma comercial, esse material apresenta uma pureza elevada, em torno de 99%. Nesse estado, o alumínio apresenta excelente maleabilidade e trabalhabilidade, sendo facilmente usinado ou fundido para confecção de produtos diversos. No entanto, é característico dessa composição possuir uma dureza relativamente baixa, o que diante de contato superficial sob movimento relativo com outros materiais mais duros, pode ser facilmente danificado por riscos e ações de desgaste.

Uma solução viável para esse problema é o revestimento superficial desse material por um filme óxido cerâmico. No caso específico do alumínio, pode-se revesti-lo com o seu próprio óxido, a alumina. Esse óxido apresenta o maior custo-benefício entre a família das cerâmicas de engenharia. Apresenta alta dureza, resistência ao desgaste, resistência a ação de ácidos e bases a elevadas temperaturas e excelentes propriedades dielétricas. Isso se deve as fortes ligações interatômicas em sua estrutura, dando a esse material essas características desejáveis. Sendo assim, o óxido de alumínio torna-se um ótimo revestimento superficial para o alumínio (YEROKHIN et al. 1999; ANTÔNIO, 2011; DEHNAVI et al., 2014)..

A oxidação por plasma eletrolítico surge como uma alternativa para a confecção desse revestimento óxido na superfície do alumínio. Essa técnica é uma combinação da eletrólise convencional com plasmas atmosféricos, utilizando descargas elétricas de alta tensão. Com isso, é possível criar filmes óxidos nas superfícies de metais leves e bons condutores elétricos, possibilitando um aumento na dureza superficial, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e resistência térmica do material (CURRAN e CLYNE, 2005; WALSH et al., 2009).

Os mecanismos de formação dos revestimentos por plasma eletrolítico ainda possuem muitos questionamentos que intrigam a comunidade científica, principalmente os que envolvem a formação das micro-descargas. Alguns trabalhos importantes sobre o assunto já

foram publicados e são bem aceitos pelos estudiosos dessa área. Yerokhin e colaboradores (1999) detalharam os fundamentos físicos e químicos do plasma eletrolítico. Utilizando uma corrente pulsada para tratar superfícies de alumínio por PEO, os autores tentam explicar alguns fenômenos que ocorrem durante o processo, como o comportamento da corrente e da tensão, o surgimento dos micro-arcos de plasma na superfície do substrato e suas reações e efeitos no processo.

Em outro trabalho, Yerokhin e colaboradores (2003) analisaram a influência dos defeitos superficiais durante a formação do revestimento e a sua relação com os micro-arcos. Esse estudo foi complementado posteriormente por Hussein e colaboradores (2010) os quais realizaram uma análise espectroscópica do plasma eletrolítico e do comportamento das descargas durante o processo de PEO, conseguindo determinar mais precisamente os fatores que favorecem o surgimento dessas descargas, sua influência no mecanismo de formação dos filmes óxidos, bem como a determinação aproximada da temperatura desses micro-arcos.

A literatura ainda aborda a sensível relação entre a morfologia dos filmes e a sua influência nas propriedades mecânicas e tribológicas. Dentre esses estudos, a utilização de corrente pulsada demonstra apresentar os melhores resultados na constituição desses revestimentos (GOWTHAN, ARUNNELLAIPPAN E RAMESHBABU, 2016). Porém, ainda é necessária uma maior investigação com relação à influência da densidade de corrente, largura e tempo de repetição de pulso (t_{on} e t_{off}). Além disso, existe um vazio de estudos relacionando o PEO à modificação de superfícies de alumínio comercial puro, o que pode representar um novo leque de possibilidades de pesquisa e desenvolvimento desse material para novas aplicações. Nesse sentido é que se propõe o presente trabalho. Ele tem como objetivo a oxidação de superfícies de alumínio comercial puro usando PEO, com fonte de tensão pulsada. Pretende-se avaliar o efeito do ciclo de trabalho (t_{on}/T), a densidade de corrente aplicada e o tempo de duração do tratamento. Espera-se com isso, obter um maior controle sobre a morfologia das superfícies, bem como, o aumento da dureza e da resistência ao desgaste.

O capítulo 2 desse trabalho apresenta uma revisão sobre as propriedades do óxido de alumínio e suas principais características, a técnica de oxidação por plasma eletrolítico (PEO), a morfologia e propriedades dos revestimentos por PEO, o mecanismo de formação dos filmes e os principais parâmetros influenciadores no tratamento superficial.

O capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados nesse estudo. É apresentada a metodologia de confecção das amostras, a preparação das superfícies de alumínio e o aparato

experimental utilizado para o tratamento. Além disso, é descrita a metodologia de análise pelas técnicas de caracterização para a obtenção dos resultados e elaboração das conclusões.

No capítulo 4, o mais importante, apresenta os resultados obtidos através de cada uma das caracterizações e as suas discussões. A influência dos parâmetros de tratamento nas características estruturais e morfológicas dos filmes e as suas propriedades mecânicas e tribológicas, será discutida.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas através dos resultados discutidos e expectativas para estudos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – ÓXIDO DE ALUMÍNIO

O óxido de alumínio (ou alumina) é um dos materiais da família das cerâmicas de engenharia mais utilizados. Isso é justificado pela sua excelente combinação de propriedades associadas ao seu baixo custo de fabricação. Em sua fase alfa, esse material torna-se o mais resistente e rígido entre os óxidos cerâmicos. Suas fortes ligações interatômicas, permitem que este apresente uma alta dureza, resistência ao desgaste, resistência à corrosão, excelentes propriedades dielétricas, alta resistência a ácidos e bases fortes em elevadas temperaturas e boas condutividades térmica e elétrica. As principais propriedades mecânicas do óxido de alumínio comercial com 99,5% de pureza estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do óxido de alumínio comercial puro 99,5%.

Alumina 99,5%	
Porosidade	0 %
Módulo de cisalhamento	152 GPa
Módulo de Elasticidade	375 GPa
Resistência a Flexão	379 Mpa
Resistência a Compressão	2600 Mpa
Dureza	1440 Kg/mm ²
Tenacidade à Fratura	4 MPa.m ^{1/2}
Máxima Temperatura de Trabalho	1750°C

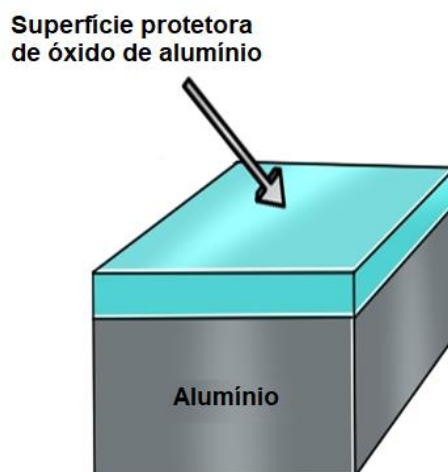
Fonte: Accuratus Ceramic Corporation.

Dentre a gama de aplicações do óxido de alumínio destacam-se a fabricação de tubulações de gases, isolantes para altas voltagens e temperaturas, esferas para moagem, pistões para bombas, componentes de máquinas industriais, além de estar presente em diversos itens nas indústrias de utensílios domésticos, balística, automobilística, de aviação e aeroespacial (DEHNAVI, 2014).

Recentemente, óxido de alumínio tem sido utilizado como revestimento protetor em materiais metálicos leves como o titânio, magnésio e, principalmente, o alumínio, como pode ser visto no esquema apresentado na Figura 1. Este, por possuir baixa dureza e elevado

potencial de oxidação, apresenta facilidade em sofrer ações de desgaste (VENUGOPAL et al 2016).

Figura 1 – Esquema de um revestimento protetor de óxido de alumínio.

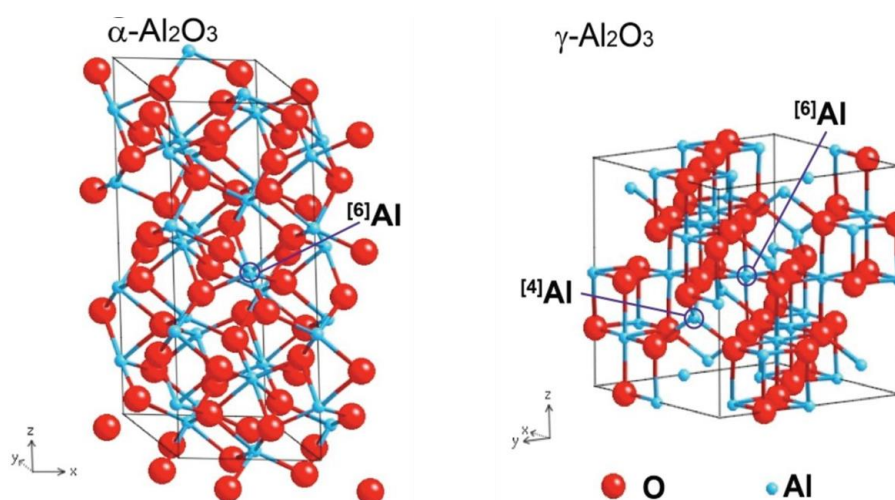


Fonte: Adaptado de OpenLearn (2018).

A obtenção de produtos com a leveza e a trabalhabilidade do alumínio combinados com as excelentes propriedades de barreira da alumina, torna-se possível através da oxidação por plasma eletrolítico. Esse tratamento superficial surge como uma alternativa eficiente na fabricação de revestimentos de alumina em superfícies de alumínio. Seu baixo custo de investimento em equipamentos, baixo tempo de tratamento e, principalmente, a qualidade dos filmes formados, tornam essa técnica atraente aos olhos da ciência e da indústria, onde ainda é pouco explorada.

No entanto, é necessário acrescentar que a composição das fases da alumina é um dos principais fatores que influenciam as propriedades do revestimento. A maior parte desses filmes é constituído por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, além da possível presença de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) em alguns casos com eletrólitos baseados em silicatos. Um esquema da estrutura desses óxidos pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 – Estruturas do óxido de alumínio nas fases alfa (α) e gama (γ).



Fonte: Kim e Lee (2013)

A primeira, fase α , é a fase mais estável, romboédrica, apresenta maior dureza e ponto de fusão em torno de 2050°C, enquanto que a segunda, fase γ , é cúbica e pode ser transformada em na fase alfa quando aquecida dentro de uma faixa de 800-1200°C (STEINER, HASSELMAN E SPRIGGS (1971); KHAN et al (2010)).

2.2 – OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

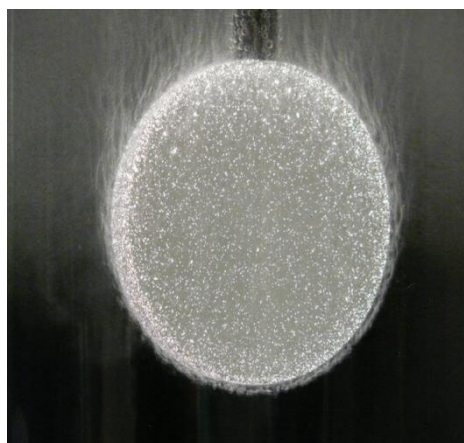
Os primeiros estudos com o fenômeno de descargas elétricas em meio aquoso foram realizados na década de 1930. Na década de 1960, esse tipo de experimento foi utilizado para a deposição de niobato de cádmio em um ânodo de cádmio. O estudo e desenvolvimento da técnica, hoje conhecida por oxidação por plasma eletrolítico (PEO), ou oxidação por descargas de micro-arcos, ganhou força nas décadas de 1970 e 1980, com o objetivo de desenvolver revestimentos óxidos em superfícies de metais leves, principalmente em alumínio. No entanto, os resultados só vieram a ser eficientes em termos de qualidade quando se passou a substituir os eletrólitos ácidos por eletrólitos alcalinos, bem como, a substituição da corrente contínua por corrente pulsada. Atualmente a PEO é empregada em processos de produção de revestimentos metálicos comerciais de alta qualidade para aplicação na indústria aeroespacial, automobilística, naval, entre outras (YEROKHIN et al. 1999; WALSH et al., 2009; JIANG e WANG, 2010).

Devido a tensão aplicada ser maior do que nos processos eletrolíticos comuns, ocorre a formação em excesso de gases em torno da amostra, bem como luminescência e o

surgimento de micro-descargas. Esses elementos são formas de plasma atmosférico. Portanto, essa técnica é uma combinação da eletrólise convencional com plasmas atmosféricos que são produzidos em torno do substrato imerso em solução eletrolítica (HUSSEIN et al., 2011).

O tratamento superficial em metais, através da técnica de oxidação por plasma eletrolítico, permite a formação de revestimentos cerâmicos pela oxidação de sua superfície (CURRAN E CLYNE, 2005). Isso se dá pela ação das micro-descargas (ou micro-arcos) e do eletrólito, os quais são responsáveis pelo crescimento da camada de óxido, sua composição química, morfologia e estrutura. A ação dessas micro-descargas na superfície de um substrato pode ser observada na Figura 3. Uma das principais vantagens dessa técnica é o controle da porosidade e tamanho de poros, pela manipulação dos parâmetros de densidade de corrente, tempo de tratamento e ciclo de trabalho conferindo aos materiais uma larga faixa de valores no que diz respeito às propriedades de resistência a corrosão, resistência ao desgaste, dureza superficial e proteção térmica (WANG, HU e NIE, 2013; MARTIN et al. 2013; DEHNAVI, 2014; DEHNAVI et al., 2015). A técnica consiste na imersão do substrato metálico em uma solução eletrolítica, seguido da aplicação de uma descarga elétrica, controlada por uma fonte de corrente, pulsada ou contínua. As descargas possibilitam o crescimento de camadas (ou filmes) de óxido com espessura micrométrica (KATZEN, LEVY e MASTAI, 2005; NURU et al., 2015).

Figura 3 – Ação das micro-descargas na superfície de um metal durante o tratamento superficial por PEO.

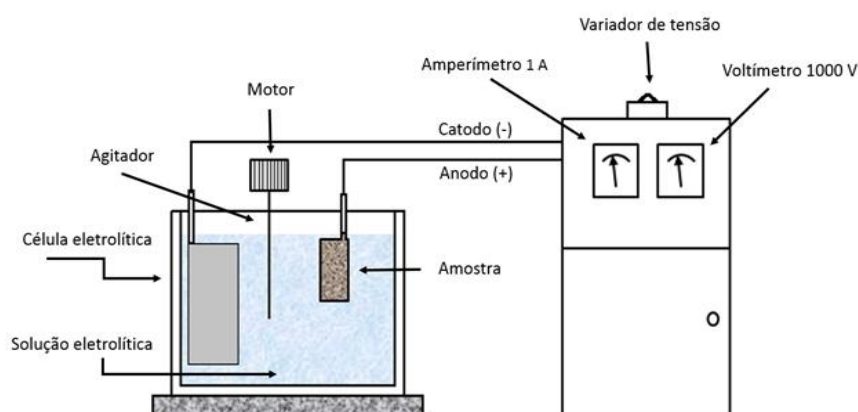


Fonte: IBC Coatings Technology Inc.

O PEO utiliza uma configuração que opera em altas tensões (entre 400 e 700 V). O aparato experimental consiste basicamente de uma fonte de energia, sendo essa contínua ou

pulsada, um eletrodo (cátodo), onde normalmente se utiliza o aço inoxidável, e uma solução eletrolítica que pode ser das mais variáveis composições e concentrações (MARTIN et al., 2013; PAIVA et al., 2015). Um esquema desse sistema utilizando uma fonte pulsada está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras por PEO com fonte pulsada.

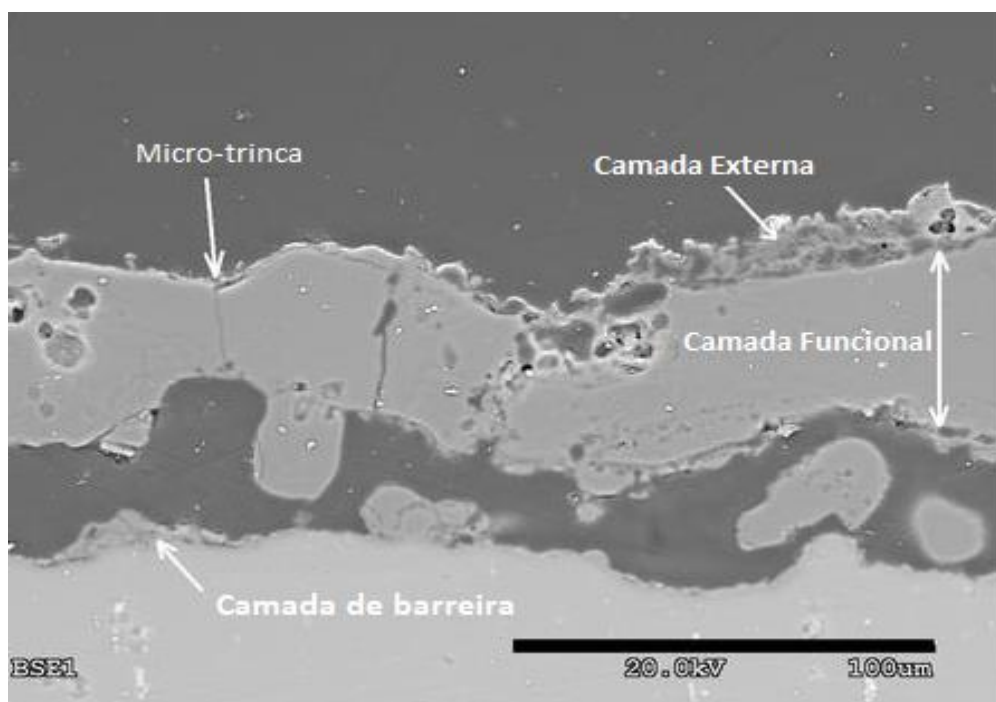


FONTE: Paiva et. al. (2015)

2.3 – REVESTIMENTOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO PRODUZIDOS POR PEO

O revestimento formado por PEO normalmente é constituído por até três camadas: a primeira, mais interna, compacta e fina, está fixada ao substrato e é chamada de “camada de barreira”. A segunda camada, intermediária, é denominada de “camada funcional”. Esta constitui cerca de 70-80% da espessura total do filme, possui porosidade relativamente baixa e espessura variável, bem como fornece funcionalidade tribológica e termomecânica ao revestimento. A terceira, no topo, é a camada mais porosa. A seção transversal de um revestimento em alumínio é apresentada na Figura 5 (MATYKINA et al 2009)

Figura 5 – Seção transversal de um revestimento por PEO em uma liga de alumínio.

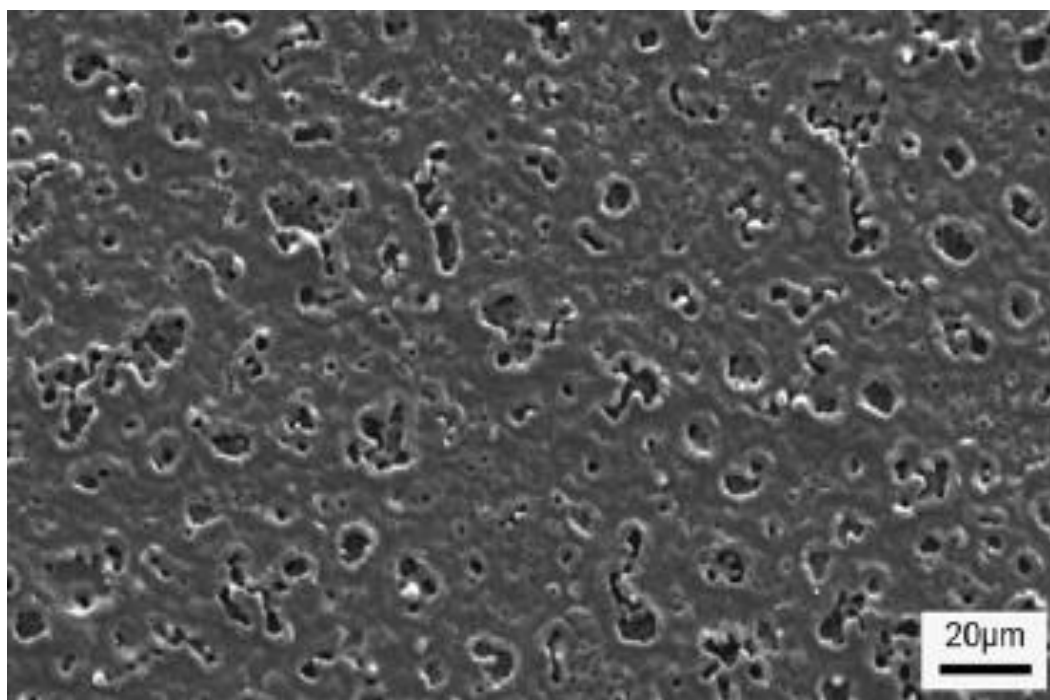


Fonte: Adaptado de Denhavi (2014).

É possível observar que o revestimento é constituído principalmente pela camada funcional que apresenta baixa porosidade com a presença de algumas micro-trincas, provenientes das fortes micro-descargas ao longo tratamento. A presença dessas micro-trincas e a porosidade são fatores praticamente inevitáveis nesse tratamento. Eles afetam negativamente a resistência ao desgaste e a resistência a corrosão do material. No entanto, o processo permite ser manipulado para que sejam produzidos filmes mais densos, compactos, espessos e com melhores propriedades, através da variação dos parâmetros de tratamento (MATYKINA et al 2009; DEHNAVI et al 2014).

Os filmes formados pela PEO comumente e inevitavelmente apresentam-se porosos. Isso decorre devido ao aprisionamento do oxigênio liberado durante o processo que se dissolve pelo substrato fundido. Após este ser resfriado, o oxigênio é liberado deixando vazios na forma de crateras (CURRAN e CLYNE, 2016). Uma superfície característica do PEO está apresentada na Figura 6.

Figura 6 – Superfície produzida por oxidação por plasma eletrolítico.



Fonte: Gowthan, Arunnellaiappan e Rameshbabu (2016).

A vantagem dos revestimentos obtidos por PEO vão muito além do aumento de propriedades mecânicas e tribológicas. O revestimento como um todo funciona como barreira protetora, garantindo a funcionalidade termomecânica e tribológicas, além disso, a porosidade presente na parte mais superficial do filme permite a maior fixação de tintas, selantes ou primers que são utilizados em peças e componentes visando conferir a estes uma maior proteção e melhor acabamento estético (GOWTHAN, ARUNNELLAIPPAN E RAMESHBABU, 2016).

A dureza dos revestimentos está intimamente relacionada com a estrutura do material óxido formador. Tanto a fase α - Al_2O_3 quanto a fase γ - Al_2O_3 , constituem materiais bastante resistentes. No entanto, a fase α - Al_2O_3 possui uma dureza mais elevada em comparação com a fase gama.

Sundararajan e Rama Krishna (2003), sugerem que γ - Al_2O_3 é formado pelo contato do óxido fundido durante as descargas de plasma no eletrólito. Devido ao rápido resfriamento e a baixa energia crítica para nucleação, a formação de γ - Al_2O_3 prevalece sobre a fase α - Al_2O_3 . No entanto, a fase γ - Al_2O_3 é metaestável, podendo ser transformada em α - Al_2O_3 quando aquecida. Diante disso, controlando os parâmetros elétricos como o ciclo de trabalho e densidade de corrente, é possível controlar a transformação da γ - Al_2O_3 .

Venugopal e colaboradores (2016) revestiram uma liga de alumínio AA7020 com óxido de alumínio. Os resultados indicaram que a dureza superficial foi superior ao do metal base. Os autores atribuíram esse fato à predominância da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na formação do filme óxido. As fortes ligações iônicas da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sua estrutura romboédrica e maior densidade em comparação com a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, são os fatores responsáveis por essa propriedade.

A resistência ao desgaste está intimamente relacionada com a dureza da superfície, sendo dependente das fases presentes do óxido de alumínio, da densidade das microfissuras e da porosidade e sua distribuição. Essas características são fortemente influenciadas pelos parâmetros de tratamento. (YEROKHIN et al., 1999; JIANG e WANG, 2010).

Um estudo em ligas de alumínio 2024-T3 investigou a influência do tratamento PEO no aumento da resistência ao desgaste. Foi constatado de que o tratamento foi eficiente em todas as condições de tratamento (em 10, 20, 30 e 40 minutos), principalmente nos menores tempos de tratamento, onde foram observados os melhores resultados. Os maiores tempos de tratamento apresentaram os piores valores de dureza, justificado pela mudança de fase do óxido e/ou pelo aumento da rugosidade superficial. Em uma das condições de tratamento, com 10 minutos, foi obtido um alto valor de dureza e um baixo coeficiente de atrito, caracterizando uma alta resistência ao desgaste (JAVIDI E FADAEI, 2013).

A resistência à corrosão superficial é comumente menor em metais leves como o alumínio, limitando a sua aplicação em ambientes agressivos. Os revestimentos produzidos por PEO podem melhorar significativamente essa propriedade. No entanto, essa resistência a corrosão será resposta da morfologia da superfície. Filmes com alta porosidade serão menos eficientes em comparação aos filmes mais compactos, devido a possibilidade do agente corrosivo penetrar pelos poros da superfície e atingir o substrato (HUSSEIN et al., 2011).

Portanto, o revestimento deve ser o mais compacto possível, evitando a presença de microfissuras ou poros em excesso. Outra vantagem é a de impedimento da corrosão galvânica, causada pelo contato entre o alumínio e outros metais, pois o revestimento óxido atua como barreira, impedindo a formação de pilhas galvânicas geradas entre os dois metais (JIANG e WANG, 2010).

Esse comportamento não é apenas exclusivo para o alumínio tratado por PEO. Sarbishei, Sani e Mohammadi (2014) revestiram um substrato de titânio com TiO_2 adicionando nanopartículas de alumina. Os resultados demonstraram que as superfícies menos porosas ou com tamanhos de poro menores apresentaram uma maior resistência à corrosão.

Outros importantes trabalhos são observados na literatura, onde diversos autores conseguiram melhorias significativas nas superfícies dos materiais e ligas estudados utilizando o PEO, a exemplo dos trabalhos de Malayoglu et al (2011), Wheeler et al (2012), Dehnavi V. (2014), Martin et al (2015).

2.4 – MECANISMO DE CRESCIMENTO DO FILME

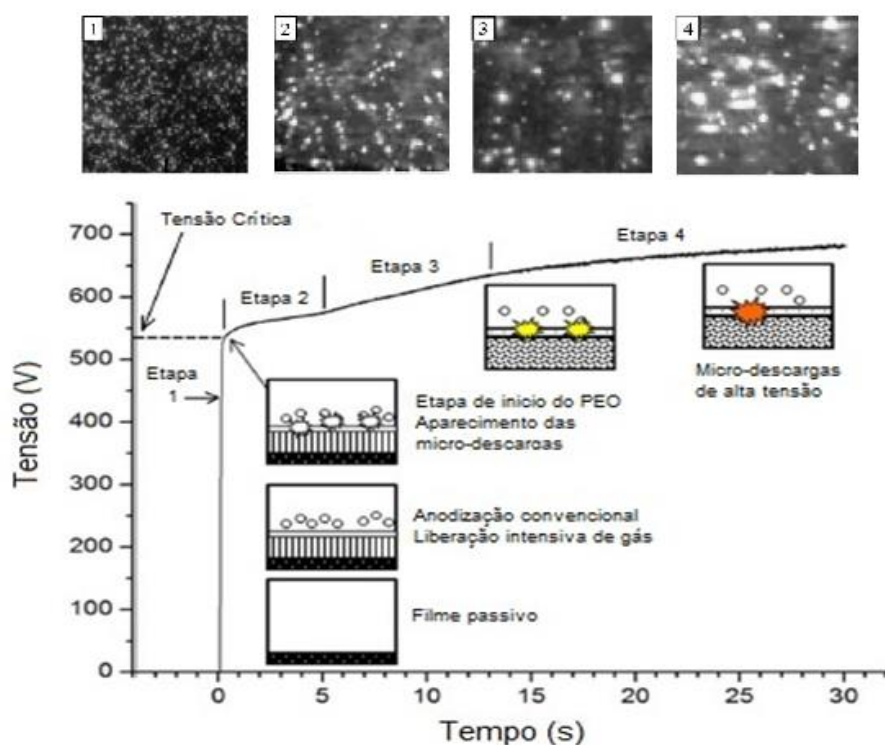
A variação da tensão em função do tempo de oxidação no mecanismo de formação do filme por PEO está apresentada na Figura 7. Percebe-se que inicialmente, na etapa 1, a tensão aumenta abruptamente em um curto período de tempo. Nessa etapa, uma fina película de óxido, a qual alguns autores referenciam como “superfície passiva”, é formada na superfície do substrato, ocorrendo uma anodização convencional e presença de gás, causado pelo processo de eletrólise. A tensão atinge seu valor crítico e, em seguida, ocorre o colapso dielétrico em locais fracos através da película. Em seguida, há a formação de micro-descargas (ou micro-arcos), características do processo de PEO, na superfície da amostra, como observado na etapa 2. (DEHNAVI et al., 2015).

Esses micro-arcos de plasma que são formados entre o substrato e a solução eletrolítica, devido ao alto potencial aplicado, têm importante papel na oxidação da superfície e no crescimento do filme cerâmico durante o tratamento. Nos pontos onde ocorreram os arcos, o substrato reage com a solução eletrolítica, oxidando e formando a superfície cerâmica. Na etapa 3, a tensão aumenta lentamente, ao passo em que há uma redução da taxa de crescimento do filme. Isso é resultado da camada de revestimento óxido já presente na superfície da amostra, limitando a passagem de corrente entre o meio e a superfície metálica. Após um curto período de tempo, na etapa 4, a tensão volta a apresentar um leve aumento gradativo, a uma taxa inferior a apresentada na etapa 3, e é notada a presença de arcos (ou micro-descargas) de alta potência (DEHNAVI, 2014).

De forma mais detalhada, a formação do filme através dos micro-arcos de plasma segue uma sequência que se inicia quando a tensão crítica é atingida e, devido a instabilidade microrregional no filme, diversos canais de descargas são criados. De acordo com estudos encontrados na literatura, a faixa de temperatura das micro-descargas está compreendida entre 3000 – 9500°C. As temperaturas mais baixas são referentes às descargas que ocorrem nos estágios iniciais do processo, logo após a tensão crítica ser alcançada, enquanto que as altas temperaturas ocorrem nos estágios finais do processo, quando os arcos de alta potência começam a serem formados (HUSSEIN et al., 2010).

Essa alta temperatura de plasma excita as espécies existentes que estão próximas dos canais criados e fazem o revestimento se mover ao longo desses espaços, permitindo também que ocorra a entrada de espécies anódicas presentes no eletrólito. As altas pressão e temperatura provocam a fusão do material do substrato que se desprende e é ejetado da interface substrato/revestimento, solidificando e oxidando quando em contato com o eletrólito e aumentando a espessura da camada. Os gases produzidos por esse processo escapam através dos canais abertos, onde em parte são difundidos no material fundido, deixando vazios quando o mesmo se solidifica (HUSSEIN et al., 2011; SHEN et al., 2012).

Figura 7 – Evolução das micro-descargas ao longo das etapas do mecanismo de revestimento por PEO.



Fonte: Adaptado de Dehnavi, (2014) e Gu et al. (2007).

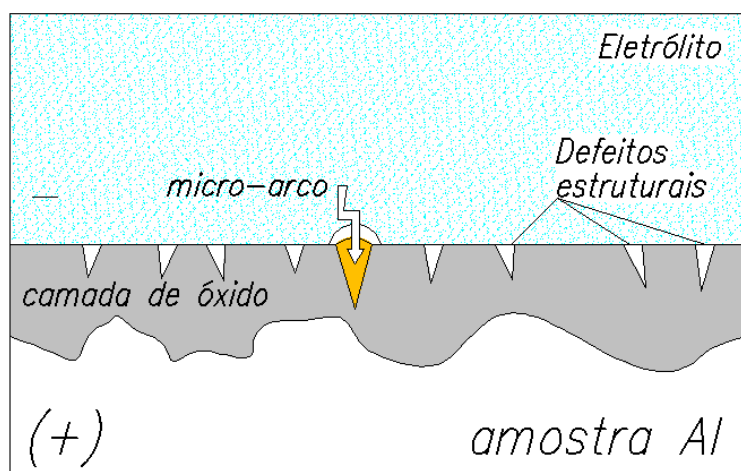
2.5 – FORMAÇÃO E COMPORTAMENTO DOS MICRO-ARCOS

As micro-descargas observadas no processo de PEO são difíceis de serem capturadas para análise química e física, dificultando o estudo do plasma e gerando diversas teorias sobre o mecanismo de crescimento dos filmes óxidos. O que se sabe é que essas descargas possuem um papel fundamental em tal mecanismo. Elas são formadas como o resultado de ruptura dielétrica em pequenos pontos fracos do filme óxido. Esses pontos fracos são reduzidos à

medida que o filme fica mais espesso. Então, uma grande quantidade de energia é necessária para que a corrente consiga atravessar o revestimento óxido e, como a quantidade de pontos fracos fica cada vez mais limitada, a corrente fica altamente concentrada nos pontos fracos que ainda restam, criando grandes canais de descarga elétrica (MATYKINA et al., 2007; MOON e JEONG, 2009).

Algumas teorias e modelos sobre a física da formação dos micro-arcos são encontradas na literatura. O modelo de Yerokhin et al. (2003), apresentado na Figura 8, propõe que os micro-arcos são formados em locais onde há a existência de bolhas de ar nos poros do filme formado. Sua ignição é devida à ruptura dielétrica da camada do revestimento inferior do poro.

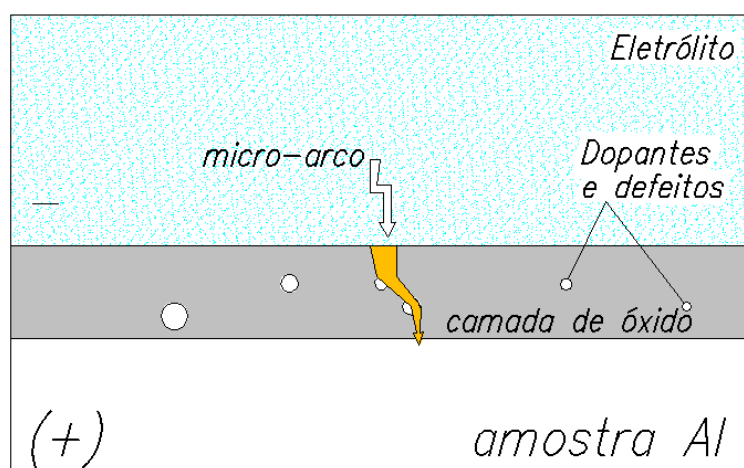
Figura 8 – Descarga em poros.



Fonte: Yerokhin et. al. (2003) adaptado por Antônio (2011).

Baseando-se no revestimento formado pela oxidação do substrato. A ruptura dielétrica do filme formado é possibilitada pela presença de um forte campo elétrico. Essa ruptura dielétrica ocorre em pontos específicos, onde há a presença de defeitos estruturais, que são concentradores de cargas. Os micro-arcos são induzidos pela avalanche de elétrons presentes nesses locais, como apresentado na Figura 9.

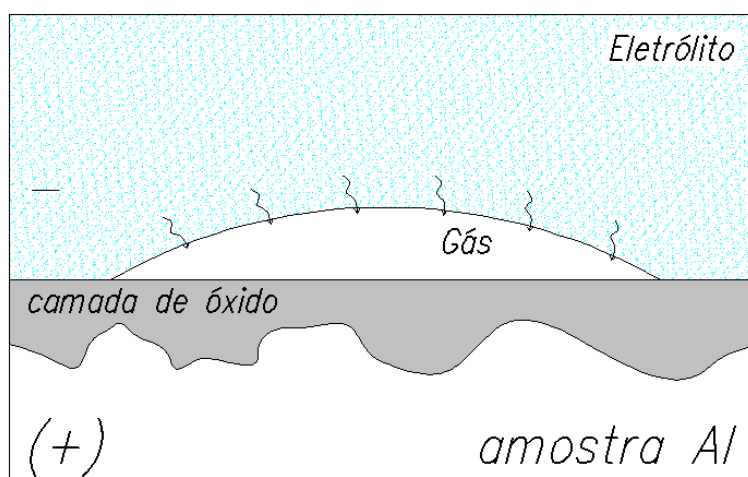
Figura 9 – Ruptura dielétrica do revestimento.



Fonte: Yerokhin et. al. (2003) adaptado por Antônio (2011).

Foi observado que há a formação de uma descarga luminescente na interface do metal com o eletrólito, bem como a de uma fina lâmina de vapor na superfície do ânodo. No caso do tratamento em alumínio, o papel dessa lâmina é realizado pelas bolhas de gás excessivas que envolvem o substrato, acompanhado de sua oxidação, como apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Contato do eletrólito com a descarga luminescente.

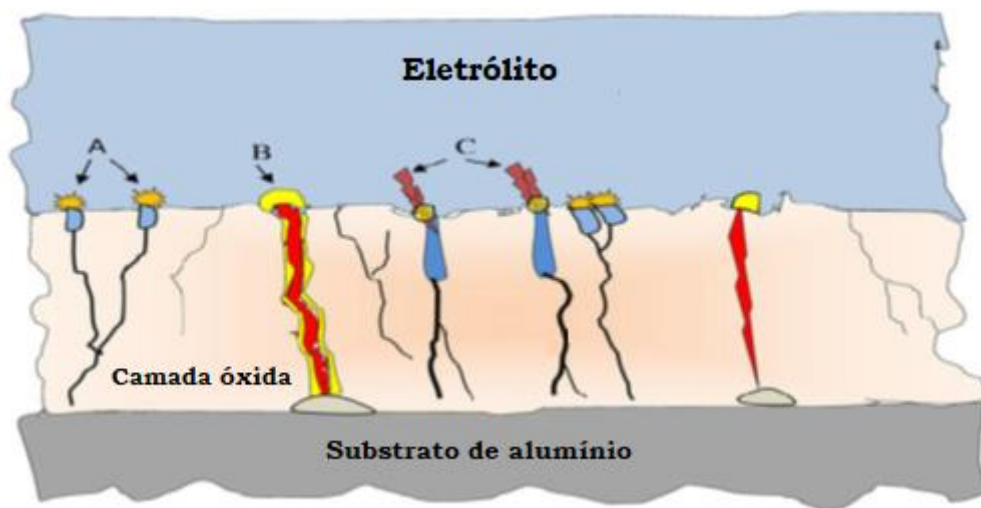


Fonte: Yerokhin et. al. (2003) adaptado por Antônio (2011).

Hussein et al. (2010), propõe que diferentes fenômenos de micro-arcos podem ocorrer de maneira simultânea ao longo do tratamento. Baseando-se em medidas espectroscópicas de emissão óptica, foi possível identificar elementos presentes no plasma e estimar a sua temperatura. Esta, variou na faixa entre 4000 – 10000K, correspondendo as descargas mais

fracas e mais fortes, respectivamente. Os tipos de descargas que ocorrem durante o processo são apresentados na Figura 11.

Figura 11 – Esquema das descargas características do tratamento PEO em uma superfície de alumínio.



Fonte: Adaptado de Hussein et al. (2010).

A descarga B é atribuída à quebra dielétrica em um forte campo elétrico que ocorre ao longo do revestimento óxido. Já as descargas A e C, estão relacionadas com as descargas gasosas que ocorrem dentro dos micro-poros no revestimento. O tipo A ocorrendo na superfície dos micro-poros e o tipo C em descargas em poros relativamente mais profundos. No momento em que o campo elétrico atinge o valor crítico na tensão crítica, o revestimento se rompe e canais de descarga são formados, tomados por reações de plasma. As descargas do tipo B são típicas dos estágios mais prolongados do processo, criando picos grandes no perfil de temperatura da descarga. Isso significa que esse tipo de micro-arco tem uma intensidade maior do que os tipos A e C (HUSSEIN et. al., 2010; HUSSEIN et al. 2011).

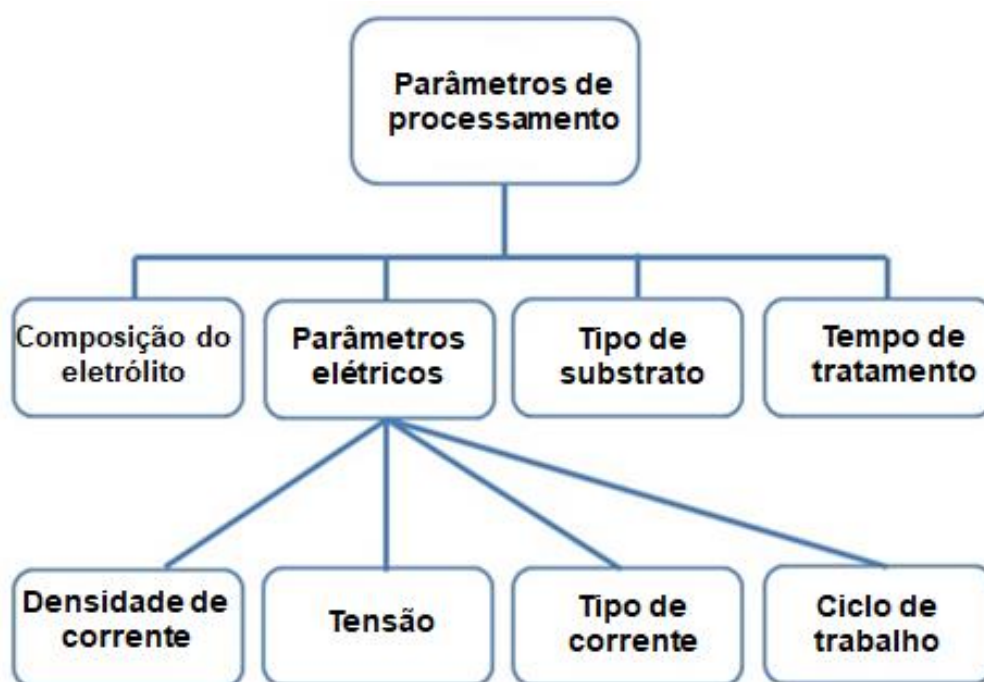
Em todos os casos discutidos acima, ocorre a emissão de elétrons da solução eletrolítica para a fase gasosa, para que se inicie a descarga. Os elétrons livres ocorrem na interface do eletrólito com o metal, em fortes campos elétricos, por causa do processo de ionização que ocorre nos ânions e moléculas da água. Esses elétrons livres promovem reações com a água, resultando na formação de gases (H_2 e O_2), estabilizando as condições do plasma eletrolítico (YEROKHIN et al., 2005).

2.6 – PARÂMETROS DO PEO

Os principais parâmetros que influenciam a formação e a microestrutura dos filmes de revestimento por PEO são: os parâmetros elétricos, o tipo de substrato, o tempo de tratamento e a composição da solução eletrolítica. Um esquema ilustrando tais parâmetros é apresentado na Figura 12. Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos sobre as mais variadas composições de solução eletrolítica. No entanto, poucos são os estudos sobre as variações dos parâmetros elétricos do tratamento por PEO.

Diversos estudos afirmam que o tamanho do pulso, a intensidade da corrente, a tensão aplicada e tempo de tratamento, são os parâmetros que influenciam diretamente as características morfológicas dos materiais tratados por PEO. Portanto, a variação desses parâmetros é determinante para o controle do tamanho de poro e da porosidade das superfícies oxidadas (YEROKHIN et al., 2005; HUSSEIN et al., 2011; CHIENE et al., 2012; SHEN et al., 2012; DEHNAVI, 2014; CURRAN e CLYNE, 2016).

Figura 12 – Parâmetros de processo da oxidação por plasma eletrolítico.



Fonte: Autoria própria.

2.6.1 – Tempo de tratamento

Com relação ao tempo de tratamento, a literatura afirma que quanto maior a sua duração, mais intensas e espaçadas serão as micro-descargas na superfície do material. O resultado disso é a formação de poros maiores, na medida em que se prolonga o tempo de tratamento. Além disso, o tempo de tratamento influencia diretamente na espessura do revestimento formado, resultando em filmes mais espessos quanto mais prolongados forem os processos. Estudos indicam que o tamanho médio das descargas, bem como o tamanho das crateras, aumenta gradativamente quanto mais prolongado for o tratamento (ANTÔNIO, 2011; DEHNAVI, 2014; CURRAN e CLYNE, 2016).

2.6.2 – Composição do eletrólito

A solução eletrolítica atua como intermediador da condução da corrente, transmitindo a energia imprescindível para o processo, como também, contribuindo com oxigênio necessário para a oxidação. Além disso, o eletrólito ajuda na passivação do metal e produz uma fina película isoladora, necessária para a quebra dielétrica para incitar os eventos de descarga. Para facilitar essa ruptura dielétrica, aditivos como silicatos e fosfatos, são introduzidos no eletrólito, contribuindo para a passivação da superfície. Esses aditivos, que são os constituintes básicos dos eletrólitos, atuam na redução da tensão de ruptura, permitindo um aumento da taxa de crescimento do filme pela incorporação de componentes do eletrólito dentro do revestimento formado ao longo do processo (WALSH et al., 2009; JIANG e WANG, 2010; CHIENE et al., 2012).

A reprodutibilidade dos revestimentos produzidos por PEO é afetada pelo baixo tempo de serviço dos eletrólitos, tornando-se um obstáculo para as aplicações industriais. Um dos grandes desafios da comunidade científica atual é otimizar e desenvolver meios de se produzir um eletrólito de concentração e composição ideais, com maior tempo de conservação de seus efeitos, para que se atinjam as propriedades desejadas dos revestimentos (JIANG e WANG, 2010).

2.6.3 – Tipo de substrato

O substrato pode influenciar diretamente as propriedades dos filmes produzidos por oxidação por plasma eletrolítico. Os metais mais comumente tratados por esse processo são o

alumínio, titânio e magnésio. Esses materiais, quando tratados por PEO, elevam a sua dureza, resistência a corrosão, resistência elétrica, resistência térmica e aumento da adesão com outros revestimentos como tintas e polímeros. As aplicações para esses metais tratados por PEO são as mais diversas possíveis dentro da indústria, como por exemplo, na automotiva, aeroespacial, biomédica, óleo e gás etc (NURU et al., 2015).

2.3.4 – Parâmetros elétricos

Os parâmetros elétricos desenvolvem um papel muito importante na produção dos filmes produzidos por Oxidação por Plasma Eletrolítico. Em meio aos parâmetros da técnica, estes são os que mais influenciam no resultado final do revestimento formado. Os principais parâmetros elétricos são: a tensão, o ciclo de trabalho, o tipo de corrente e a intensidade de corrente aplicada ao sistema (DEHNAVI, 2014).

2.3.4.1 – Tensão

O PEO é caracterizado pela drástica elevação da tensão logo após o início do tratamento. Após o surgimento do plasma eletrolítico, a tensão tem sua taxa de aumento reduzida, acompanhando a taxa de crescimento da camada óxida. No momento em que os primeiros micro-arcos aparecem na superfície do substrato, significa que a tensão atingiu o seu valor crítico. O crescimento do revestimento se dará de forma uniforme na condição de micro-arcos. No entanto, em processos mais longos onde o revestimento atinge uma determinada espessura e compactação, a alta tensão do processo irá produzir descargas de alta potência que causam a destruição do filme óxido, devendo o processo ser encerrado nesse momento (YEROKHIN et al., 1999).

2.3.4.2 – Densidade de corrente

De acordo com a literatura, nos processos de PEO em ligas de alumínio, o aumento da densidade de corrente melhora a taxa de crescimento do revestimento, eleva a porosidade e aumenta o tamanho de poro das superfícies tratadas. É importante destacar que os efeitos da densidade da corrente são relativos de acordo com a área tratada (YEROKHIN et al., 1999). Portanto, a relação da intensidade de corrente aplicada pela área total tratada no substrato, é dada pela relação:

$$J = \frac{I}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, J é a densidade de corrente, I é a intensidade de corrente (Ampere) e A é a área (cm²).

A literatura sobre PEO aponta valores de densidade de corrente que variam entre 1 e 40 A/dm². A alteração desses valores pode modificar as fases presentes na superfície, sua microestrutura, composição, taxa de crescimento e características químicas e físicas dos filmes formados durante o processo. Em ligas de alumínio, o aumento desse parâmetro favorece a formação da fase α -Al₂O₃ (fase da alumina termodinamicamente estável e de elevada dureza) e a taxa de crescimento do revestimento (JIANG e WANG, 2010).

2.3.4.3 – Tipo de Corrente

A corrente é um dos fatores mais importantes para o revestimento de superfícies por PEO, devendo ser aplicada de forma que seja suficiente para prover as condições necessárias para esse processo. Diversos tipos de correntes podem ser utilizadas no PEO (corrente alternada (AC), corrente contínua (DC), corrente pulsada unipolar e corrente pulsada bipolar), de modo que, cada configuração influenciará diretamente no comportamento das reações e no mecanismo de formação do filme durante o tratamento (JIANG e WANG, 2010).

Através do uso da corrente pulsada é possível controlar o tempo de duração das descargas, configurando o tempo em que a corrente está ligada (T_{on}) e desligada (T_{off}). Esses parâmetros de pulso são de fundamental importância para o processo operado por esse tipo de corrente, portanto, devem ser bem configurados para que se atendam aos resultados desejados, no que se refere a microestrutura e propriedades da superfície. Narasimhan et. al. (1989) afirma que longos períodos de T_{off} e curtos períodos de T_{on} permitem que o calor produzido na interface do substrato se dissipe na solução eletrolítica, criando superfícies mais densas. Em contrapartida, ciclos de trabalho mais longos em T_{on} produzem mais calor e proporcionam a formação de superfícies porosas. Os parâmetros de pulso podem ser ajustados, provendo uma grande flexibilidade no controle do processo.

A intensidade das descargas é dependente da energia de cada pulso, que aumenta quando se utiliza altas correntes ou tensões e/ou quanto mais longo forem os períodos de t_{on}. A energia de um pulso simples (E_p) é expressa por:

$$E_p = \int_0^{t_{on}} U_p \cdot I_p dt \quad (\text{Equação 2})$$

Onde, U_p é a voltagem do pulso, I_p é a corrente do pulso e t_{on} é o tempo de pulso. Portanto, é possível ajustar as características das descargas apenas pelo ajuste desses parâmetros, influenciando na microestrutura, fases presentes e no crescimento do filme (JIANG e WANG, 2010; HUSSEIN et al., 2010).

2.3.4.4 – Ciclo de trabalho

O ciclo de trabalho em correntes pulsadas é representado pelo percentual do tempo de atuação da corrente ligada (t_{on}) em relação ao tempo desligado (t_{off}). Ciclos de trabalhos menores fornecem menos energia ao sistema e ciclos maiores fornecem mais energia. Portanto, em processos de oxidação por plasma eletrolítico é característico de ciclos de trabalho muito baixos apresentarem micro-arcs menos intensos, bem como uma densidade espacial maior entre eles. Por outro lado, elevados ciclos de trabalho são caracterizados por descargas mais fortes com baixa densidade espacial.

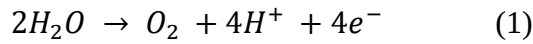
A literatura observa que, durante os processos com ciclos de trabalho baixos, ocorre uma distribuição mais uniforme da sílica, proveniente da solução eletrolítica, no revestimento cerâmico devido aos altos campos elétricos que são produzidos nessas características de ciclo. Quanto mais baixo o ciclo de trabalho, maior será o campo elétrico e mais descargas irão surgir, possibilitando a entrada do silicato (SiO_3^{-2}) nos canais de descarga de maneira mais uniforme. Isso tem interferência direta no mecanismo de formação dos filmes por oxidação do substrato tanto em t_{on} , quanto em t_{off} (MOON e JEONG. 2009).

2.7 – REAÇÕES QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS

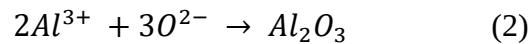
Devido à variabilidade de combinações de substratos e parâmetros que a técnica de Oxidação por Plasma Eletrolítico possibilita, diferentes reações de dissolução e evolução de gases podem ocorrer. As reações que ocorrem em um substrato de alumínio anodizado em uma solução alcalina, em um sistema onde é aplicada uma corrente pulsada unipolar, serão descritas a seguir, visto que é o objeto de estudo desse trabalho. Nesse caso, podem-se observar dois tipos de reações distintas: as que ocorrem durante o período em que a corrente

está ligada (t_{on}^+) e as que ocorrem durante o período de desligamento da corrente (t_{off}) (MARTIN et al. 2015).

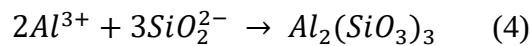
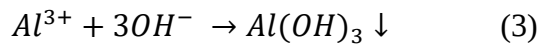
No período de tempo t_{on}^+ , o substrato de alumínio trabalha como ânodo e descargas ocorrem sob altos campos elétricos abaixo da tensão crítica (DEHNAVI, 2014). Ocorre então uma evolução do oxigênio causada pela oxidação da água:



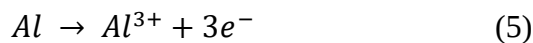
Sob influência de um alto campo elétrico, o oxigênio é ionizado e ânions de oxigênio (O^{2-}) são difundidos em direção ao alumínio, reagindo com os cátions (Al^{3+}), migrando em direção à solução eletrolítica para formar o óxido de alumínio:



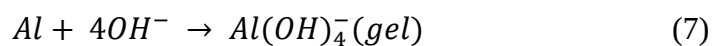
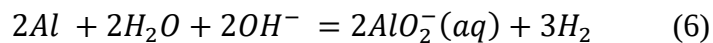
Cátions de alumínio podem ser ejetados para o eletrólito e reagem com o silicato ou hidróxido:



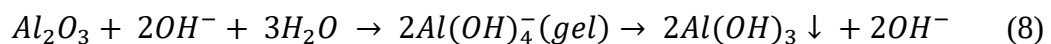
A dissolução anódica do metal libera cátions para o eletrólito:



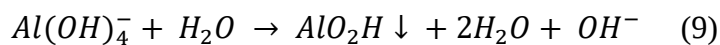
Por outro lado, em t_{off} , nenhuma corrente é aplicada e algumas reações químicas ocorrem no substrato de alumínio. O íons $Al(OH)_4^-$ e AlO_2^- são lançados no eletrólito por meio das reações:



A espessura do revestimento óxido pode ser reduzida como resultado da dissolução:



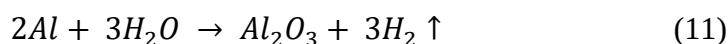
e boemita pode ser formada:



Hidróxido de alumínio pode ser redissolvido pelo OH^- :



e a oxidação do alumínio pode ocorrer pela reação:



Portanto, conclui-se que a superfície do substrato é quimicamente dissolvida por reações de OH^- e que essa dissolução terá sua taxa aumentada a medida que a temperatura da solução eletrolítica é elevada pelo calor liberado durante o processo.

2.8 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E TRIBOLÓGICA

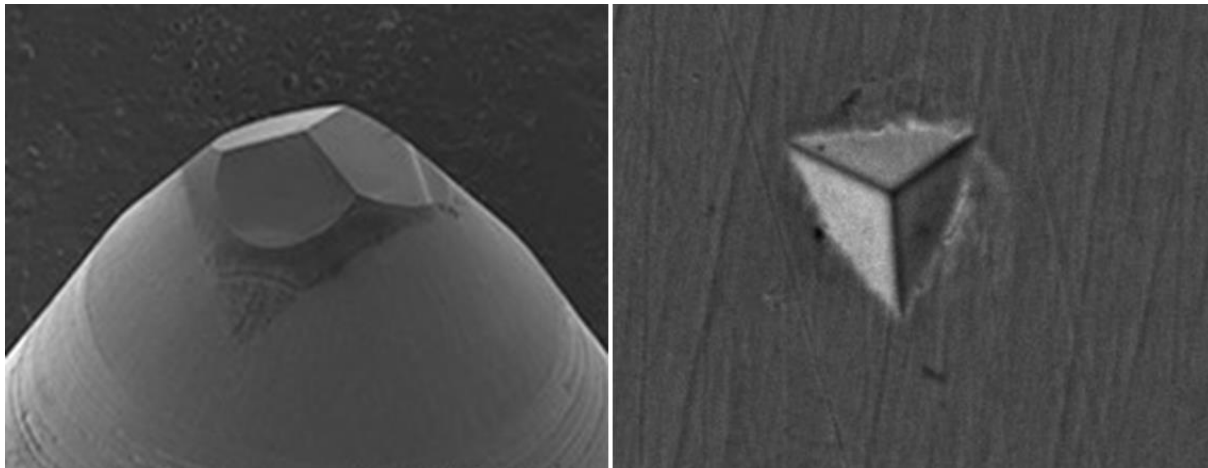
2.8.1 – Ensaio de nanodureza

Com o avanço da tecnologia, o desenvolvimento de novos materiais que utilizem revestimentos de espessuras cada vez mais finas criou restrições à aplicação de ensaios de dureza convencionais. As principais dificuldades encontradas estão relacionadas a limitação das cargas máximas aplicáveis e, conseqüentemente, a redução das dimensões das indentações. Por isso, novas técnicas e equipamentos para ensaios de dureza vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos.

A área de contato e, naturalmente, os resultados dos ensaios dependem de forma sensível da superfície das indentações e das geometrias do indentador. Em nanodureza, essas geometrias são a Berkovich, Vickers e esférica. A geométrica Berkovich apresenta-se de forma piramidal de base triangular e suas principais vantagens em relação aos outros modelos de indentadores quando as cargas aplicadas são de baixo valor, sendo menos susceptível a

apresentar desvios (GARCIA et al, 2012; ANTUNES, 2006). Uma ilustração desse tipo de indentador e sua respectiva indentação são apresentados na Figura 13.

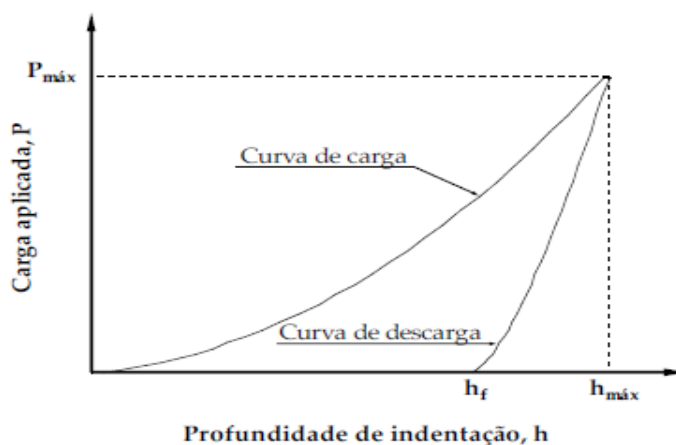
Figura 13 – Indentador do tipo Berkovick e sua respectiva indentação característica.



Fontes: Tecdia; Verdi et al (2014).

Através desse ensaio é obtida uma curva de carga-profundidade de penetração. Essa curva é constituída por uma fase de carga e, posteriormente, uma fase de descarga. Uma curva de carga-profundidade de um material com comportamento elastoplástico é apresentada na Figura 14, onde $h_{Máx}$ é a profundidade de indentação máxima, h_f é a profundidade de carga residual e $P_{Máx}$ é a carga máxima aplicada. É importante comentar que materiais com comportamento rígido-plástico, a profundidade de indentação a carga máxima é igual a residual, por causa da ausência de recuperação elástica durante a descarga.

Figura 14 – Curva de carga-profundidade de indentação de um material elastoplástico.



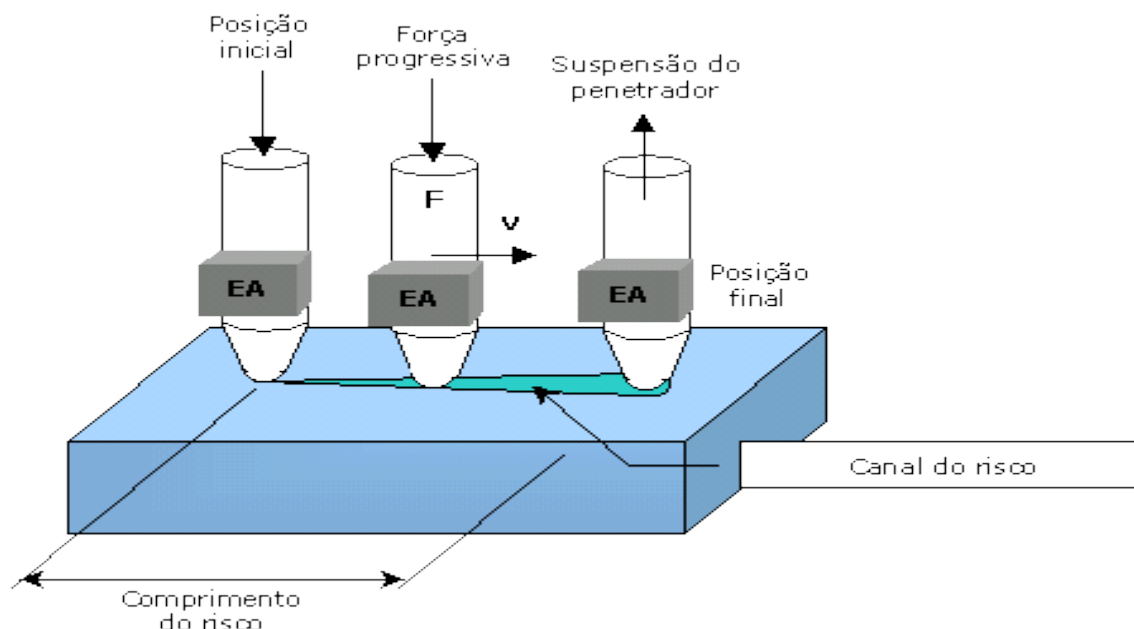
Fonte: Antunes (2006).

2.8.2 – Ensaio de riscamento

O ensaio de riscamento é utilizado para determinar a resistência de um material a ações de arranhões e abrasão quando em contato com outros materiais. Esse ensaio é um dos testes mais rápidos e efetivos para se obter propriedades de adesão e proteção do revestimento no substrato. Trata-se da aplicação de uma carga através de um indentador em contato com a superfície de uma amostra, realizando um movimento progressivo linear, a medida em que a carga aplicada aumenta de maneira constante. O resultado é um risco na superfície, que pode ser observado e mensurado através de microscopia óptica. Durante o ensaio, sensores de emissão acústica (EA) captam pontos de falhas no revestimento e outros sensores medem a profundidade durante e depois do risco.

Esse ensaio pode ser tanto qualitativo e quantitativo. De forma qualitativa é possível obter informações com relação a recuperação elástica, adesão do filme ao substrato e capacidade de barreira protetora do mesmo. Por outro lado, de forma quantitativa, é possível se calcular a dureza ao risco da superfície. No presente trabalho apenas será realizada a análise de qualitativa por meio desse ensaio (GARCIA et al, 2012; WHEELER et al, 2012). Um esquema do ensaio de riscamento é apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Ensaio de riscamento.



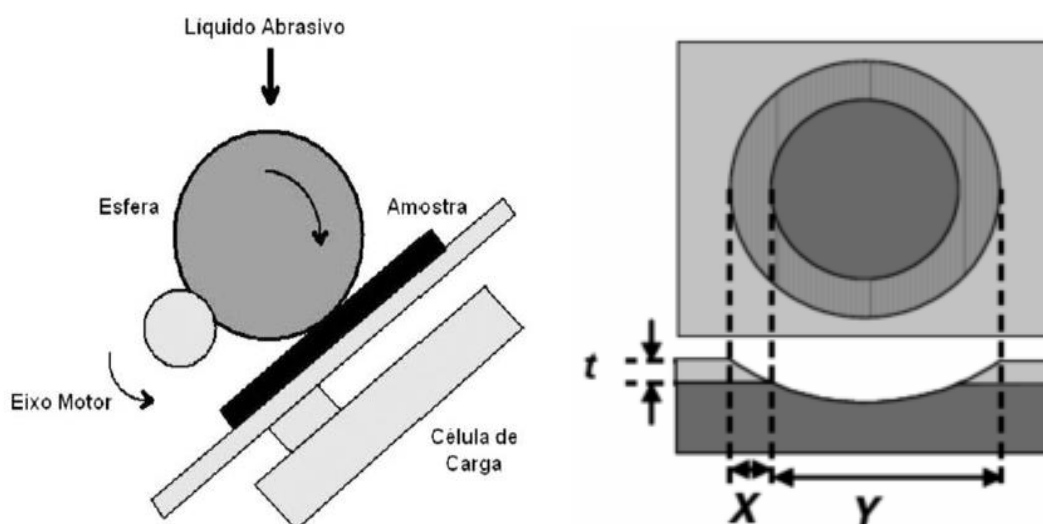
Fonte: Geocities (2018).

2.8.3 – Ensaio de desgaste por Caloteste

A tribologia é a área da ciência que investiga o atrito, desgaste e lubrificação de superfícies em contato sob movimento relativo (GARCIA et al, 2012). O desgaste é o processo de remoção de material de uma ou duas superfícies pelo contato entre elas. Essa remoção de material é, geralmente, um processo muito lento, no entanto, bastante presente. Sua complexidade pode ser compreendida através da quantidade de variáveis que podem estar envolvidas: dureza, ductilidade, tensão de escoamento, tenacidade, modulo de elasticidade, composição e morfologia das superfícies de contato, geometria, pressão de contato, distribuição e estado de tensões, coeficiente de atrito, velocidade relativa, distância de escorregamento, acabamento superficial, lubrificantes, contaminantes e a atmosfera na interface que está sob desgaste. Diante disso, são muitas as possibilidades e, consequentemente, as equações que norteiam esse processo (BHUSHAN e GUPTA, 1991).

O desgaste pode ser classificado pela forma como se origina. Dentre os tipos de desgaste podem-se mencionar os desgastes por fadiga, por erosão, por reações triboquímicas, por abrasão, por fluidos, por cavitação entre outros. Neste trabalho será tratado desgaste de superfícies de corpos-de-prova pela técnica de Caloteste (microabrasão). Esta técnica consiste em posicionar uma esfera de aço Cromo (ABNT 52100) apoiada sobre uma superfície de um material, sobre uma depressão de um eixo ligado a um motor elétrico, tal qual é apresentado na Figura 16. O eixo motor gira a esfera que é atritada contra a superfície da amostra, ao passo que um líquido abrasivo é gotejado sobre a esfera (BHUSHAN e GUPTA, 1991).

Figura 16 – Esquema de funcionamento do ensaio de Caloteste.



Fonte: Adaptado por Lorenzi et al (2010).

O resultado disso será, caso o material possua algum revestimento, a formação de duas crateras concêntricas, como pode ser observado na Figura 16. A partir daí, pode-se calcular a distância percorrida pela esfera na superfície do material (L) e o coeficiente de desgaste (K) (LORENZI et al, 2010).

$$L = ne \cdot \pi \cdot D \quad (\text{Equação 3})$$

$$K = \frac{\pi \cdot (M \cdot e^{-6})^4}{32L \cdot e^{-3} \cdot F \cdot D \cdot e^{-3}} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, ne é o número de voltas da esfera; D é o diâmetro da esfera; M é o valor médio da impressão e F é a força aplicada pela esfera.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram confeccionadas a partir de um tarugo de alumínio comercialmente puro (99,9%), com 3cm de diâmetro, que foi cortado em discos de 3mm de espessura. Então, foi conectado um fio rígido de cobre de 6mm em cada amostra, e realizado um embutimento em resina poliéster, como pode ser observado na Figura 17. A superfície de alumínio exposta, de área superficial aproximada de $7,07 \text{ cm}^2$, passou por tratamento metalográfico, onde foi lixada manualmente em diferentes granulometrias (220, 400, 600, 1200, 1500 e 2000 μm) a fim de eliminar possíveis imperfeições superficiais. Foi realizado um polimento em uma politriz Teclago modelo PL02E, utilizando alumina em suspensão. Feito isso, as amostras foram imersas em uma solução de detergente e colocadas em uma cuba de ultrassom, durante 10 minutos, para a limpeza e remoção de possíveis partículas residuais, provenientes do tratamento metalográfico, presentes na superfície.

Figura 17 – Amostra embutida.



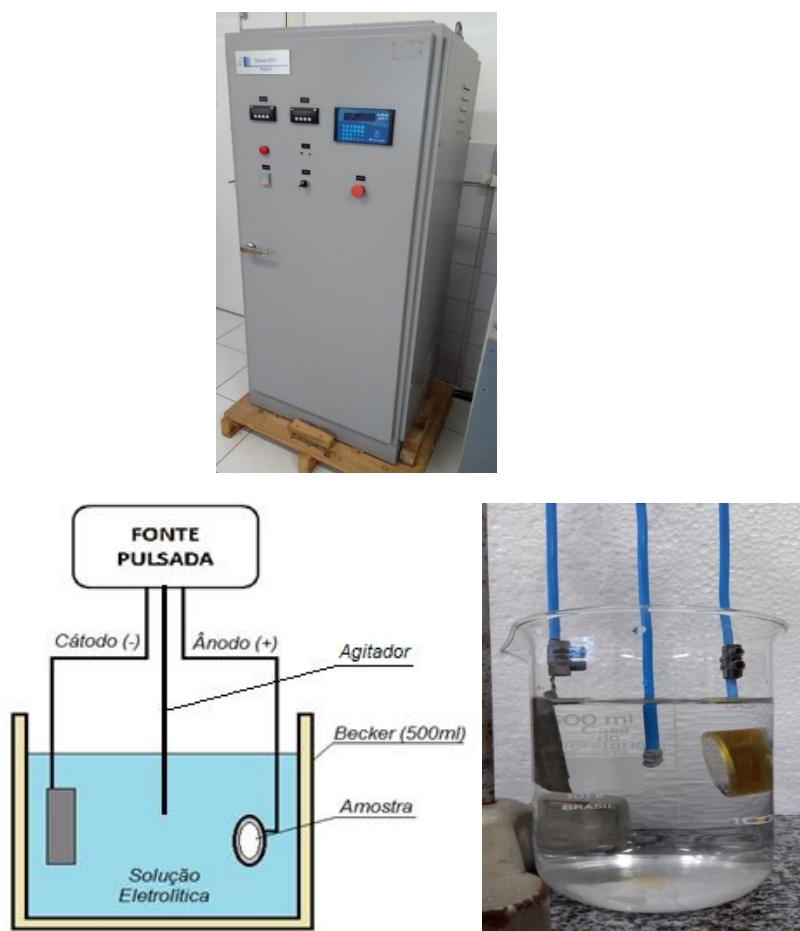
Fonte: Autoria própria.

3.2 – TRATAMENTOS POR PEO

Uma solução eletrolítica com concentração de 2g de Na_2SiO_3 para 1 litro de água destilada foi preparada. A solução foi colocada em um Becker de 500mL para ser utilizada como eletrólito do sistema. O sistema foi posto em agitação por um agitador adaptado, rotacionando a 60 rpm. Com o auxílio do fio de cobre embutido, a amostra foi conectada ao ânodo (saída positiva da fonte) e para o cátodo (saída negativa da fonte), foi utilizada uma

placa de aço inoxidável. Foi utilizada uma fonte pulsada modelo Plasma-LIITS Pulsa 6. O esquema ilustrativo do sistema e o aparato experimental utilizado são apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Esquema ilustrativo do sistema e o aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras por PEO.



Fonte: Autoria própria.

Ao todo foram realizadas 18 condições de tratamento, adotando-se dois ciclos de trabalho de 30% ($T_{on} = 30\mu s$; $T_{off} = 70\mu s$) e 50% ($T_{on} = 50\mu s$; $T_{off} = 50\mu s$). Para cada ciclo de trabalho foram utilizadas densidades de corrente distintas (9; 12 e 15 A/dm²), sendo mantidas fixas durante cada tratamento. Para cada um desses valores foram realizados três tratamentos com períodos de duração de 2, 6 e 12 minutos, respectivamente. Após o tratamento, as amostras foram secadas e levadas para caracterização. As condições de tratamento empregadas para cada amostra podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Codificação das amostras e seus parâmetros de tratamento.

Amostra	Ciclo de Trabalho (%)	Densidade de Corrente (A/dm²)	Tempo de Tratamento (min)
Sem tratamento (ST)			
30(9A)2	30	9	2
30(9A)6	30	9	6
30(9A)12	30	9	12
30(12A)2	30	12	2
30(12A)6	30	12	6
30(12A)12	30	12	12
30(15A)2	30	15	2
30(15A)6	30	15	6
30(15A)12	30	15	12
50(9A)2	50	9	2
50(9A)6	50	9	6
50(9A)12	50	9	12
50(12A)2	50	12	2
50(12A)6	50	12	6
50(12A)12	50	12	12
50(15A)2	50	15	2
50(15A)6	50	15	6
50(15A)12	50	15	12

Fonte: Autoria própria.

3.3 – CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

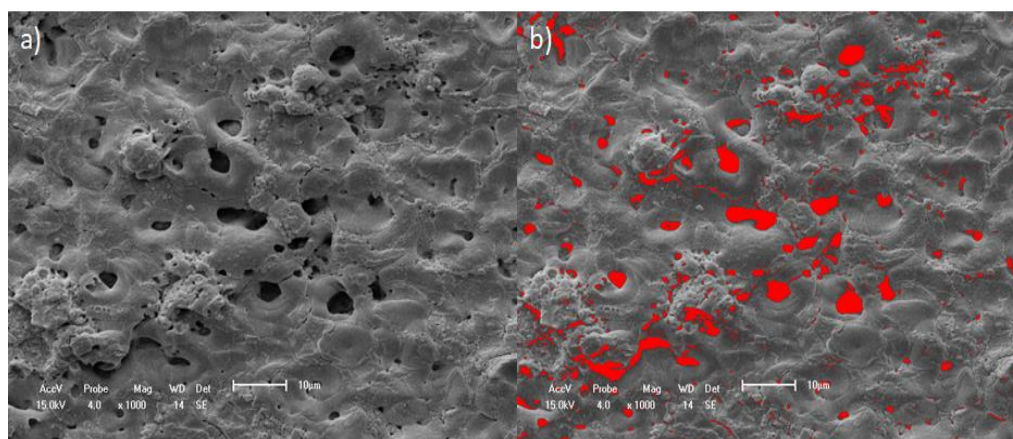
Foi realizada uma análise do aumento da voltagem ao longo dos tratamentos. Para isso, observaram-se os tratamentos com os maiores tempos de duração (12 minutos), haja vista que os parâmetros elétricos são os mesmos, para 2 e 6 minutos. O aumento da voltagem pelo tempo de tratamento foi registrado a cada 5 segundos, para cada uma das condições de tratamento. Com isso, foi possível analisar o momento em que houve a quebra dielétrica da camada passiva, permitindo comparar o início das micro-descargas para cada condição de tratamento.

Com o objetivo de se observar o comportamento dos micro-arcos, foi realizado um estudo comparativo da intensidade das micro-descargas presentes no sistema menos energético (amostra com ciclo de trabalho de 30% e densidade de corrente de 9A/dm²) e o mais energético (amostra com ciclo de trabalho de 50% e densidade de corrente de 15A/dm²). A escolha dessas configurações deve-se a facilidade de visualização da diferença de comportamento das micro-descargas, nessas condições extremas. Configurações similares dificultariam a percepção dessa diferença de comportamento, principalmente com relação a

intensidade e espaçamento entre elas. O estudo foi realizado em amostras tratadas durante 12 minutos, sendo possível, dessa forma, observar a evolução das micro-descargas durante um período mais longo.

Para verificar as características microestruturais e topográficas dos revestimentos por PEO, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo VEGA3 – Tescan, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. A porosidade foi calculada por meio de análise de imagem utilizando o software ImageJ, como apresentado na Figura 19. O tamanho de poros e a espessura dos revestimentos também foram mensurados com o auxílio desse software.

Figura 19 – Medição da porosidade através da análise de imagem utilizando o software ImageJ: em a) a morfologia da superfície e em b) a análise de imagem por contraste.

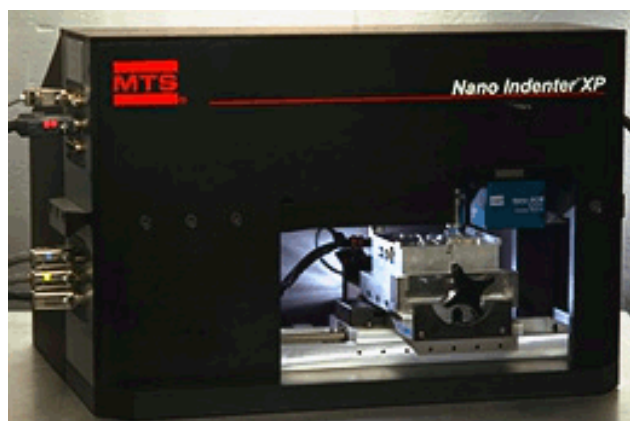


Fonte: Autoria própria.

A composição das fases dos revestimentos foi investigada por difração de raios-X rasante, através de um aparelho XRD 6000 da Shimadzu, com ângulo rasante de 7° e 0.5° . Os resultados foram analisados utilizando o software Match! e o seu banco de dados, bem como consulta à literatura. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

A nanodureza das superfícies foi analisada por meio de um NanoIndenter XP da MTS Systems Corporation, como o apresentado na Figura 20. Foram realizadas indentações com ponta piramidal Berkovich em 6 posições diferentes, com carga máxima de 300 mN. Curvas de carga–penetração foram obtidas, onde foi possível a mensuração da recuperação elástica das superfícies por meio da razão entre a profundidade de indentação máxima e a profundidade de indentação residual (Wheeler e colaboradores, 2012).

Figura 20 – Equipamento de ensaio de nanodureza.



Fonte: MTS Systems Corporation (2018)

O ensaio de riscamento também foi realizado utilizando um NanoIndenter XP da MTS Systems Corporation, com ponta piramidal Berkovich. O ensaio constou na penetração da ponta do indentador na superfície da amostra, avançando e causando um risco em direção ao vértice com velocidade de risco de $10 \mu\text{m/s}$, distância de $600 \mu\text{m}$ e carga crescente de 0 mN a 600 mN . O software do equipamento realizou a medição das deformações da superfície durante e após o risco, gerando curvas de profundidade de penetração–distância percorrida pelo indentador. Esse comportamento foi comparado com as imagens dos riscos obtidas por microscopia óptica, possibilitando a realização de uma análise qualitativa. Os ensaios de nanodureza e riscamento foram realizados no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná.

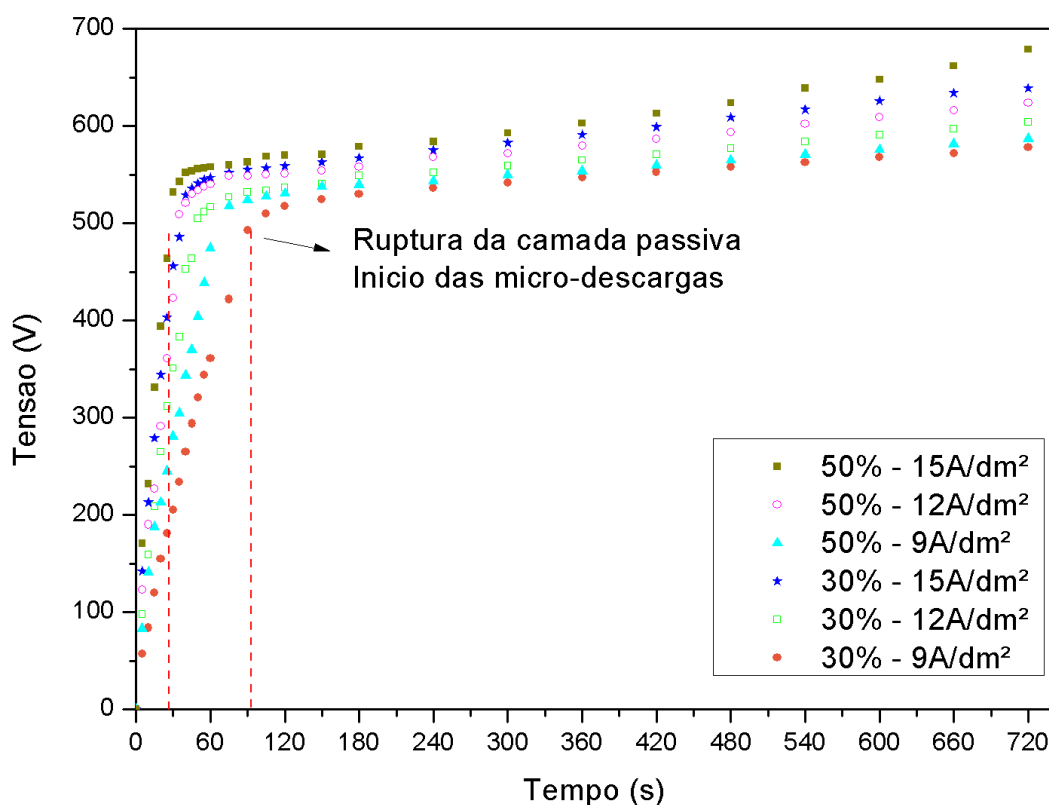
A resistência ao desgaste das superfícies foi obtida por ensaio de Calotest (microabrasão), por meio de um microabrasômetro PLINT modelo TE66. Foi utilizada uma esfera de aço AISI 52100 de aproximadamente 25 mm de diâmetro, com rotação de 150 rpm , aplicando uma carga de $0,2 \text{ N}$ nas superfícies. Também foi utilizada solução abrasiva com concentração de $7,5 \text{ g/L}$ de carbeto de silício com. O ensaio foi realizado em 4 diferentes pontos da superfície, variando o número de voltas da esfera (200 , 400 , 600 e 800) em cada ponto. Os diâmetros de impressão foram medidos por meio de microscopia óptica e, a partir disso, foi realizado o cálculo da distância percorrida (L) e do coeficiente de desgaste (K), por meio das equações (3) e (4), respectivamente.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – RESPOSTA TENSÃO-CORRENTE

A variação da tensão entre eletrodos em função do tempo, quando uma corrente constante é aplicada durante o tratamento, está apresentada na Figura 21.

Figura 21 - Variação da tensão entre eletrodos durante o tratamento para diferentes parâmetros aplicados ao processo de PEO.



Fonte: Autoria própria.

Percebe-se um aumento brusco de voltagem, que depois permanece aproximadamente constante durante o restante do tratamento. Essa mudança de comportamento da voltagem é característica desse tipo de tratamento e indica que houve a ruptura da camada de óxido passiva. É possível observar que esse aumento inicial da tensão é maior nas amostras com ciclo de trabalho de 50%, quando comparadas as do ciclo de 30% com mesmas densidades de corrente. Esse comportamento também foi observado no estudo de Dehnavi e colaboradores (2015), no qual foram realizados tratamentos em ligas de alumínio 6061 aplicando-se ciclos

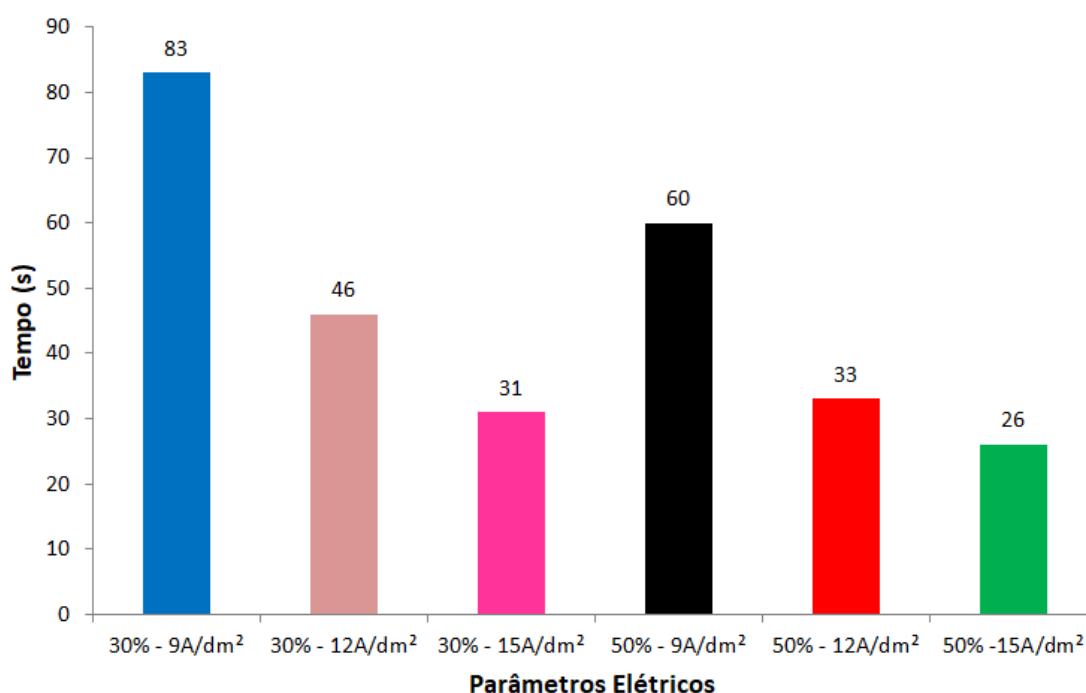
de trabalho de 20% e 80% com densidades de corrente de 10, 15 e 20 A/dm². Os resultados apontaram que a tensão do sistema foi maior com o aumento da densidade de corrente.

Isso pode ser justificado pela maior espessura da camada de óxido formada em maiores ciclos de trabalho, necessitando assim de mais energia para a quebra dessa barreira passiva. Então a tensão tende a ser maior, gerando uma alta diferença de potencial que culmina com as descargas cada vez mais intensas.

4.2 – COMPORTAMENTO DAS MICRO-DESCARGAS

A inclinação da primeira parte da curva, na Figura 21, é mais acentuada nos processos mais energéticos. Pulsos mais largos e maiores densidade de corrente apresentaram curvas mais inclinadas. Essas respostas afetam diretamente os tempos de início das primeiras descargas de plasma a partir da quebra dielétrica do filme passivo, pois aceleram o processo de oxidação da superfície do substrato que, ao atingir uma determinada espessura, acabam se rompendo pelas micro-descargas geradas pela alta diferença de potencial. Esse estudo é importante devido à necessidade de se observar quais parâmetros elétricos favoreceram a formação mais rápida do plasma eletrolítico na superfície das amostras. Está apresentado na Figura 22 o tempo de início das descargas para cada configuração elétrica.

Figura 22 – Tempo de início das micro-descargas.

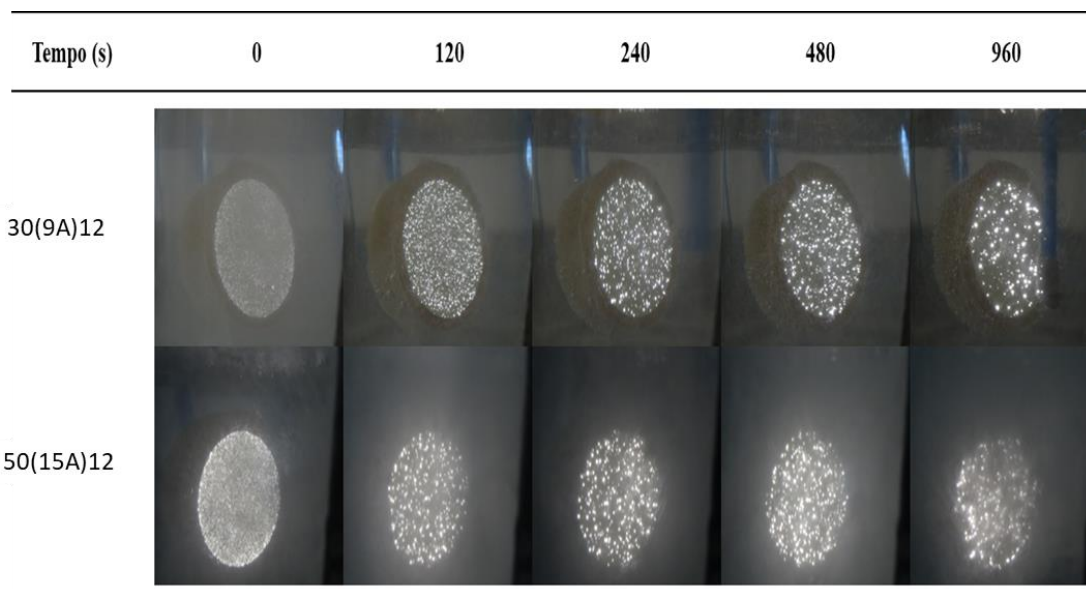


Fonte: Autoria própria.

A tensão e o comportamento das micro-descargas é dependente dos parâmetros elétricos do processo (GU et al., 2007). Dessa forma, a quebra dielétrica foi mais rápida nas amostras com densidade de corrente de 15 A/dm². As micro-descargas iniciaram mais rapidamente na condição 50%-15A/dm², evidenciando que a largura do pulso tem influência direta nesse fenômeno. O mesmo pode ser observado comparando as demais amostras de parâmetros similares. Além disso, observando cada ciclo de trabalho de forma independente, fica claro que o aumento da densidade de corrente contribuiu para a diminuição do tempo de ignição dessas micro-descargas.

O comportamento das micro-descargas do PEO está apresentado na Figura 23, onde são observadas as amostras 50(15A)12 e 30(9A)12, cujas condições apresentaram os maiores e menores valores de tensão, respectivamente, como pôde ser visualizado nas curvas tensão-tempo da Figura 21.

Figura 23 – Evolução das micro-descargas ao longo do tempo de PEO.



Fonte: Autoria própria.

O efeito luminescente nas amostras é resultado da alta densidade de energia em torno da amostra, agindo sobre a fase gasosa e causando colisões entre os átomos e elétrons. A presença dos micro-arcos foi observada quando os valores de tensão atingiram a faixa entre 450V–470V, caracterizando a mudança do sistema de eletrólise convencional para eletrólise a plasma.

Nota-se que as descargas na amostra 50(15A)12 são mais intensas ao longo de todo o processo e que o eletrólito se apresenta mais turvo, principalmente devido à evolução dos

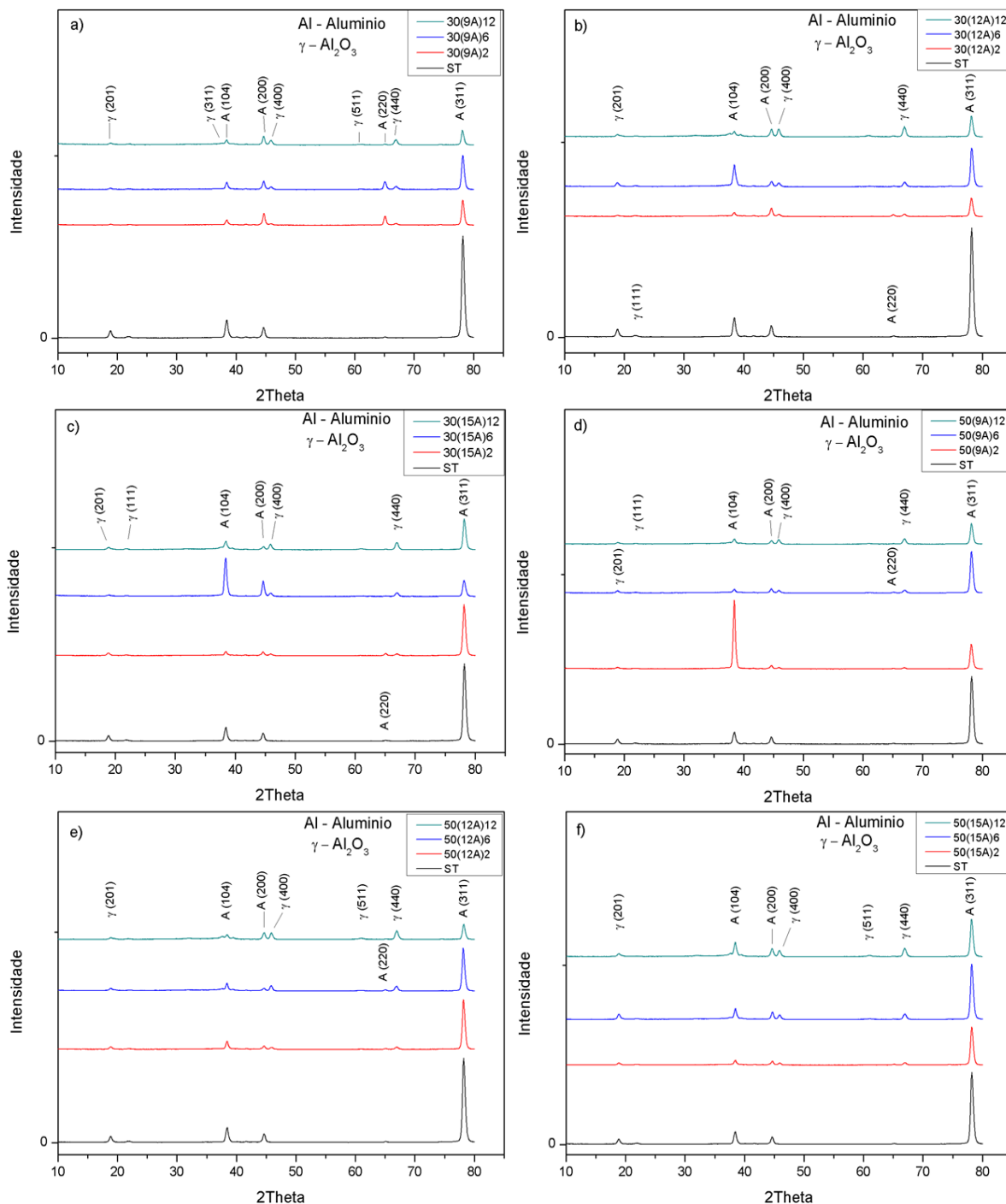
gases da eletrólise ser mais intensa. Além disso, para ambas as condições, percebeu-se, inicialmente, que as micro-descargas iniciam com uma baixa densidade espacial e que ao longo do tratamento tornam-se mais intensas e espaçadas. Isso decorre em resposta ao crescimento e compactação do filme ao longo do tratamento. A quantidade de pontos concentradores de cargas diminui, reduzindo os locais facilitadores da passagem da energia para o meio eletrolítico. Então, nesses pontos concentradores de cargas restantes, o campo elétrico se concentra de forma mais intensa e as micro-descargas tendem a romper o filme com uma maior intensidade.

Portanto, a mudança dos parâmetros elétricos podem resultar na alteração das características das micro-descargas, no que se refere à densidade espacial e intensidade, durante o processo. Essas características são fundamentais na determinação das condições térmicas e químicas durante o PEO, e como resultado, desempenham uma importante função na morfologia, na formação das fases e na composição dos revestimentos óxidos.

4.3 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O espectro de difração de raios-X das superfícies das amostras tratadas por PEO estão apresentadas na Figura 24. Visando uma análise mais detalhada da composição de fases das superfícies, optou-se por realizar o ensaio com ângulo de incidência rasante de 7.0° graus. Dessa forma, o feixe não teria um grau de penetração profundo na amostra, o que poderia levar a um resultado onde os picos do alumínio do substrato se sobreporiam aos da camada de óxido. Com essa análise foi possível observar que o tratamento PEO favoreceu a formação de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na superfície do substrato. Nota-se que ocorre a redução da intensidade dos picos de alumínio e aumento da intensidade de picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à medida que os tempos de tratamento se prolongam, o que pode caracterizar que a espessura da camada de óxido tende a aumentar com o aumento do tempo de tratamento.

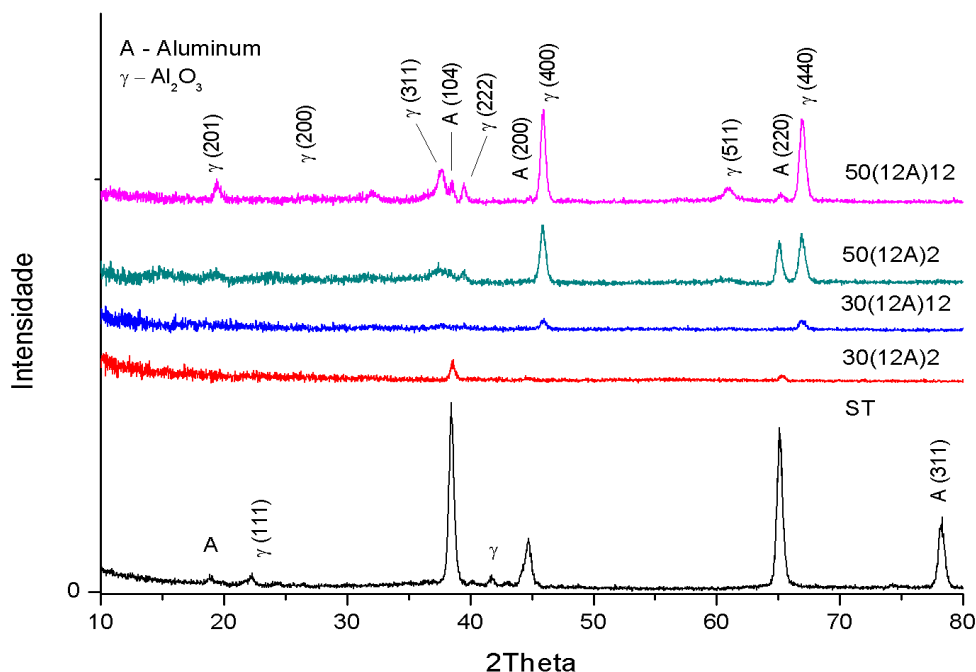
Figura 24 – Difratomogramas de raios-X (com ângulo de incidência rasante de 7.0 graus) dos revestimentos cerâmicos formados por PEO para os grupos de amostras [a] 30% - 9A/dm², [b] 30% - 12A/dm², [c] 30% - 15A/dm², [d] 50% - 9A/dm², [e] 50% - 12A/dm² e [f] 50% - 15A/dm².



Objetivando confirmar que a fase majoritária dos revestimentos é de óxido de alumínio, foram selecionadas algumas amostras com parâmetros de densidade de corrente intermediário (12A/dm²) com as condições extremas de duração de tratamento (2 e 12

minutos), para ambos os ciclos de trabalho. O mesmo comportamento foi observado nas demais condições. O resultado é apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Difratomogramas de raios-X (com ângulo de incidência rasante de 0.5 graus) das superfícies de óxido de alumínio formadas por PEO.



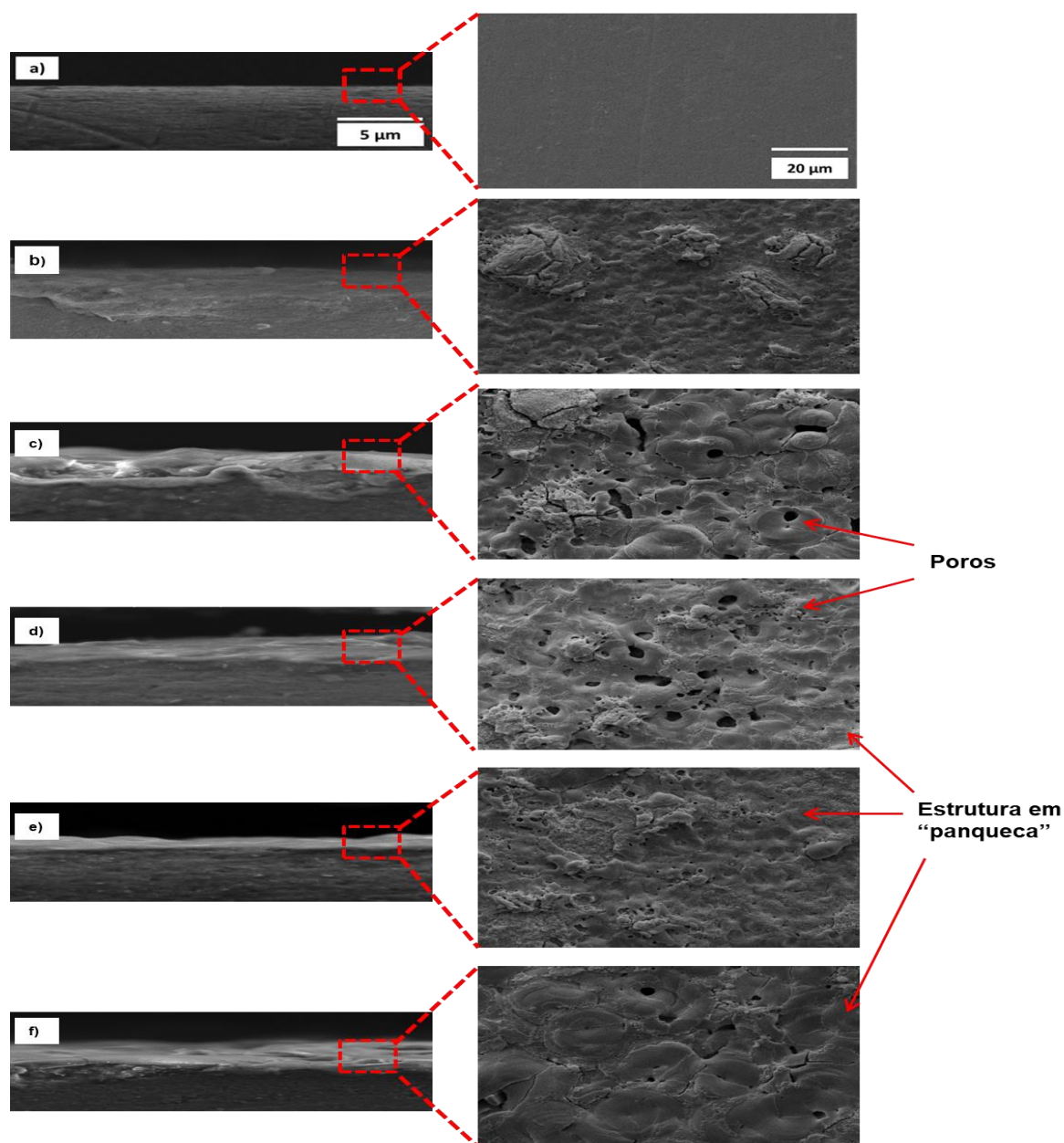
É possível observar que para um ângulo de incidência de 0.5 graus, os picos característicos do alumínio são extremamente reduzidos em todos os valores de 2Theta e praticamente não aparecem nas amostras revestidas, sendo γ -Al₂O₃ a fase majoritária. Essas respostas diferentes podem ser justificadas pelas espessuras dos revestimentos serem tão finas que mesmo utilizando um ângulo de incidência rasante de 7.0 graus, o feixe penetrou na superfície, transpassou a camada de óxido e atingiu, com maior intensidade, o substrato de alumínio. Por outro lado, com a aplicação de um ângulo de incidência rasante de 0.5 graus, o feixe penetrou a amostra de forma mais superficial, permitindo a comprovação de que as superfícies são constituídas em sua maior parte por óxido de alumínio.

4.4 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) demonstrou que o tratamento alterou completamente as características morfológicas das superfícies. As amostras tratadas apresentaram uma morfologia porosa, típica de revestimentos por PEO. Observa-se

que essa morfologia é caracterizada por apresentar poros esféricos ou irregulares, grandes ou pequenos e desníveis. As seções transversais dos revestimentos formados em diferentes condições de tratamento apresentaram uma fina camada de óxido de alumínio. Observando a seção transversal, confirma-se que os revestimentos são irregulares e rugosos. As diferentes características morfológicas observadas nas superfícies e nas seções transversais estão apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Características morfológicas da seção transversal (8000x) e da superfície (1000x) dos tratamentos por PEO, representadas pelas amostras [a] sem tratamento, [b] 30(9A)2, [c] 30(12A)12, [d] 30(15A)6, [e] 50(12A)2, [f] 50(15A)12.

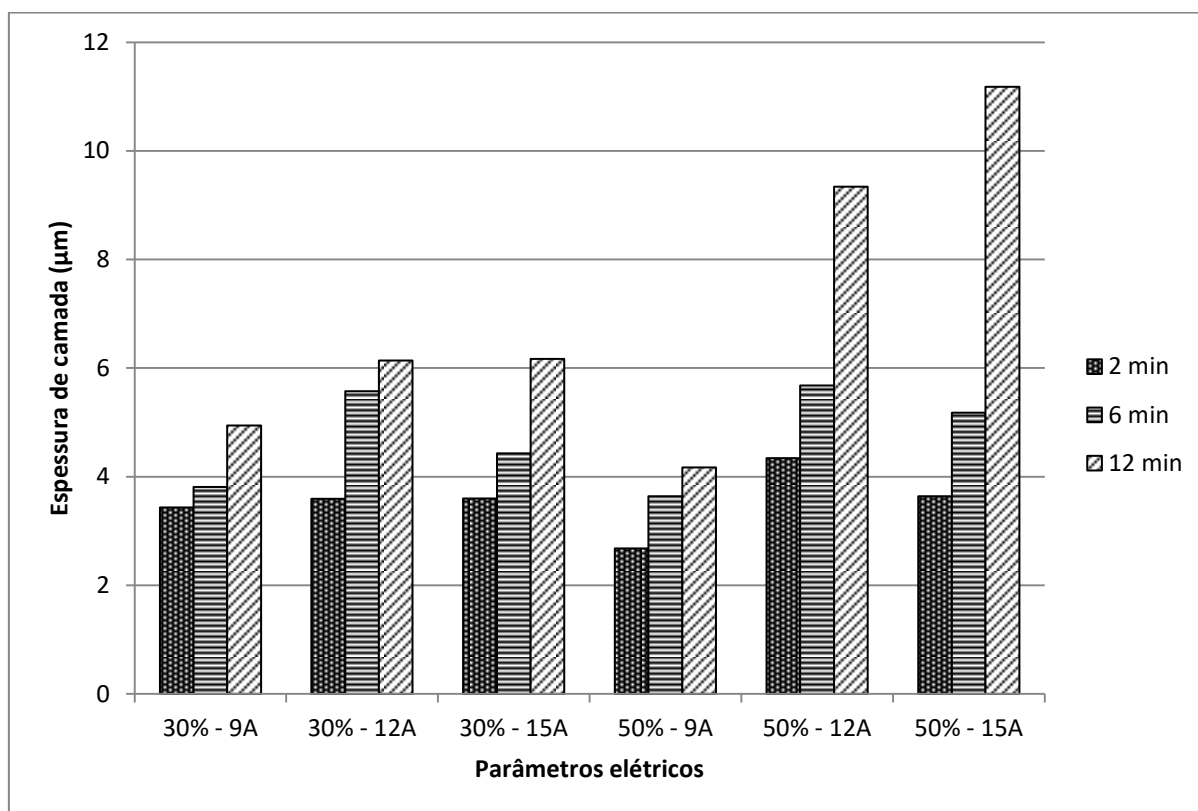


Fonte: Autoria própria.

Estruturas batizadas por alguns autores por “panquecas” foram observadas em alguns revestimentos (ERFANIFAR et al., 2017). Essas estruturas são formadas principalmente em tratamentos mais longos. O diâmetro médio das crateras na superfície do revestimento tende a aumentar quanto mais longo for o tratamento, enquanto que o número de poros por unidade de área é reduzido. A alumina fundida sai pelo canal e rapidamente solidifica pelo contato com o eletrólito, formando estruturas desse tipo. Isso ficou mais evidente nas amostras 30(12A)12, 30(15A)12, 50(12A)12 e 50(15A)12.

As medidas de espessura dos revestimentos óxidos estão apresentadas na Figura 27. É demonstrado que a espessura do revestimento aumenta visivelmente com a duração do tempo de tratamento. Os parâmetros elétricos também influenciaram na formação dos revestimentos, muito embora as mudanças não sejam tão evidentes quanto pela mudança do tempo de tratamento. Essas características são comuns em tratamentos por PEO e podem ser confirmadas nos trabalhos de Martin et al (2015), Xie et al (2017), entre outros autores.

Figura 27 – Espessura da camada das amostras tratadas por PEO.

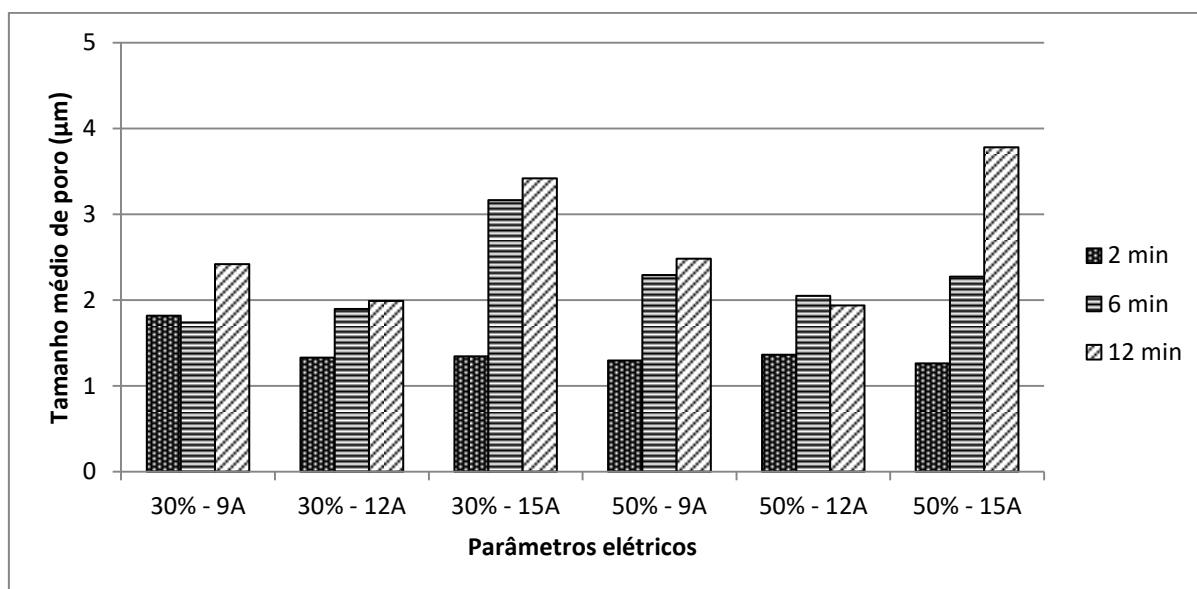


Fonte: Autoria própria.

Os resultados de espessura compactuaram com os resultados verificados no DRX, onde se esperava que as amostras tratadas por períodos mais longos apresentassem maior espessura de camada, pois as intensidades dos picos de alumínio diminuía e a intensidade dos picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentava quanto mais longo forem os tratamentos. A amostra 50(15A)12 apresentou a maior espessura de camada, combinando os parâmetros de maior largura de pulso, densidade de corrente e tempo de tratamento. Para os ambos os ciclos de trabalho, 30% e 50%, as maiores densidades de corrente resultaram na formação de camadas mais espessas, com maiores crateras e estruturas irregulares nas superfícies. Esse comportamento já era esperado, haja vista que a literatura esclarece que em tratamentos mais energéticos o mecanismo de oxidação se dá de forma mais rápida (KIM et al 2011; DEHNAVI et al 2015). Aliado a esse fator, é natural que o maior tempo de oxidação por PEO produza superfícies mais espessas, pois o processo de oxidação e formação da camada se dá de forma mais prolongada.

Os tamanhos médios dos poros foram calculados e expressos na Figura 28. Dentre as amostras, a 50(15A)12 apresentou o maior tamanho médio de poro, seguido da amostra 30(15A)12. As superfícies com menor tamanho de poro foram a 50(15A)2 e 50(9A)2, com tamanhos de 1,260 μm e 1.294 μm , respectivamente. Wang et al (2013) afirma que a variação das condições de tratamento sejam elas, nesse caso, do tempo do processo, densidade de corrente ou largura do pulso, podem ocasionar transformações drásticas na morfologia do óxido formado.

Figura 28 – Tamanho médio de poro das amostras tratadas por PEO.

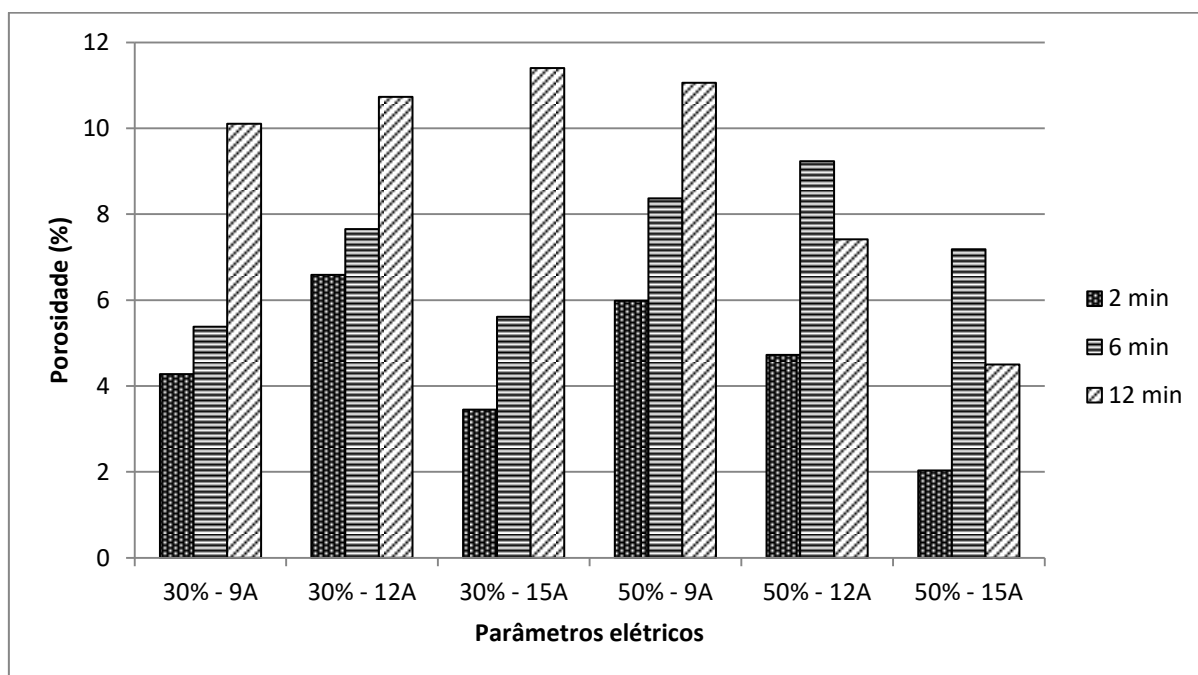


Fonte: Autoria própria.

As micro-descargas desempenham uma função fundamental na formação dos poros nas superfícies, pois além de abrirem crateras no revestimento, ainda facilitam o escape de gases que ficam aprisionados no óxido fundido. Quando ocorre o resfriamento da superfície, esses gases apreendidos são liberados, deixando espaços vazios na forma de poros. Este processo se intensifica quanto mais energético foi o sistema e quanto mais longo for o tratamento (BAYATI et al., 2010; DEHNAVI et al., 2015; GOWTHAN et al., 2016).

O cálculo da porosidade das superfícies foi realizado através do software ImageJ, utilizando uma ferramenta de contraste, como apresentado na Figura 19, os resultados estão expressos na Figura 29. Foi observado, em amostras com mesmos parâmetros elétricos, que o aumento dos tempos de tratamento resultou em superfícies mais porosas.

Figura 29 – Porosidade superficial das amostras tratadas por PEO.



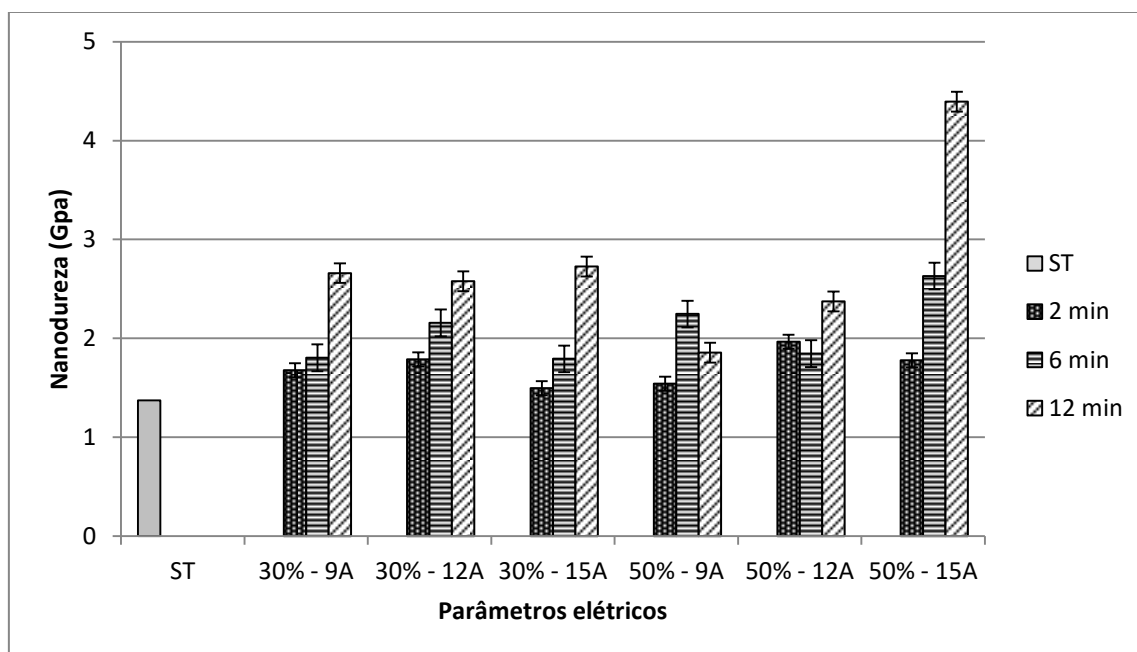
Fonte: Autoria própria.

Ao contrário das demais amostras, 50(12A)12 e 50(15A)12 apresentaram uma pequena redução da porosidade. O que pode ser um processo natural do tratamento, quando se trabalha com altas densidades de energia e períodos de tratamento mais longos, pois ocorre o favorecimento do alumínio fundido se desprender pelas cavidades existentes, sofrer oxidação e solidificar, formando estruturas em “panqueca”. Essas estruturas se formam justamente nas cavidades maiores da superfície e acabam eliminando o poro ali existente após a solidificação do óxido.

4.5 – ENSAIOS DE NANODUREZA

Os resultados dos ensaios de nanodureza estão apresentados na Figura 30. Observa-se que a nanodureza foi aumentada em todas as condições de tratamento. No ciclo de trabalho de 30%, os valores de nanodureza aumentam quando se aumenta o tempo de tratamento e/ou a densidade de corrente. Já os resultados para o ciclo de trabalho de 50% demonstraram-se irregulares com a modificação dos parâmetros de tratamento, onde algumas amostras demonstraram nanodureza superficial inferior em relação a parâmetros de tratamento menores, como por exemplo, a amostra 50(12A)6, que obteve valor inferior de dureza em comparação às amostras 50(9A)6 e 50(12A)2 com menores densidade de corrente e tempo de tratamento, respectivamente. Muito embora a amostra 50(12A)6 tenha obtido um revestimento mais espesso, essa resposta mecânica pode ser explicada pelo fato dessa amostra possuir maiores valores de porosidade e tamanho de poro. Isso porque o poro atua como um concentrador de tensões que reduz a área de concentração da carga, então micro-trincas podem ser formadas mais facilmente, reduzindo a nanodureza da superfície.

Figura 30 – Resultados da nanoindentação nas superfícies de alumínio tratadas por PEO.



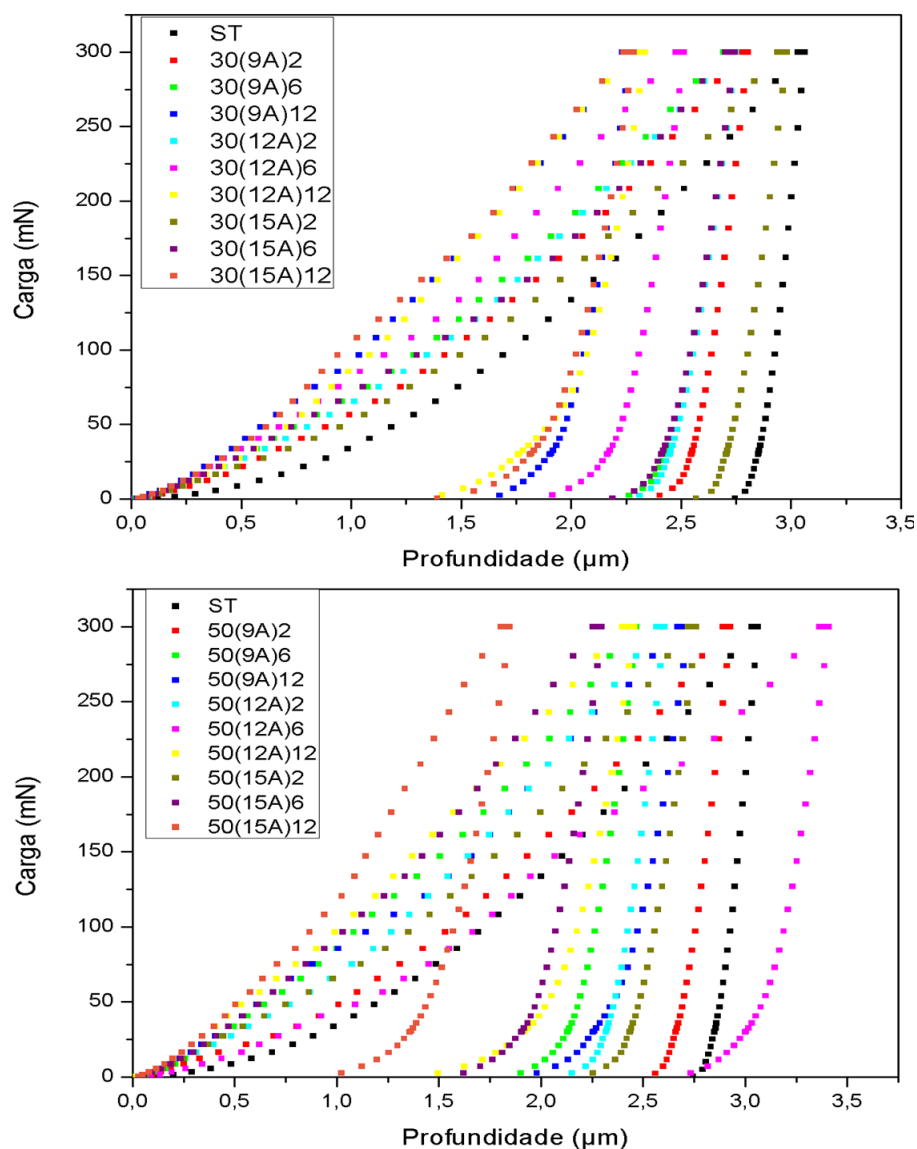
Fonte: Autoria própria.

Portanto, observando os resultados desse estudo, fica evidente que a influência dos poros na propriedade de nanodureza das superfícies é tão relevante quanto à espessura de

camada. Respostas similares a esse estudo foram encontradas na literatura. Javidi e Fadaee (2013) realizaram o PEO em superfícies de uma liga de alumínio 2024 com uma densidade de corrente de aproximadamente 10A/dm^2 , variando os tempos de tratamento em 10, 20, 30 e 40 minutos. Os maiores resultados do teste de microdureza foram obtidos no tempo de tratamento de 10 minutos, apesar de essa condição ter apresentado a menor espessura de camada de revestimento. Os autores esclarecem que é evidente que os maiores tempos de tratamento irão produzir revestimentos mais espessos. No entanto, a redução da dureza em tratamentos mais longos é justificada pelo aumento da rugosidade e da porosidade do revestimento.

As curvas de profundidade de penetração de carga dos revestimentos são observadas na Figura 31. O comportamento dessas curvas é atribuído à dureza da superfície, como também ao efeito de sua rugosidade, da porosidade subjacente e de sua própria fragilidade. As amostras com maior rugosidade e porosidade na superfície tendem a produzir valores de dureza mais baixos, uma vez que esses defeitos reduzem a resistência mecânica dos revestimentos. É possível perceber que a recuperação elástica das amostras revestidas por PEO é significativamente maior quando comparada com uma superfície sem revestimento. Essa recuperação é uma resposta ao alívio de tensões internas que são armazenadas durante a aplicação da carga pelo indentador. As discordâncias se movimentam e tendem a se rearranjar quando a carga é retirada.

Figura 31 – Curvas de carga-profundidade de penetração para nanoindentações nas amostras com ciclos de trabalho de [a] 30% e [b] 50%.



Fonte: Autoria própria.

As curvas de carga-profundidade de penetração demonstram que para o ciclo de trabalho de 30%, os tratamentos mais longos [30(9A)12, 30(12A)12 e 30(15A)12] apresentaram os menores valores de penetração. Muito embora essas amostras tenham demonstrado possuir maior tamanho de poro e porosidade, o que evidencia que as camadas mais espessas influenciaram no aumento da resistência à penetração do indentador. Para o ciclo de trabalho de 50%, esse comportamento também foi observado na amostra 50(15A)12, a qual obteve o melhor resultado dentre todos os tratamentos.

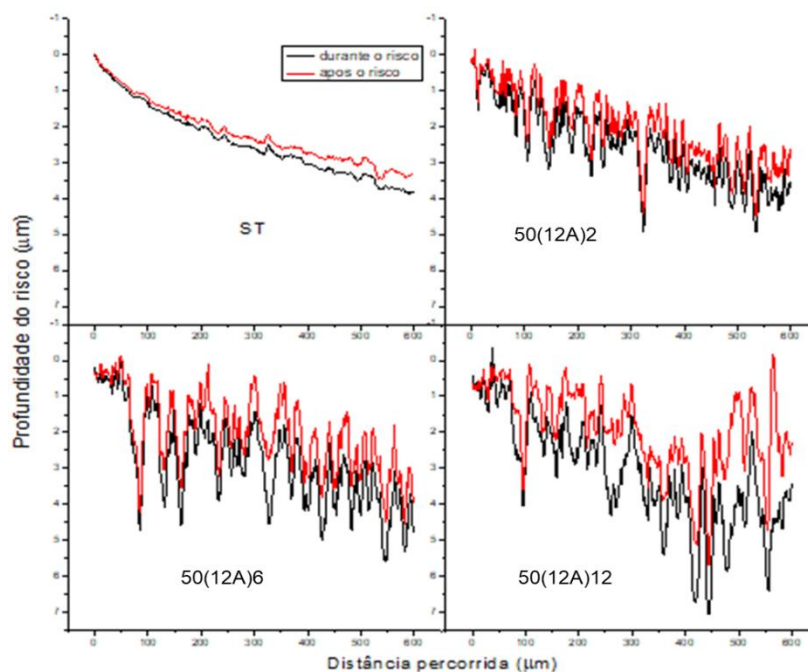
4.6 – ENSAIO DE RISCAMENTO

O ensaio de riscamento demonstrou que a recuperação elástica e a resistência ao risco das superfícies de PEO são superiores ao da superfície do alumínio comercial puro, sem tratamento. Os resultados mais evidentes foram observados nas amostras tratadas durante períodos mais longos. Para demonstrar essas respostas, serão comparados resultados de amostras de mesmo ciclo de trabalho e densidade de corrente. Esse padrão de respostas das superfícies foi similar para todas as outras configurações.

As curvas de profundidade do risco vs distância percorrida apresentam as respostas das superfícies durante e após o risco, na Figura 32. Nota-se que as variações de profundidade na superfície da amostra ST são pequenas quando comparadas com as amostras PEO.

O tempo de tratamento parece ser determinante no comportamento das superfícies frente a ação de riscos. Na comparação das curvas apresentadas pela Figura 32 a amostra 50(12A)12 apresentou a maior recuperação elástica. Esse comportamento também foi observado em todas as amostras com duração de tratamento de 12 minutos. Em ensaios realizados em outras condições, a variação do ciclo de trabalho e da densidade de corrente não resultou em respostas com diferenças significativas.

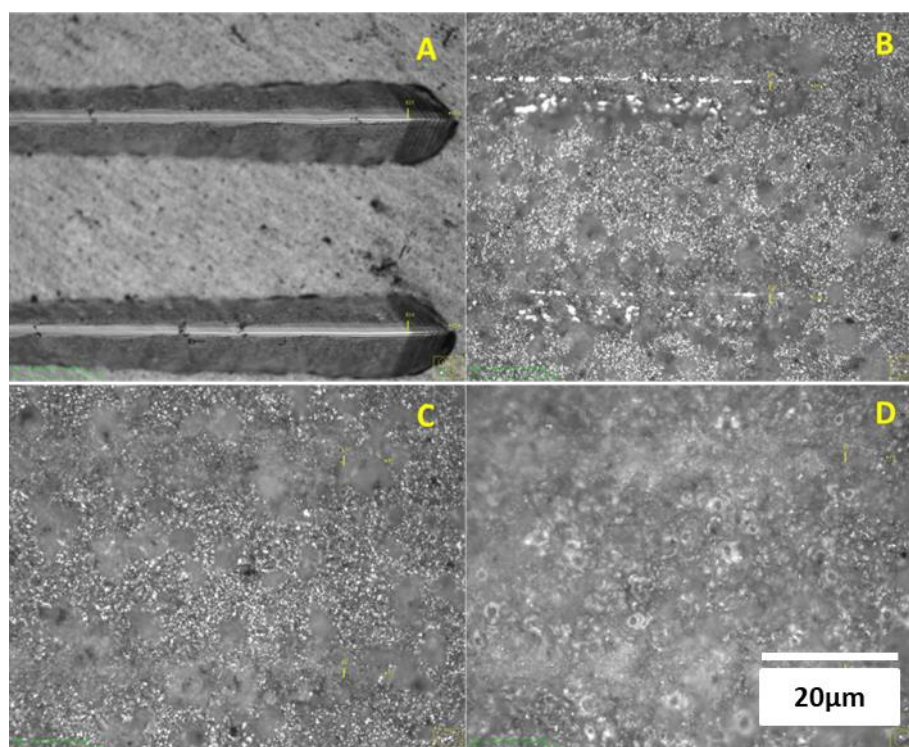
Figura 32 – Curvas Profundidade do risco x Distância percorrida.



Fonte: Autoria própria.

Para uma análise qualitativa mais detalhada faz-se necessário confrontar esses resultados com as imagens dos riscos nas superfícies das amostras, como apresenta a Figura 33 em imagens obtidas por Microscopia Óptica. É possível observar que o risco está claramente mais evidenciado na Figura 33(a) que mostra a superfície polida sem tratamento PEO. Na Figura 33(b), a amostra 50(12A)2 apresentou uma resistência ao risco considerável. No entanto, para essa condição, substrato ainda foi atingido pelo indentador. Por outro lado, nas Figuras 33(c) e 33(d), as amostras 50(12A)6 e 50(12A)12, respectivamente, demonstraram uma resistência bem superior, não apresentando marca aparente de riscamento. Além disso, muito embora essas amostras tenham apresentado maiores porosidade e tamanhos de poros, as suas recuperações elásticas foram maiores. Os detritos liberados e as mudanças na morfologia da superfície foram praticamente nulos na amostra 50(12A)12, uma vez que a camada de Al_2O_3 manteve a sua integridade. Isso pode estar associado tanto ao aumento da dureza como, principalmente, a maior espessura de camada de óxido de alumínio, o que elevou consideravelmente a resistência dessas superfícies. Dessa forma, pode-se afirmar que o tempo de tratamento é um fator determinante na resposta do material a esse tipo de análise.

Figura 33 – Micrografias do ensaio de riscamento realizado nas amostras [a] ST [b] 50(12A)2 [c] 50(12A)6 e [d] 50(12A)12, com aumento de 1000x.



Fonte: Autoria própria.

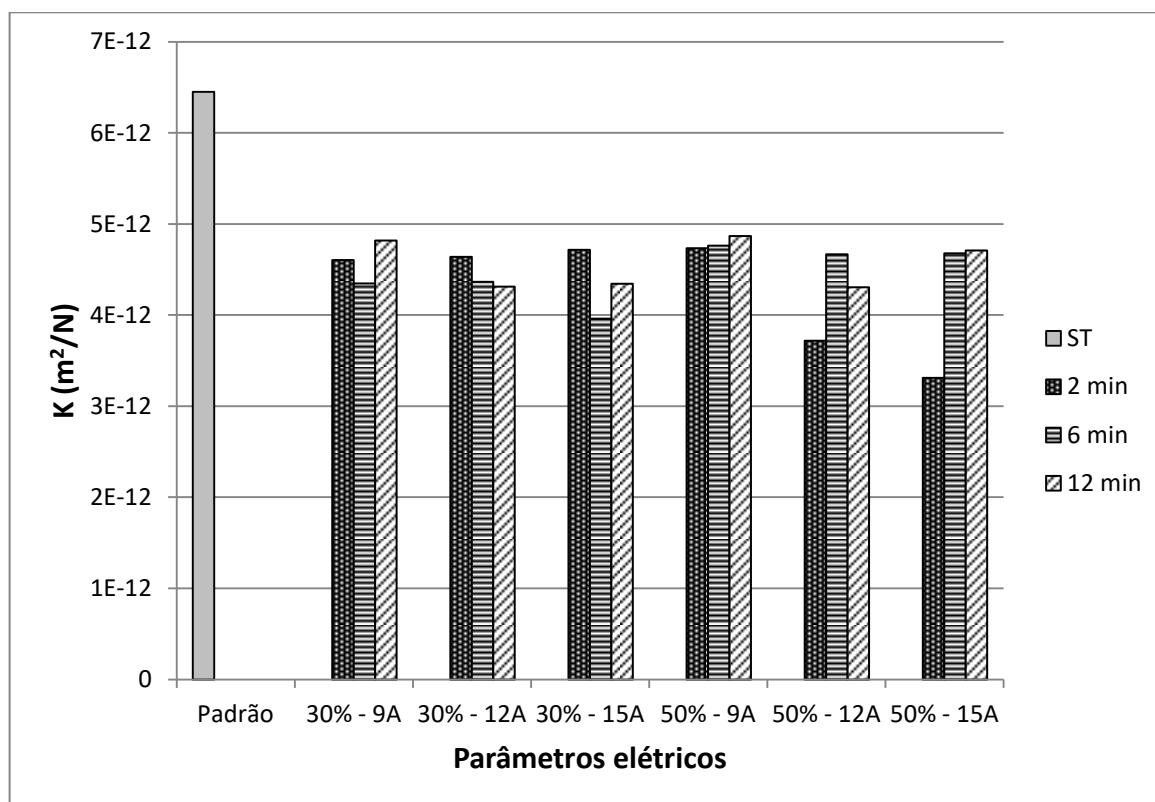
Os resultados do ensaio de riscamento obtidos nesse estudo foram compatíveis com os resultados encontrados na literatura (SANTOS et al., 2017). Como a camada funcional (vide Figura 6 deste trabalho) constitui cerca de 70% do revestimento PEO, o aumento do tempo de tratamento possibilitou a formação de superfícies mais espessas, conseqüentemente, camadas funcionais mais volumosas. Dessa forma, mesmo com porosidade superficial, esses revestimentos formaram barreiras que, quanto maior a espessura, maior a ação protetora contra ações de riscamento na superfície do material.

4.7 – DESGASTE SUPERFICIAL

As amostras foram submetidas a ensaios de Calotest para investigar o comportamento ao desgaste. Através dos resultados do ensaio foi possível calcular o coeficiente de desgaste (K) de cada uma das amostras. Um comparativo entre a amostra sem tratamento e as demais amostras tratadas por PEO está apresentado na Figura 34.

É possível observar que a amostra sem tratamento obteve o maior valor de K, indicando uma menor resistência ao desgaste. Por outro lado, as amostras revestidas por óxido de alumínio obtiveram valores reduzidos desse coeficiente numa faixa entre 24,52% e 48,63%, representada pelas amostras 50(9A)12 e 50(15A)2, respectivamente. Isso confirma que o revestimento de superfícies de alumínio por PEO são efetivos no aumento da resistência ao desgaste.

Figura 34– Comparação dos valores de coeficiente de desgaste (K).



Fonte: Autoria própria.

De forma geral, em tratamentos de alumínio por PEO, a resistência ao desgaste irá responder a dois fatores: a dureza da camada de óxido e a morfologia do revestimento (GOWTHAM et al 2016). Observa-se que houve uma melhora da resistência ao desgaste em todas as superfícies tratadas. O comportamento de desgaste das amostras desse estudo respondeu de forma mais acintosa as características morfológicas dos filmes. Percebe-se que apesar da amostra 50(15A)12 ter apresentado valores de dureza muito superiores às demais, ela apresentou um dos maiores valores de K. Isso pode ser justificado pelo tamanho dos poros desse revestimento, em torno de 3,78µm contra apenas 1,26µm da amostra 50(15A)2, cuja espessura de camada foi quase quatro vezes menor e ainda apresentou uma das porosidades mais baixas, em torno de 2,06%. Além disso, a fragilidade dos revestimentos também pode ser um fator determinante, já que materiais mais duros e rígidos tendem a exibir esse tipo de comportamento. Dessa forma, justifica-se que os revestimentos mais compactos, com menos defeitos estruturais, apresentam maior resistência ao resgaste.

5 – CONCLUSÕES

Nesse estudo, superfícies de alumínio comercial puro foram revestidas com óxido de alumínio através da técnica de oxidação por plasma eletrolítico (PEO) aplicando-se ciclos de trabalho de 30% e 50%, com valores de t_{on} de 30 μ s e 50 μ s, respectivamente. Também foram adotados como parâmetros de tratamento, diferentes densidades de corrente (9; 12 e 15 A/dm²) e tempos de tratamento (2; 6 e 12 minutos), que foram combinados com ambos os ciclos de trabalho.

A difração de raios-x demonstrou que o tratamento por PEO favoreceu a formação de óxido de alumínio na superfície do alumínio comercial puro. Através de ensaios com ângulos de incidência rasante de 0.5° e 7° graus, ficou constatada γ -Al₂O₃ como fase majoritária. Além disso, demonstrou a importância desse tipo de ferramenta de análise quando aplicada a estudos voltados à Engenharia de Superfícies, onde se busca trabalhar com revestimentos de espessura cada vez menores.

O estudo comprovou a importância desses parâmetros na formação do revestimento, no que se refere a sua morfologia e propriedades. Foi possível observar que a maior largura do pulso, bem como os maiores valores de densidade de corrente, contribuiu de maneira mais intensa para o aumento da porosidade dos revestimentos. O tempo de tratamento foi mais relevante na formação de camadas de óxido mais espessas, principalmente em combinação com condições de tratamento mais energéticas.

O ensaio de nanodureza revelou que a nanodureza das superfícies foi melhorada para todas as condições de tratamento, com destaque para a amostra 50(15A)12, que obteve uma dureza quase quatro vezes maior do que a da amostra sem tratamento. No entanto, as respostas desse ensaio se mostraram bastante sensíveis as modificações superficiais, muito provavelmente pela instabilidade das superfícies devido a rugosidade e presença de poros.

O revestimento de óxido de alumínio produzido por PEO possibilitou um aumento considerável na resistência ao risco das superfícies de alumínio, apresentando uma significativa recuperação elástica dessas superfícies, principalmente quando levado em consideração tratamentos mais prolongados.

O tratamento por PEO se mostrou extremamente eficiente no aumento da resistência ao desgaste em superfícies de alumínio comercial, principalmente quando se consegue produzir superfícies mais compactas. A eficiência de redução do coeficiente de desgaste beirou os 50%, o que prova a eficiência da técnica.

Esse estudo comprovou a que técnica de Oxidação por Plasma Eletrolítico pode produzir excelentes resultados no que diz respeito à confecção de revestimentos cerâmicos uniformes em superfícies de alumínio comercial puro. Como foi observado, o aumento das propriedades mecânicas e tribológicas foram bastante satisfatórias. No entanto, novos estudos devem ser realizados para que se obtenha um maior controle sobre processo.

6 – REFERÊNCIAS

ALVES JR., C., **Nitretação a plasma – Fundamentos e aplicações**. 1ª Edição, Editora UFRN, Natal – RN, 2001.

ANTÔNIO, C. A. **Deposição de filmes por plasma eletrolítico de ligas de alumínio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, POSMAT, Sorocaba, 2011.

ANTUNES, J. M. A. **A indentação de materiais maciços e filmes finos: Modelação e análise inversa**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2006.

BAYATI, M.R.; MOSHFEGH, A.Z.; GOLESTANI-FARDA, F. Effect of electrical parameters on morphology, chemical composition, and photoactivity of the nano-porous titania layers synthesized by pulse-microarc oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 55, 2010, p. 2760–2766.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of Plasma Physics**, 2004.

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. **Handbook of Tribology: Materials, Coatings, and Surface Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.

CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**. v.1, ed.2, New York, 1984.

CHENG, Y.; WU, F.; MATYKINA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, GE. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2. **Corrosion Science**. v. 59, p. 307–315, 2012.

CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. **Acta Materialia**. v. 54, p. 1985–1993, 2016.

CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W.T. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. **Surface & Coatings Technology**. v. 199, 2005, p.168–176.

DEHNAVI V. **Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation**. University of Western Ontario – Electronic Thesis and Dissertation Repository. Paper 2311. 2014.

DEHNAVI, V.; LUAN, B. L.; LIU, X. Y.; SHOESMITH, D. W.; ROHANI, S. Correlation between plasma electrolytic oxidation treatment stages and coating microstructure on aluminum under unipolar pulsed DC mode. **Surface & Coatings Technology**, v. 269, 2015, p. 91–99.

DEHNAVI, V.; SHOESMITH, D.W.; LI, B.; YARI, M.; YANG, X. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage. **Mater Chemistry and Physics**. v. 161, 2015, p. 49–58

DEHNAVI, V.; YANG, X.; LI, B.; SHOESMITH, D.W.; ROHANI, S. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface & Coatings Technology**. v. 251, 2014, p.106–114.

ERFANIFAR, E.; ALIOFKHAZRAEI, M.; NABAVI, H. F.; SHARIFI, H.; ROUHAGHDAM, A. S. Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum. **Materials Chemistry and Physics**, v. 185, 2017, p. 162–175.

GARCIA A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais**, 2ª Edição, LTC, Rio de Janeiro–RJ, 2012.

GLADKOV, R. **Pequena enciclopédia da energia nuclear**. v.1, Editorial Estampa, Lisboa, 1973.

GOWTHAM, S.; ARUNNELLAIPAN, T.; RAMESHBABU, N. An investigation on pulsed DC plasma electrolytic oxidation of cp-Ti and its corrosion behaviour in simulated body fluid. **Surface & Coating Technology**, v. 301, 2016, p. 63–73.

GU, W-C; LV, C-H; CHEN, H.; CHEN, G-L.; FENG, W-R.; YANG, S-Z. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy. **Materials Science and Engineering A**, v. 447, 2007, p. 158–162.

HUSSEIN, R.O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D.O.; YEROKHIN, A.; MATTHEWS, A. Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, **Journal of Physics. D. Appl. Phys.**, v. 43, 2010, p. 105203–105216.

HUSSEIN, R.O.; ZHANG, P.; NIE, X.; XIA, Y.; NORTHWOOD, D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. **Surface & Coatings Technology**. v. 206, 2011, p. 1990–1997.

JAVIDI, M.; FADAEI, H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behaviour. **Applied Surface Science**, v. 286, 2013, p. 212 –219.

JIANG, B. L.; WANG, Y. M. Plasma Electrolytic Oxidation Treatment of Aluminum and Titanium Alloys, in: H. Dong (Ed.), **Surface Engineering Light Alloy. Aluminum, Magnesium, Titanium Alloy.**, Woodhead Publishing, 2010, p. 110–153.

JOVOVIĆ, J; STOJADINOVIĆ, S.; ŠIŠOVIĆ, N.M; KONJEVIĆ, N. Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v. 113, 2012, p. 1928–1937.

KATZEN, D.; LEVY, E.; MASTAI, Y. Thin films of silica-carbon nanocomposites for selective solar absorbers. **Applied Surface Science**. v. 248(1-4), 2005, p. 514–517.

KHAN, R.H.U.; YEROKHIN, A.; LI, X.; DONG, H.; MATTHEWS, A. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration, **Surface Coatings Technology**, v. 205, 2010, p. 1679–1688.

KIM, H.N; LEE, S.K. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study. **American Mineralogist**, v. 98, 2013, p. 1198–1210.

KIM, Y.; KIM, D.; PARK, H.; CHUNG, U.; CHUNG, W. Effect of current step-down on the growth and hardness of PEO coatings on Al6061 alloy. **Procedia Engineering**, v. 10, 2011, p. 2809–2814.

LORENZI, R. F.; PEROTTONI, C. A.; ZORZI, J. E. Adaptação de um equipamento para ensaios de desgaste em materiais cerâmicos. *Cerâmica*, v.56, 2010, p. 315–319.

MALAYOGLU, U.; TEKIN, K. C.; MALAYOGLY, U; SHRESTHA, S. 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**, 2011, p. 7451-7460.

MARTIN, J.; LEONE, P.; NOMINÉ, A.; VEYS-RENAUX, D.; HENRION, G.; BELMONTE, T. Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium, **Surface & Coatings Technology**, v. 269, 2015, p. 36-46.

MARTIN, J.; MELHEM, A.; SHCHEDRINA, I.; DUCHANOY, T.; NOMINÉ, A.; HENRION, G. et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Surface & Coatings Technology**. v. 221, p. 70–76, 2013.

MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; MOHAMED, A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium. **Corrosion Science**. v. 51, 2009, p. 2897–2905.

MATYKINA, E.; BERKANI, A.; SKELDON, P; THOMPSON, G.E. Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation for titanium. **Eletrochimica Acta**. v. 53, 2007, p. 1987-1994.

MOON, S.; JEONG, Y. Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. **Corrosion Science**. v. 51, 2009, p. 1506-1512.

NURU, Z.Y.; ARENDSE, C.J.; MONGWAKETSI, N.; GOHSHAL, S.K.; NKOSI, M.; MAAZA, M. Effects of substrate temperatures on the thermal stability of Al_xO_y/Pt/Al_xO_y multilayered selective solar absorber coatings. **Renew Energy**. v. 75, 2015, p. 590–597.

PAIVA, D.S.; SILVA, H.F.M.; TOSCANO, T.D; MENEZES, F.L.G.; JUNIOR, C.A. **Filmes finos cerâmicos depositados por plasma eletrolítico de oxidação em Al com eletrólito de Na₂SiO₃**. 55º Congresso Brasileiro de Química, 2015. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2015/trabalhos/12/8571-21672.html>. Acesso em: 18 set. 2016.

SANTOS JR., E.; SOUZA, G. B.; SERBENA, F. C.; SANTOS, H. L.; LIMA, G. G.; SZESZ, E. M.; LEPIENSKI, C. M.; KUROMOTO, N. K. Effect of anodizing time on the mechanical properties of porous titania coatings formed by micro-arc oxidation. **Surface & Coatings Technology**, v. 309, 2017, p. 203–211.

SARBISHEI, S; SANI, M.A. F.; MOHAMMADI, M. R. Study plasma electrolytic oxidation process and characterization of coatings formed in an alumina nanoparticle suspension. **Vacuum**, v. 108, 2014, p. 12–19.

SHEN, X.; NIE, X.; HU, H.; TJONG, J. Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina / aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation. **Surface & Coatings Technology**. v. 207, 2012, p. 96–101.

STEINER, C.J.-P; HASSELMAN, D.P.H.; SPRIGGS, R.M. Kinetics of the Gamma-to-Alpha Alumina Phase Transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, 1971, p. 412–413.

SUNDARARAJAN, G; RAMA KRISHNA, L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology, **Surface. Coatings Technology**, v. 167, 2003, p. 269–277.

VERDI, D; GARRIDO, M.A.; MUNÉZ, C.J.; POZA, P. Mechanical properties of Inconel 625 laser clad coatings: Depth sensing indentation analysis. **Materials Science and Engineering: A**. v. 598, 2014, p. 15–21.

VENUGOPAL, A.; SRINATH, J.; RAMA KRISHNA, L.; RAMESH NARAYANAN, P.; SHARMA, S. C. Corrosion and nanomechanical behaviors of plasma electrolytic oxidation coated AA7020-T6 aluminum alloy, **Materials Science & Engineering A**, v. 660, 2016, p. 39-46.

WALSH F. C.; LOW, C. T. J.; WOOD, R. J. K.; STEVENS, K. T.; ARCHER, J.; POETON, A. R. et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**. v. 87, p. 122–135, 2009.

WANG, L.; HU, X.; NIE, X. Deposition and properties of zirconia coatings on a zirconium alloy produced by pulsed DC plasma electrolytic oxidation. **Surface & Coatings Technology**. v. 221, p. 150–157, 2013.

WHEELER, J. M.; CURRAN, J. A.; SHRESTHA, S. Microstructure and multi-scale mechanical behavior of hard anodized and plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 5052, **Surface & Coating Technology**, v. 207, 2012, p. 480-488.

XIE, H.; CHENG, Y.; LI, S.; CAO, J.; CAO, L. Wear and corrosion resistant coatings on surface of cast A356 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation in moderately concentrated aluminate electrolytes. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, 2017, p. 336–351.

YEROKHIN, A.L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S.J. Plasma electrolysis for surface engineering, **Surface Coatings Technology**. v. 122, 1999, p. 73–93.

YEROKHIN, A.L.; SHATROV, A.; SAMSONOV, V.; SHASHKOV, P.; PILKINGTON, A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. **Surface & Coatings Technology**. v. 199, 2003, p. 150–157.

7 – APÊNDICE

7.1 – Espessura de camada

Amostra	Espessura da camada (µm)	Desvio Padrão
30(9A)2	3,43	±0,2
30(9A)6	3,81	±0,26
30(9A)12	4,94	±0,21
30(12A)2	3,59	±0,26
30(12A)6	5,57	±0,46
30(12A)12	6,14	±0,50
30(15A)2	3,60	±0,84
30(15A)6	4,43	±0,53
30(15A)12	6,17	±0,1
50(9A)2	2,68	±0,28
50(9A)6	3,64	±0,40
50(9A)12	4,17	±0,21
50(12A)2	4,34	±0,17
50(12A)6	5,68	±0,16
50(12A)12	9,34	±0,38
50(15A)2	3,64	±0,26
50(15A)6	5,18	±0,48
50(15A)12	11,18	±0,75

7.2 – Tamanho de poro e porosidade

Amostra	Tamanho Médio de Poro (μm)	Porosidade (%)
30(9A)2	1,818	4,28
30(9A)6	1,739	5,38
30(9A)12	2,416	10,10
30(12A)2	1,328	6,59
30(12A)6	1,895	7,65
30(12A)12	1,988	10,73
30(15A)2	1,344	3,45
30(15A)6	3,163	5,61
30(15A)12	3,417	11,40
50(9A)2	1,294	5,98
50(9A)6	2,291	8,37
50(9A)12	2,480	11,06
50(12A)2	1,363	4,72
50(12A)6	2,047	9,23
50(12A)12	1,935	7,41
50(15A)2	1,260	2,03
50(15A)6	2,273	7,18
50(15A)12	3,779	4,50

7.3 – Valores de nanodureza

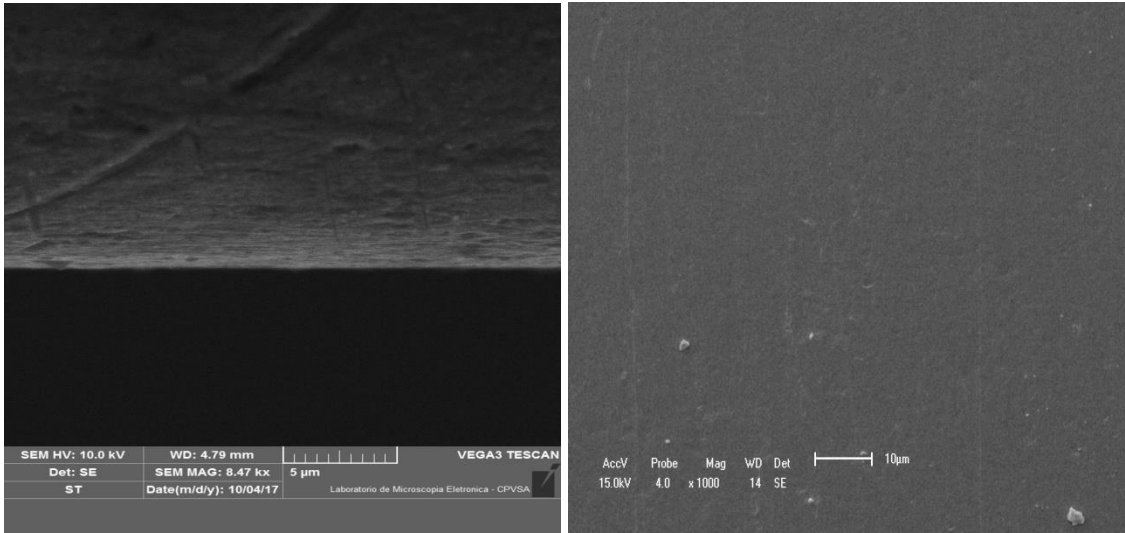
Amostra	Nanodureza (GPa)	Desvio Padrão
ST	1,374	±0,008
30(9A)2	1,677	±0,008
30(9A)6	1,803	±0,022
30(9A)12	2,66	±0,017
30(12A)2	1,788	±0,011
30(12A)6	2,156	±0,012
30(12A)12	2,578	±0,023
30(15A)2	1,496	±0,009
30(15A)6	1,793	±0,011
30(15A)12	2,727	±0,025
50(9A)2	1,541	±0,008
50(9A)6	2,246	±0,018
50(9A)12	1,857	±0,016
50(12A)2	1,965	±0,011
50(12A)6	1,845	±0,006
50(12A)12	2,373	±0,027
50(15A)2	1,779	±0,010
50(15A)6	2,631	±0,021
50(15A)12	4,394	±0,057

7.4 – Valores do coeficiente de desgaste

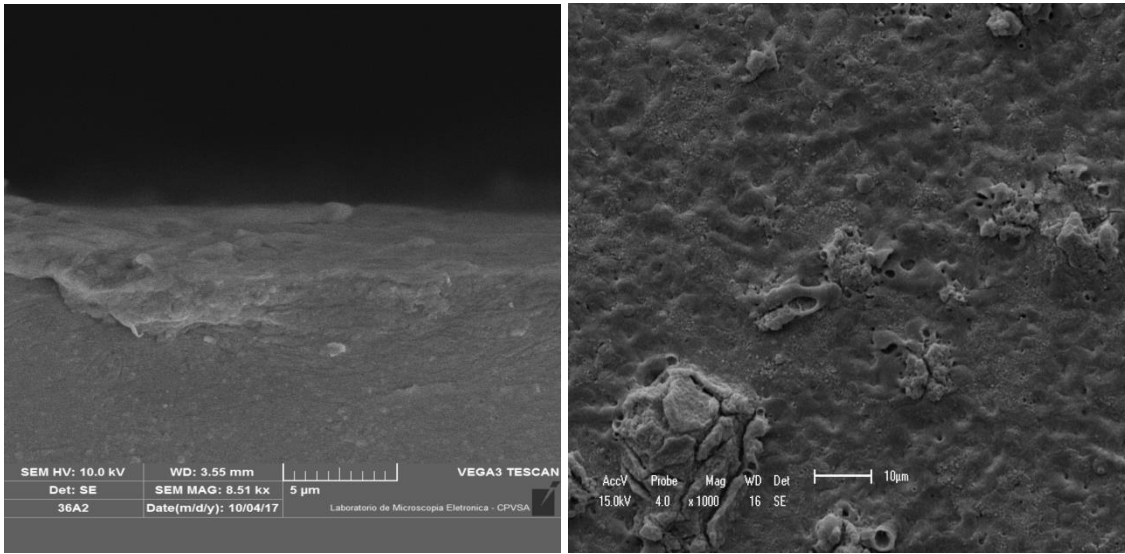
Amostra	K (m²/N)(10⁻¹²)	Redução de K (%)
ST	6,450	
30(9A)2	4,610	28,59
30(9A)6	4,348	32,57
30(9A)12	4,818	25,29
30(12A)2	4,641	28,03
30(12A)6	4,366	32,30
30(12A)12	4,313	33,12
30(15A)2	4,718	26,83
30(15A)6	3,961	38,57
30(15A)12	4,346	32,61
50(9A)2	4,733	26,60
50(9A)6	4,763	26,14
50(9A)12	4,867	24,52
50(12A)2	3,719	42,33
50(12A)6	4,667	27,63
50(12A)12	4,305	33,24
50(15A)2	3,312	48,63
50(15A)6	4,678	27,45
50(15A)12	4,712	26,93

7.5 – Imagens das seções transversais e das superfícies dos revestimentos obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

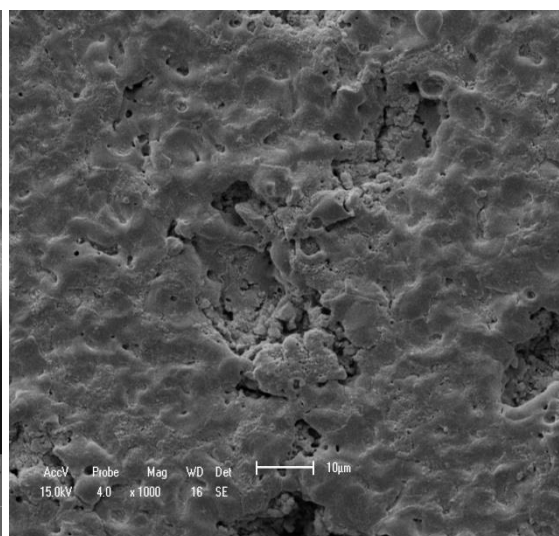
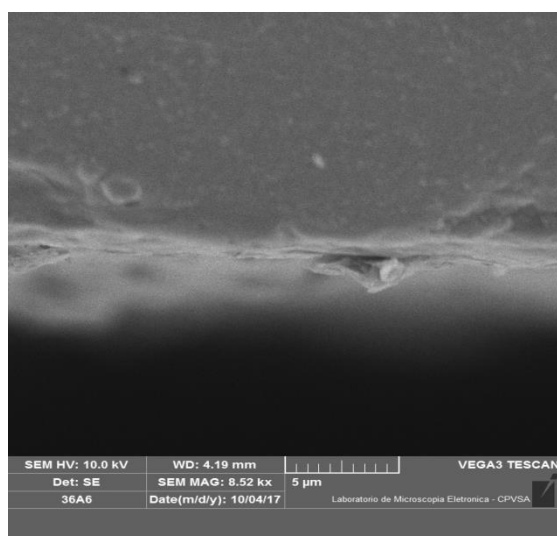
ST



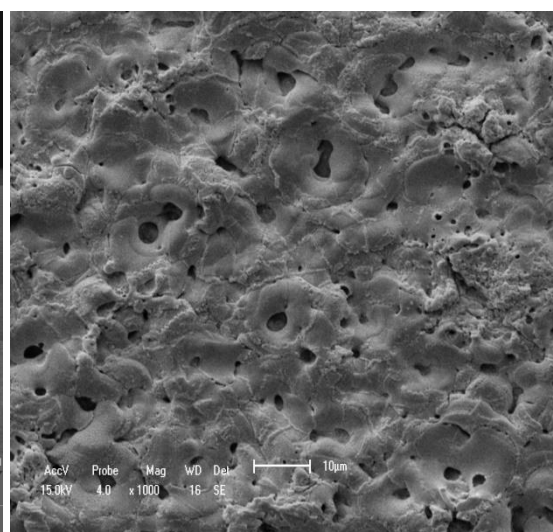
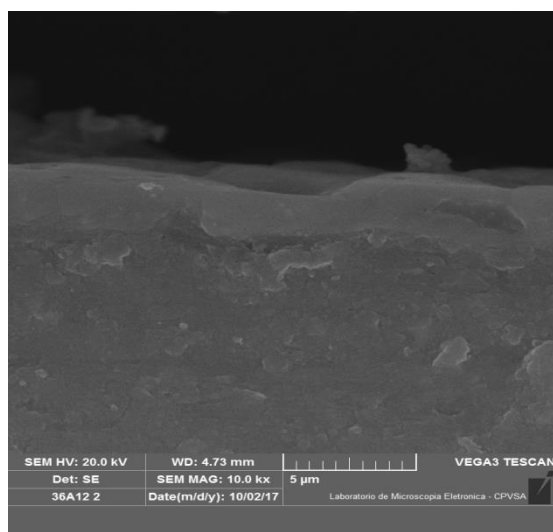
30(9A)2



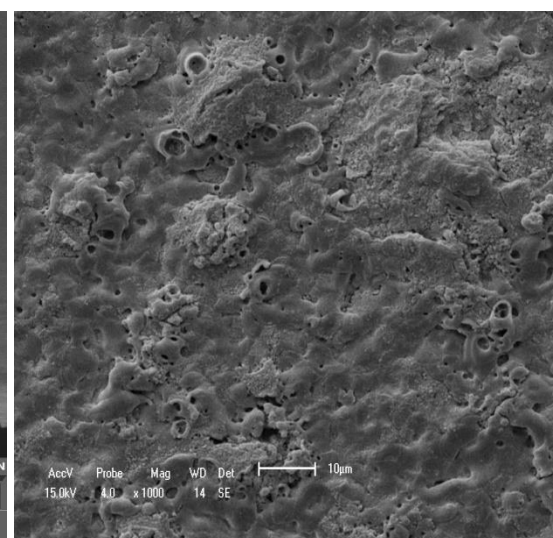
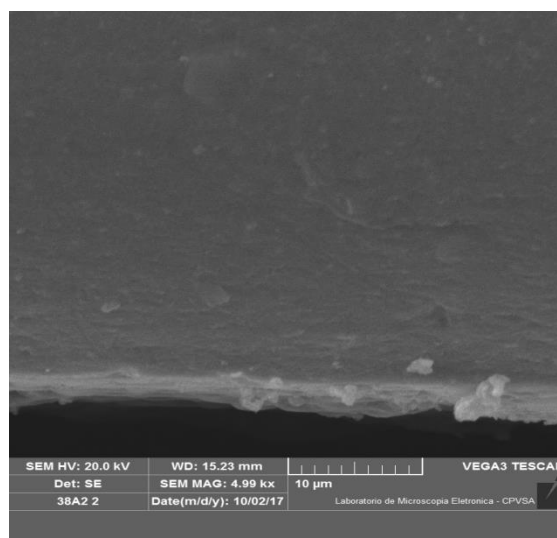
30(9A)6



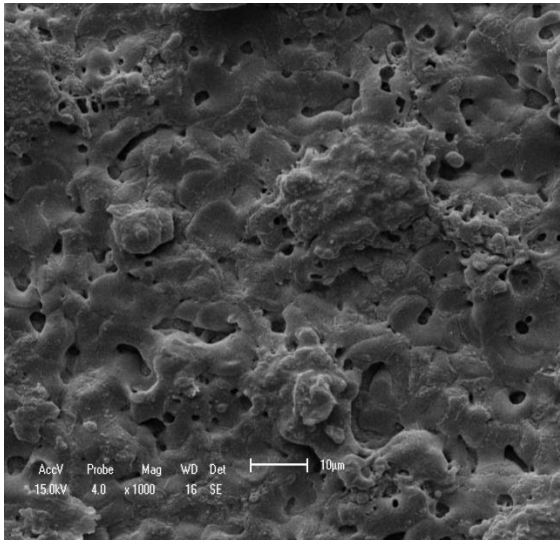
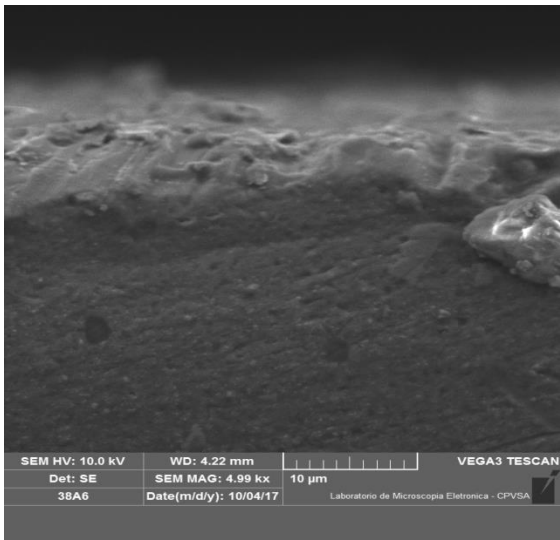
30(9A)12



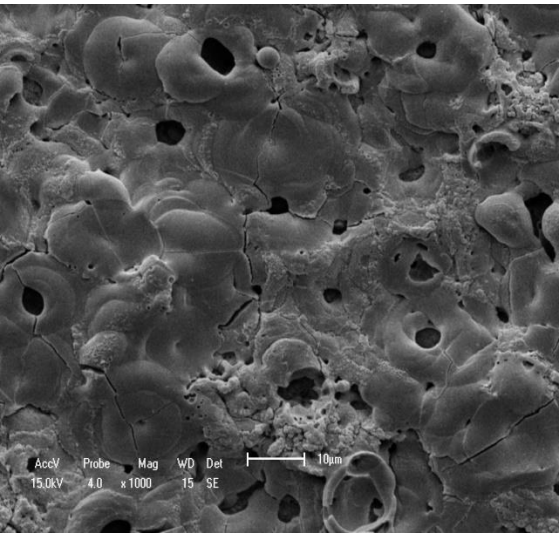
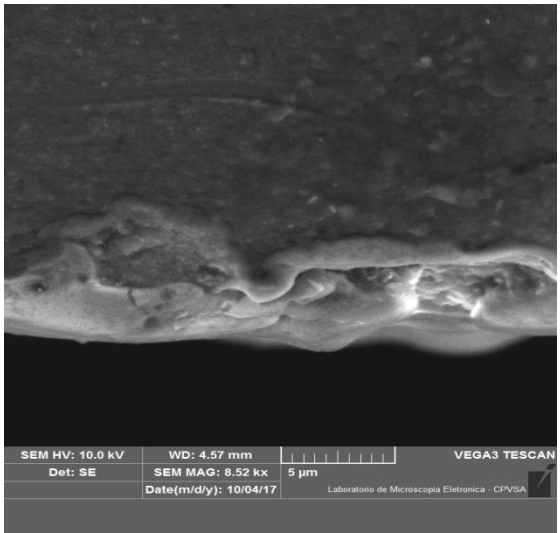
30(12A)2



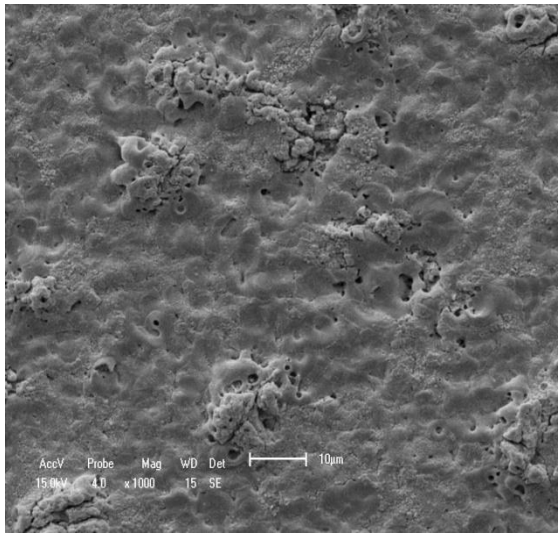
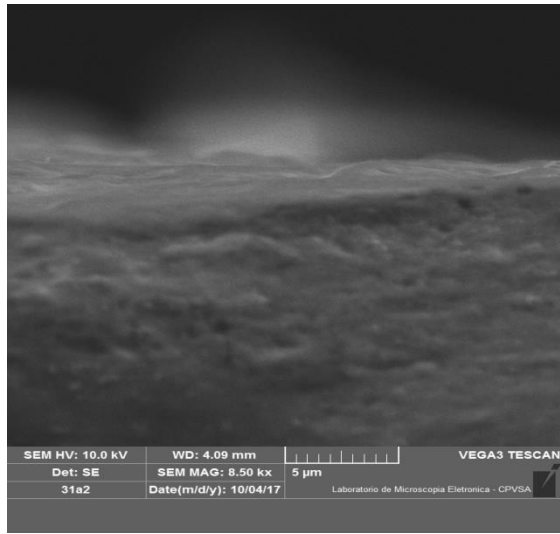
30(12A)6



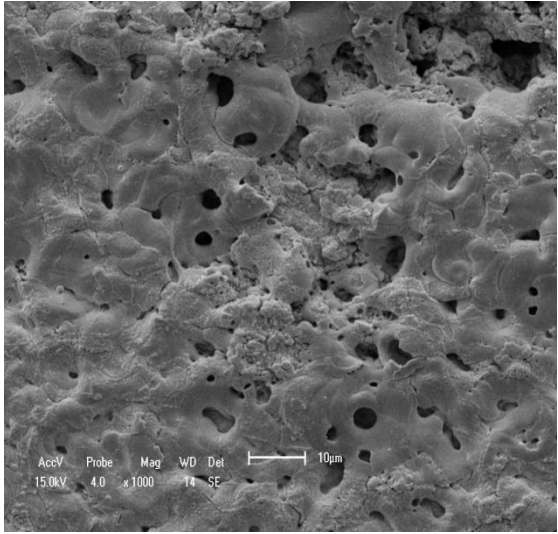
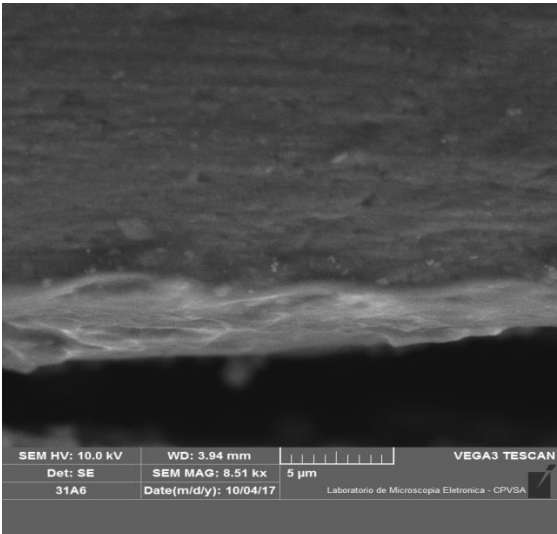
30(12A)12



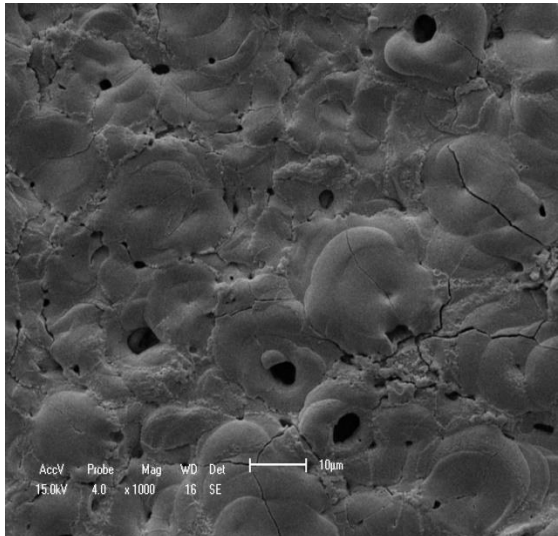
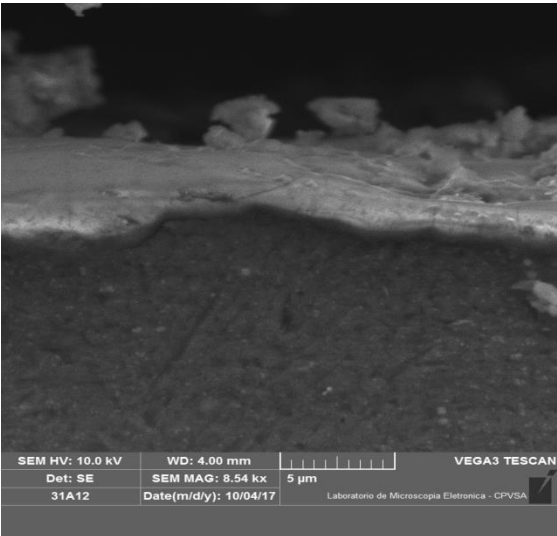
30(15A)2



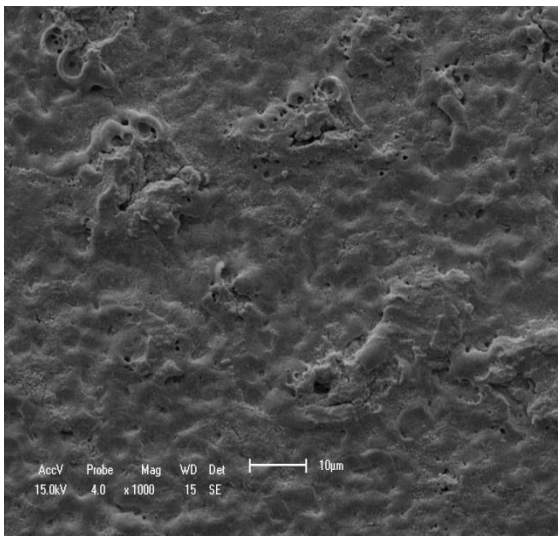
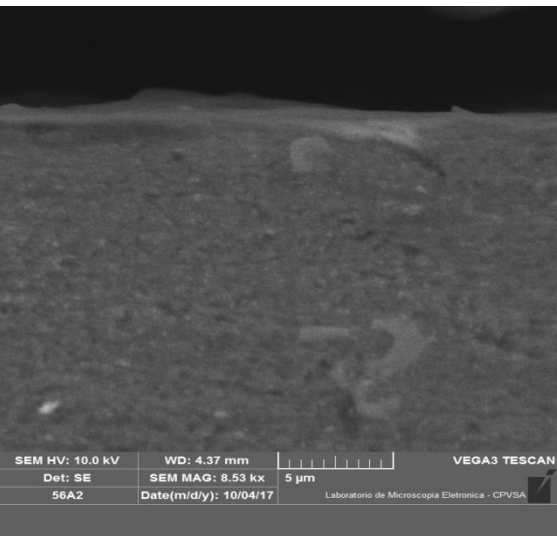
30(15A)6



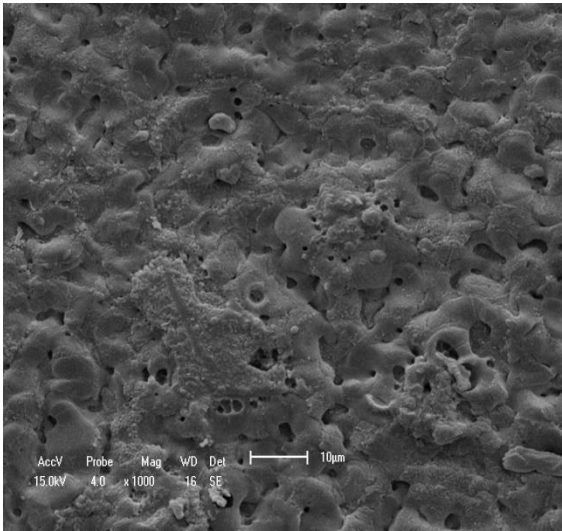
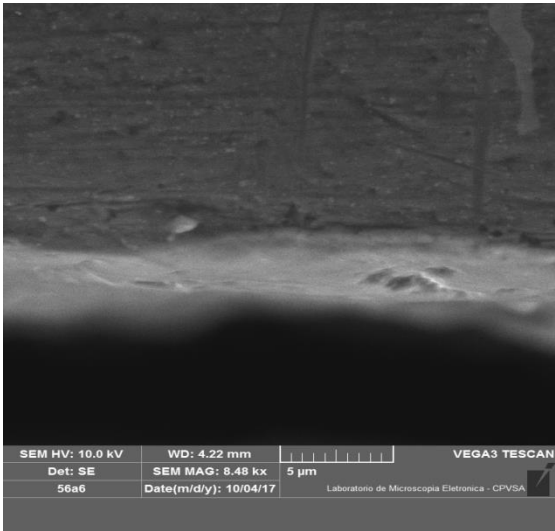
30(15A)12



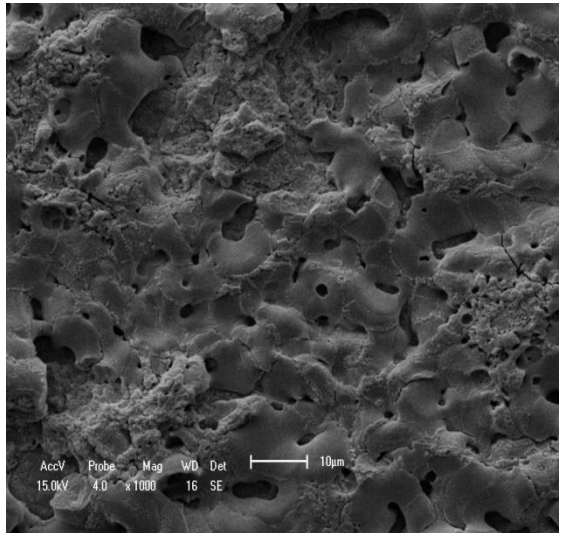
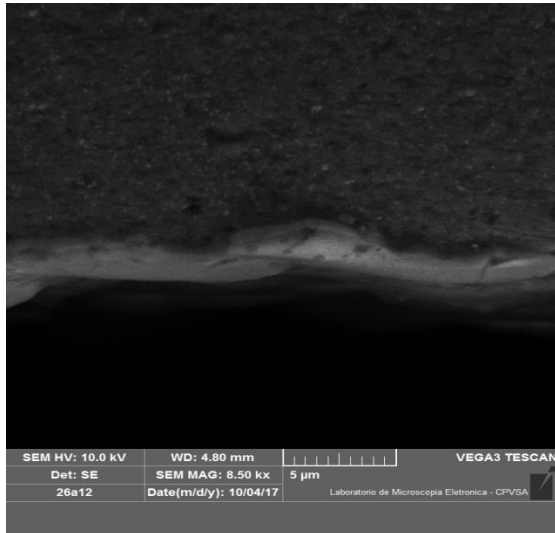
50(9A)2



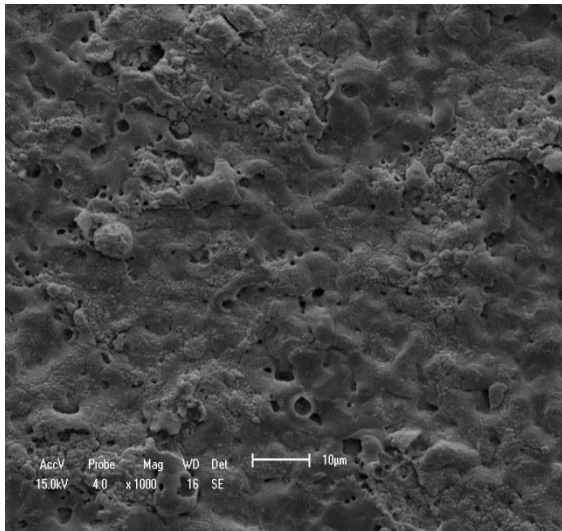
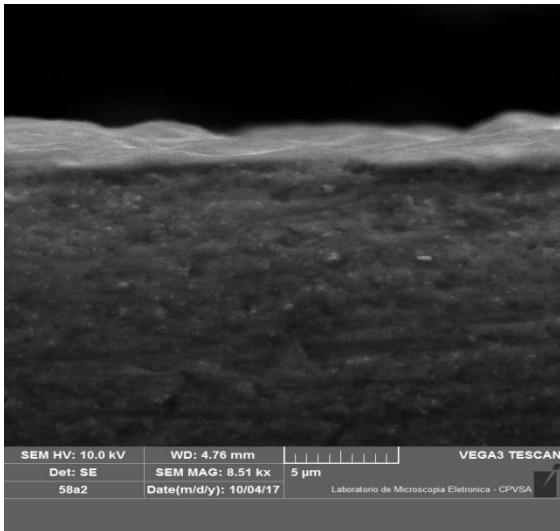
50(9A)6



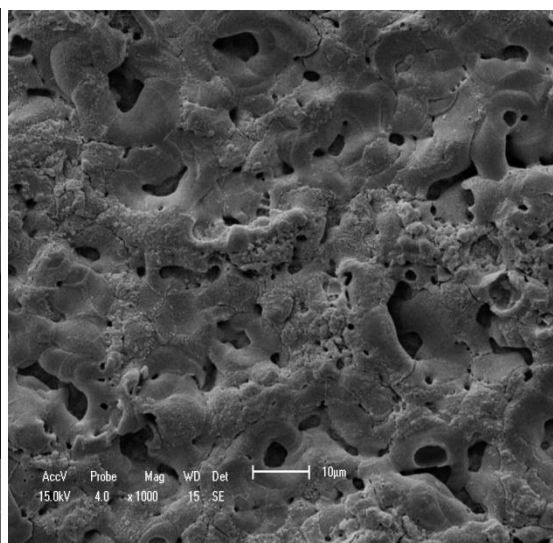
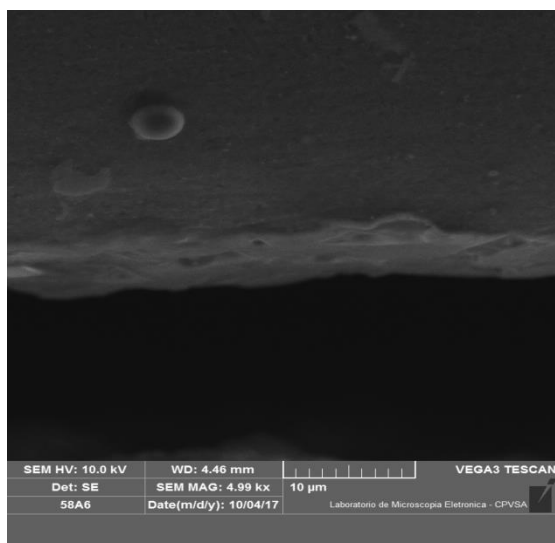
50(9A)12



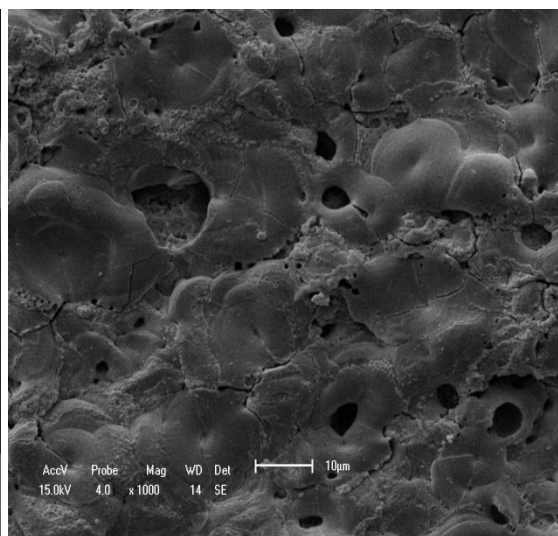
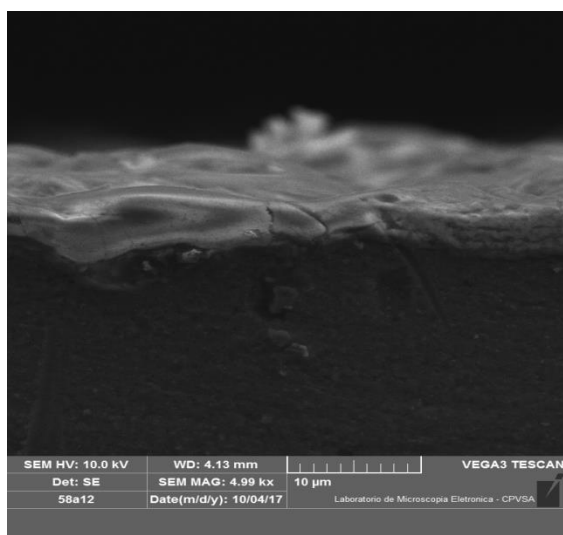
50(12A)2



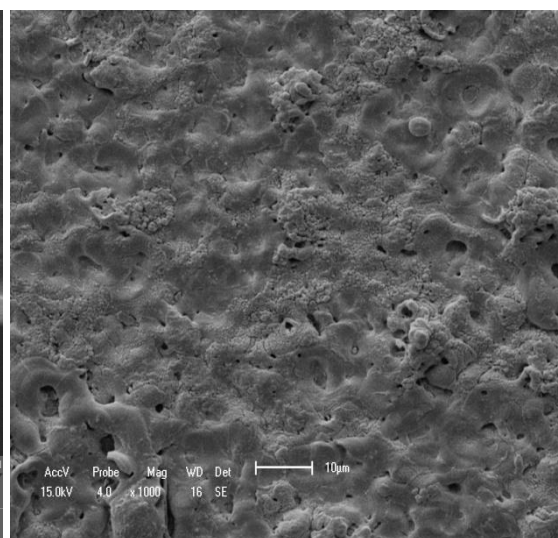
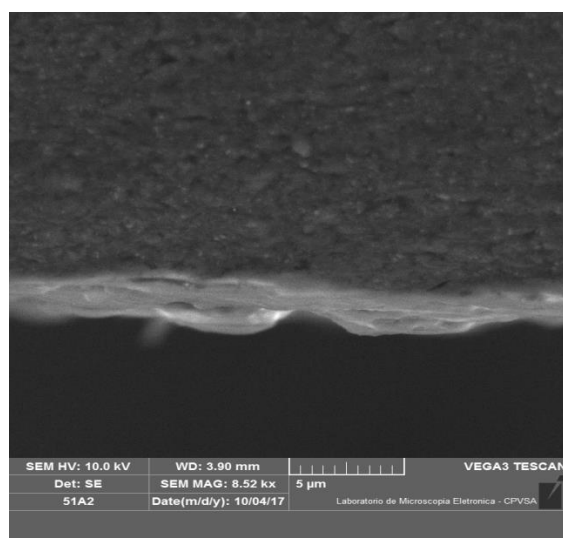
50(12A)6



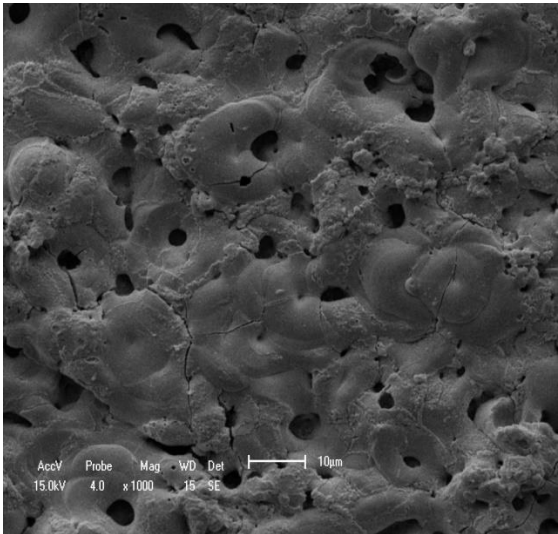
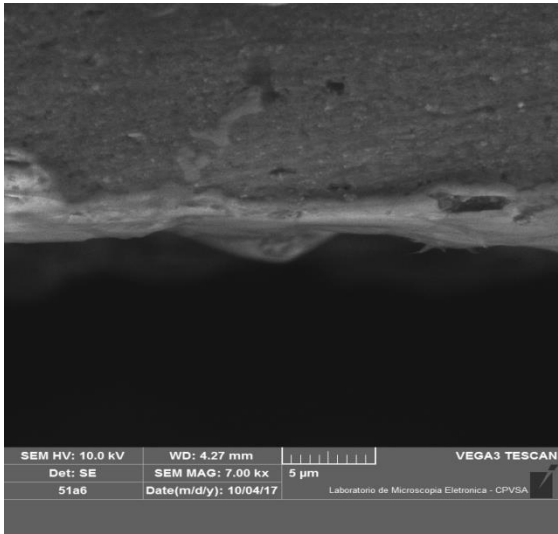
50(12A)12



50(15A)2



50(15A)6



50(15A)12

