

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)

Gustavo Berger Moura

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE REVESTIMENTOS PRODUZIDOS
POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA COM PLASMA SOBRE LIGAS DE
ALUMÍNIO.**

**SOROCABA
2015**

Gustavo Berger Moura

**PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE REVESTIMENTOS PRODUZIDOS
POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA COM PLASMA SOBRE LIGAS DE
ALUMÍNIO.**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção de título de Mestre da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces, sob a orientação do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

**SOROCABA
2015**

Berger, Gustavo Moura.

Propriedades elétricas de revestimentos
produzidos por oxidação eletrolítica a plasma /
Gustavo Berger Moura, 2015
57 f. Il.

Orientador: Profº Dr. Nilson Cristino Cruz

Dissertação (Mestrado) - Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, 2015.

1. Oxidação eletrolítica assistida por plasma, PEO. 2. Propriedades Elétricas. 3. Silicato de sódio. 4. Espectroscopia de Impedância. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE GUSTAVO BERGER MOURA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 04 dias do mês de dezembro do ano de 2015, às 13:30 horas, no(a) UNESP-Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO do(a) Coordenadoria Executiva / Unidade de Sorocaba, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de GUSTAVO BERGER MOURA, intitulado "PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE REVESTIMENTOS PRODUZIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA COM PLASMA SOBRE LIGAS DE ALUMÍNIO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ


Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO


Prof. Dr. JOSE ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO

Dedico este trabalho a todos os meus familiares e amigos!

AGRADEDIMENTOS

Nem que eu recorresse a mente mais brilhante para procurar palavras de gratidão, estas não seriam suficiente para expressar o meu sentimento de gratidão para com o meu DEUS, más é a ELE que agradeço em primeiro lugar nesta lista sincera de agradecimentos, obrigado SENHOR DEUS NOSSO CRIADOR por ter me dado mais esta grande VITÓRIA!

Sou muito grato ao meu orientador, o Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz que concedeu esta oportunidade de realizar este trabalho, sou grato pelos conhecimentos, experiências, confiança e paciência transmitidas, requisitos fundamentais para realização deste trabalho.

A Prof. Dr. Elidiane Cipriano Rangel pelo seu exemplo de dedicação e eficiência.

Ao Prof. Dr. José Roberto Bortoleto por sua amizade, apoio e conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Steven Durrant pelo aprendizado recebido.

Ao Prof. Dr. Sandro Mancini pelo ensino que recebi com dedicação.

A Prof. Dr. Maria Lúcia Pereira Antunes “Malu” por estar sempre disposta a ajudar.

Ao Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino por participar da minha banca e ter enriquecido este trabalho.

Ao meio amigo Flávio de Souza por mostrar que este caminho seria possível de ser percorrido.

A esposa Ana Maria que quando eu já tinha desistido, ela me encorajou a continuar.

Aos meus filhos Matheus, Nathália e Luiz Gustavo que são os presentes de DEUS na minha vida.

Aos meus pais Áureo Moura Júnior e Jussara Berger por ter me ensinado o bom caminho.

Aos meus irmãos Igor, Rodrigo e principalmente ao meu irmão Vinicius pelos conhecimentos de elétrica transmitidos.

Ao amigo Msc. César Augusto Antônio pelo apoio, paciência, incentivo e luz concedidos nos meus primeiros passos deste trabalho.

A Msc. Lívia Sottovia pelo apoio e companheirismo.

A Prof. Dr. Andreza Costa Scatigno pela dedicação, apoio e exemplo de educadora.

Ao Prof. Msc. Igor Pereira Franco pelo incentivo e dedicação ao ensino.

Ao amigo Eng. Cledson Rodrigo Correa pelo apoio, incentivo e exemplo de profissionalismo.

A Prof. Dr. Nádia Segre pelo ensino com dedicação.

Ao Mestrando Rafael Parra que com muita humildade e dedicação me ajudou muito em todas as análises no LaPTec.

As minhas tias Dalila Berger Arantes e Fabiana Berger Cerioni que com grande amor me ajudaram na minha vida.

Ao meu avô Paulo Berger pelo exemplo de vida.

As profissionais da secretaria do POSMAT Gethiely, Andressa e as demais que sempre me ajudaram em tudo que precisei.

Ao amigo Msc. Eduardo Prado pela ajuda e incentivo.

Ao Dr. Péricles Lopes pela ajuda e conhecimentos ensinados.

A Dr. Rita Cássia Rangel pela ajuda e colaboração.

A Dr. Adriana Delgado pela paciência e companheirismo.

Ao amigo Msc Diego Rossi por trilharmos juntos nesta jornada.

Ao CNPq, Capes e Fapesp que deram suporte financeiro a este trabalho.

“Eu sou o Alfa e o Ômega, o princípio e o fim, o primeiro e o derradeiro”.

Apocalipse, cap. 22, verso 13.

BERGER, G. M. **Propriedades elétricas de revestimentos produzidos por oxidação eletrolítica com plasma sobre ligas de alumínio**. 2015. 57f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

Resumo

Neste trabalho, a oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO) foi utilizada para produzir um revestimento cerâmico na superfície de substratos da liga (AA 5052) de alumínio. As propriedades elétricas deste revestimento foram analisadas através da espectroscopia de impedância elétrica (EIE). As espessuras dos revestimentos foram determinadas pelo método de correntes parasitas e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV foi empregado também na avaliação da topografia dos revestimentos. Para a determinação da estrutura e composição químicas foram empregadas as espectroscopias de absorção no infravermelho (IRS) e de energia dispersiva de raios x (EDS). As estruturas cristalinas foram determinadas pela técnica da difração de raios x. Os resultados revelaram que as superfícies foram recobertas por um revestimento complexo, contendo principalmente alumínio, oxigênio e silício, que aumentou a resistividade elétrica 10^{10} vezes em comparação com o alumínio como recebido.

Palavras-chave: Oxidação eletrolítica assistida por plasma, PEO; Propriedades elétricas de alumínio; Silicato de sódio; Espectroscopia de impedância.

BERGER, G. M. **Propriedades elétricas de revestimentos produzidos por oxidação eletrolítica com plasma sobre ligas de alumínio.** 2015. 57f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2015.

Abstract

In this work, plasma electrolytic oxidation (PEO) has been used to produce ceramic coatings on AA 5052 aluminum alloy substrates. The electrical properties of coatings were analyzed using electrical impedance spectroscopy (EIS). The thickness of the coatings was determined by the eddy current method and scanning electron microscopy (SEM). SEM was also used to evaluate the topography of the coatings. Infrared absorption (IRS) and energy dispersive x-ray (EDS) spectroscopy have been employed to determine structural and the chemical compositions and the crystalline structures were determined by X-ray diffraction. The results have revealed that the surfaces were covered by complex coatings, composed by aluminum, oxygen and silicon, which increased the electrical resistivity by 10^{10} times in comparison with the as-received aluminum.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation PEO; Electrical properties of aluminum; Sodium silicate; Impedance spectroscopy

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	12
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 - Oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)	14
2.2 - PEO x Anodização.....	15
2.3 – Dinâmica do PEO.....	157
2.4 - Técnicas de caracterização	18
2.4.1 - Medidas de espessura pelo método de correntes parasitas.....	19
2.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	19
2.4.3 - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho	20
2.4.4 - Difração de raios x (DRX).....	21
2.4.5 - Espectroscopia de impedância elétrica	21
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	22
3.1 - Preparação das amostras.....	22
3.2 - Preparação da solução eletrolítica.....	25
3.3 - Tratamento das amostras.....	25
3.4 - Técnicas de caracterização do revestimento	26
3.4.1 - Espessura pelo método de correntes parasitas.....	27

3.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios x.	28
3.4.3 - Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	28
3.4.4 - Difração de raios x (DRX).....	28
3.4.5 - Espectroscopia de impedância elétrica.....	29
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 - Definição das condições de tratamento das amostras.....	30
4.2 - Espessuras dos revestimentos.....	32
4.3 - Morfologia e composição elementar.....	34
4.4 - Composição química por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	40
4.5 - Estrutura cristalina dos revestimentos.....	41
4.6 - Propriedades elétricas dos revestimentos.....	44
5 - CONCLUSÕES	51
6 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

Diversos tratamentos de superfícies têm sido utilizados a fim de conferir ao alumínio propriedades não encontradas no material original, como produzir revestimentos que aumentem a proteção a corrosão, desgaste e isolamento elétrico (ASM, 1992).

Em particular, no tratamento do alumínio frequentemente são utilizados processos de pintura e anodização envolvendo agentes nocivos e altamente tóxicos como ácidos e cromatos (DEHNAVI, 2013). A técnica (PEO) proposta neste trabalho, como utiliza eletrólitos alcalinos diluídos, são menos ofensivos ao meio ambiente (GUPTA, 2007; JIANG, 2011).

O processo de PEO utilizada neste trabalho opera com uma fonte de corrente pulsada em alta tensão, no qual o eletrodo positivo é conectado na amostra e o eletrodo negativo no reator em que está contido uma solução eletrolítica. Este processo, produz revestimentos únicos, nos quais são característicos desta técnica (YEROKHIN, 2005; GUPTA, 2007). Em metais como o alumínio estes revestimentos oferecem maior proteção ao desgaste, corrosão (ANTÔNIO, 2011; OLIVEIRA, 2009) e resistência elétrica como estudado neste trabalho.

O isolamento elétrico na superfície de um metal, como o do alumínio pode ser desejado, a fim de proteger o sistema ou o circuito no qual está inserido como um condutor elétrico (DOMENICI, 2015).

As amostras de alumínio assistidos por PEO tiveram em suas superfícies a formação de um revestimento cerâmico. E este revestimento teve as suas propriedades elétricas e bem como as químicas investigadas neste trabalho.

Os parâmetros utilizados no processo da PEO foram viabilizados neste trabalho de maneira a obter o menor consumo de energia elétrica possível, visando uma possível aplicação industrial uma vez que o consumo de energia elétrica é um fator preponderante na produção industrial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)

A Oxidação Eletrolítica com Plasma (*Plasma electrolytic Oxidation*, PEO) vai além da anodização convencional, produzindo revestimentos cerâmicos com plasma em pressão atmosférica (GUPTA, 2007).

No processamento por PEO, revestimentos são produzidos em substratos metálicos imersos em eletrólito alcalinos, conectados ao polo positivo da fonte, no qual a diferença de potencial pode chegar a 1000 V. No início do processamento, quando a diferença de potencial é pequena, ocorre a formação de um filme passivo de óxido no substrato, análogo a anodização. Conforme a tensão é aumentada, ultrapassando o potencial de corrosão do metal, é formado um novo revestimento, mais poroso, tendo como o precursor, o primeiro que agora está em parte dissolvido. Quando a rigidez dielétrica do óxido é rompida, pela intensidade do campo elétrico, centelhas elétricas são geradas, envolvendo a superfície do filme, contribuindo para o seu crescimento (MONTERO et al, 1987). Estas centelhas são transformadas em micro-arcs elétricos quando as tensões são mais elevadas, podendo elevar a temperatura a milhares de graus Celsius nesta região (DUNLEAVY, 2009; MARTIN, 2013). Este elevado aquecimento funde a camada de óxido reagindo com o eletrólito. Originando em um revestimento complexo, formado com elementos do eletrólito, substrato e da camada de óxido. As propriedades destes filmes geralmente têm elevadas resistência elétrica, química e mecânica (WEI, 2005; TIAN,2002).

2.2 PEO x Anodização

O processo de anodização do alumínio é realizado em baixas tensões (~15 V), usando como eletrólito, um ácido diluído (geralmente ácido sulfúrico), que ao dissociar em solução aquosa, fornece oxigênio para oxidação do alumínio sem reagir com o óxido formado, favorecendo seu crescimento.

Este processo tem a finalidade de melhorar as propriedades superficiais do metal como aumentar sua resistência à corrosão, desgaste e adesão a pinturas. O polo positivo da fonte é ligado na peça a ser tratada que é o ânodo do sistema, daí o nome “anodização” e o polo negativo que é o cátodo é ligado a uma barra de qualquer outro material condutor que não reaja no processo (Figura 1) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2004; LUGOVSKOY, 2013).

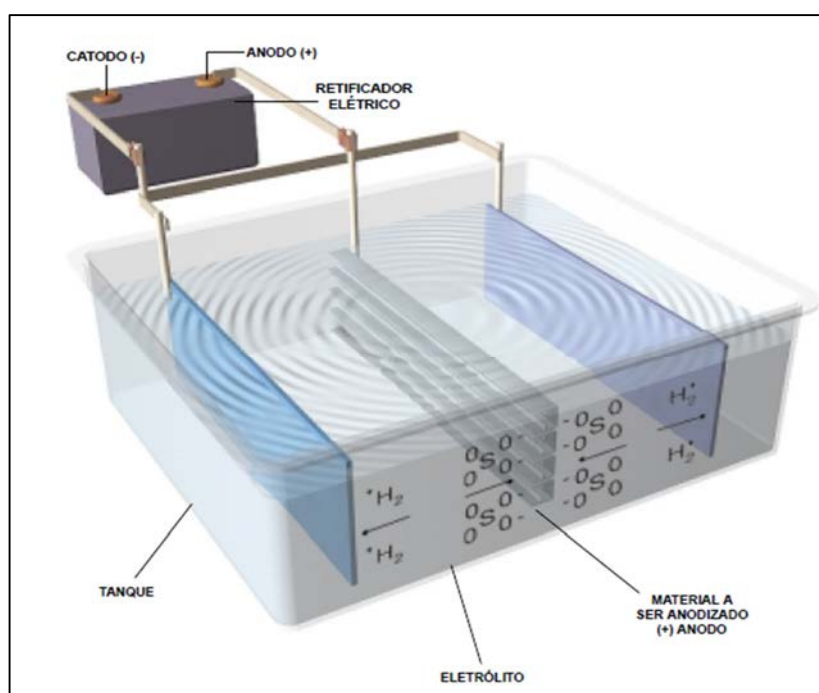


Figura 1: Processo eletroquímico de anodização (COLÉGIO WEB, 2015).

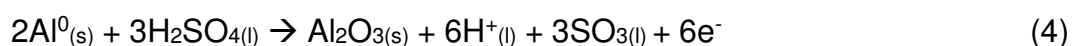
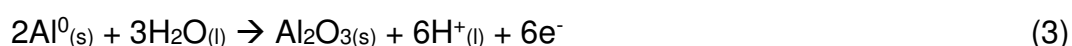
O alumínio pode ser anodizado por este processo que promove em sua superfície uma formação de óxido do próprio metal. Esta formação de óxido é

promovida pela retirada dos elétrons do alumínio metálico (Al^0) pela ação do polo positivo da fonte que o oxida em Al^{+3} no qual este reage como o oxigênio contido do banho então é formado o óxido de alumínio (Al_2O_3). No banho de anodização geralmente é utilizado uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) que fornece oxigênio para a reação, melhora a condutividade do meio e tem um custo relativamente baixo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, 2004). No catodo é utilizado duas barras de alumínio nas laterais do tanque de anodização que tem a função de receber os elétrons da fonte negativa, nos quais estes entram por esta placa e reage com o hidrogênio (H^+) do ácido sulfúrico reduzindo-o a gás hidrogênio (H_2). Abaixo é descrito as principais reações deste processo (RUSSEL, 1994).

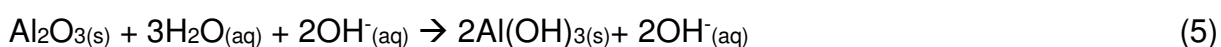
No cátodo:



No ânodo:



Por outro lado, o processamento do alumínio por PEO ocorre em altas tensões (superiores a 100 V), com eletrólitos alcalinos diluídos, que fornecem hidroxilas (OH^-) para a reação:



Diferente da anodização convencional que apenas oxida o metal, o crescimento do filme assistido por PEO, ocorre pela ação dos micro-arcos na interface

do substrato-eletrólito, produzindo um revestimento complexo com elementos do eletrólito e substrato (LUGOVSKOY e BOSTA, 2013).

2.3 Dinâmica do PEO

O processo do plasma eletrolítico é constituído por dois eletrodos (ânodo e cátodo) ligados a uma fonte de corrente contínua (DC) ou corrente alternada (AC) com ou sem pulso. Um dos eletrodos é conectado no suporte da amostra e o outro pode ser a próprio vaso de reação em que é contida a solução eletrolítica, ambos feitos de metal (geralmente aço inox).

A solução eletrolítica é acondicionada dentro do vaso de reação de metal (um dos eletrodos) sob agitação mecânica e a refrigeração se dá pela passagem de um fluxo de água resfriada entre as paredes do vaso de reação.

Uma diferença de tensão é aplicada nos eletrodos onde ocorrem as reações. Na etapa inicial ocorre a oxidação da amostra e geração de gases conforme o processo de anodização descrito neste trabalho. Depois ocorre a formação de micro-arcos que são característicos deste processo.

A Figura 2 mostra um gráfico com duas curvas (a e b). A curva “a” mostra as reações entre o eletrólito e o substrato, inicialmente, antes do ponto “U2” ocorre a liberação dos gases pela tensão inicial aplicada, e com o aumento da tensão é observado a luminescência dos gases que são ionizados, no ponto “U3” o substrato é envolvido pela formação contínua do plasma acompanhada pela queda de corrente e depois deste ponto ocorre a região dos arcos que são gerados pela ruptura dielétrica dos gases que estão envolvidos no substrato. A curva “b” mostra o crescimento do

filme, no ponto “U1” ocorre a formação do filme passivo análogo à anodização [46], entre os pontos “U4” e “U5” é observado a formação de um filme poroso proveniente do plasma, nos pontos “U5” e “U6” o revestimento é acometido pela região dos arcos de menor e maior intensidade respectivamente pelo aumento da tensão dando continuidade ao crescimento do filme, no ponto “U7” ocorre a região de arcos muito intensos devido à alta tensão aplicada e estes arcos são prejudiciais ao filme podendo ocorrer trincas no mesmo (YEROKHIN, 1999).

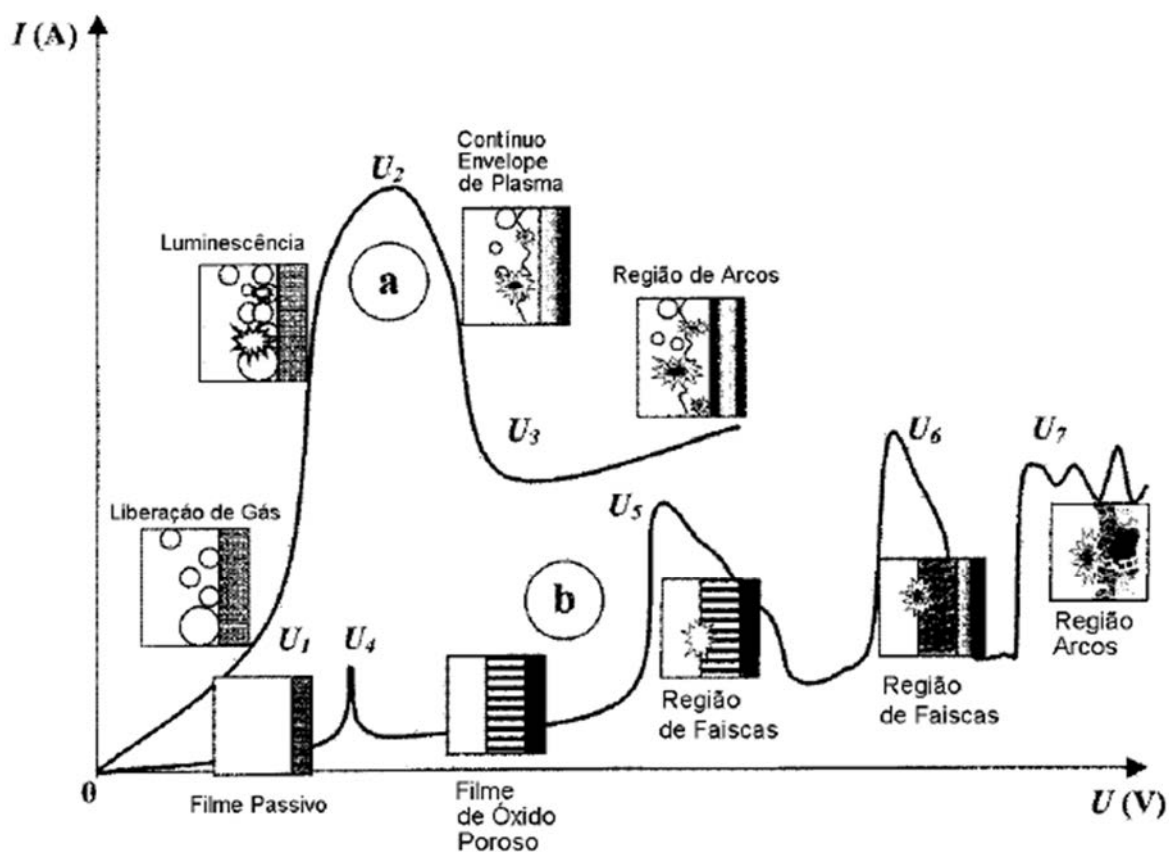


Figura 2: Curva “a” processo da formação dos micro-arcos e curva “b” processo da formação do revestimento. [Adaptada da ref. YEROKHIN, 1999].

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Medidas de espessura pelo método de correntes parasitas

Correntes parasitas ou de Foucault são geradas quando um campo magnético variável induz correntes elétricas em uma peça condutora.

A determinação da espessura de camadas anódicas ou orgânicas é normatizado pela ABNT NBR 12610:2010, que especifica o método de correntes parasitas para medição de espessura de camadas não condutoras em amostras de alumínio e suas ligas. O equipamento empregado possui uma ou mais bobinas de excitação que, ao serem percorridas por corrente alternada produzem um campo magnético em suas vizinhanças. Este campo é utilizado para induzir as correntes parasitas na amostra. Estas, por sua vez, induzem campos magnéticos secundário e correntes parasitas na bobina de excitação. Desta forma, modificações nas características da amostra, como, por exemplo, a formação de uma camada superficial isolante, produzem alterações na corrente percorrendo a bobina de excitação que são detectadas e convertidas em medida de espessura (HALLIDAY, 2009).

Esta técnica pode medir camadas de até 5000 μm de espessura em metais não ferrosos, com uma resolução de até 0,1 μm .

2.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), por utilizar um feixe de elétrons e, portanto, não ter sua resolução limitada pelo comprimento de onda da luz

visível como nos microscópios ópticos, possibilita ampliações de até 1.000.000 de vezes.

O feixe de elétrons gerado pelo aquecimento de um filamento é direcionado para a amostra pela aplicação de uma diferença de potencial elétrica. Lentes eletrostáticas e bobinas eletromagnéticas são empregadas para colimar e movimentar o feixe de elétrons sobre a amostra.

Quando um feixe de elétrons atinge uma amostra podem ocorrer várias interações, como emissão de elétrons Auger, emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, emissão de raios x característicos e fluorescência de raios x (SKOOG, 2002).

Através da detecção e do tratamento destas informações é possível analisar a composição elementar da amostra a partir da medida de energia dos raios x emitidos (EDS) e ainda obter-se imagens com contraste de composição a partir dos elétrons retroespalhados.

2.4.3 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

Embora a radiação na região do infravermelho do espectro eletromagnético não tenha energia suficiente para excitar níveis eletrônicos, ela pode ser absorvida por um material excitando seus níveis vibracionais. Desta maneira, incidindo-se radiação com energia variável e medindo-se aquelas energias que são absorvidas pode-se identificar ligações químicas presentes em uma dada amostra (ATKINS, 2001; SKOOG, 2002).

2.4.4 Difração de raios x (DRX)

A técnica de difração de raios x (DRX) consiste em emitir um feixe de raio x monocromático sobre a amostra e medir o ângulo de difração do feixe difratado que é proporcional ao espaçamento interplanar característico da estrutura cristalina a ser analisada. Para que ocorra a difração tem que ser atendida a Lei de Bragg, que diz que os feixes paralelos de radiação incidente após a difração se interfiram de forma construtiva de acordo com a seguinte equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

Onde n é a ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda monocromático e θ é ângulo de difração (CALLISTER, 2007; PADILHA, 2000).

2.4.5 Espectroscopia de impedância elétrica

A espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica que utiliza estímulos elétricos (tensão e/ou corrente) para obter uma resposta elétrica de um material (MACDONALD, 2005). Esta resposta é caracterizada pela impedância Z da amostra, que é composta pela resistência R e pelas reatâncias capacitiva X_C e indutiva X_L . Quando estas reatâncias estão associadas em série, a impedância resultante é dada por:

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (7)$$

Por outro lado, para elementos em paralelo rege-se a seguinte expressão:

$$\left(\frac{1}{Z}\right)^2 = \left(\frac{1}{R}\right)^2 + \left(\frac{1}{X_L} - \frac{1}{X_C}\right)^2 \quad (8)$$

As reatâncias X_C e X_L variam com a frequência de acordo com as seguintes equações:

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \quad (9)$$

$$X_L = \omega L \quad (10)$$

onde C é capacitância em faraday, L é a indutância em henry e

$$\omega = 2f\pi \quad (11)$$

onde f é a frequência em hertz (CHINAGLIA, 2008).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec) do Campus Experimental da UNESP em Sorocaba, assim como os tratamentos das amostras e as análises de infravermelho, difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e análise de energia dispersiva de raios-x.

3.1 Preparação das amostras

As amostras da liga AA 5052 de alumínio foram preparadas nas dimensões 31 mm x 27 mm x 1,5 mm com um apêndice de 20 mm x 7 mm, como ilustra a Figura 3 para ser conectado à célula de tratamento.

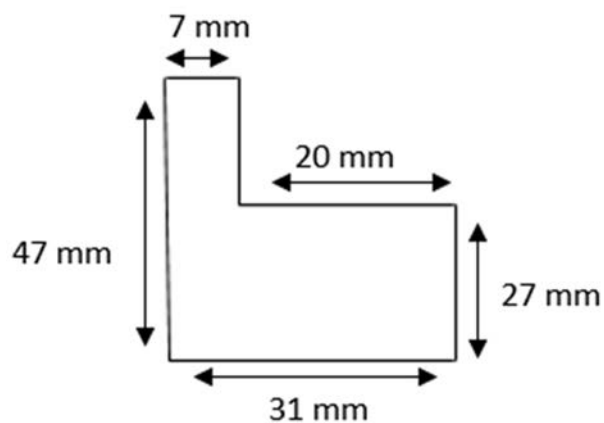


Figura 3: Dimensões das amostras.

As amostras foram preparadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 4.

As lavagens das amostras obedeceram a sequência do fluxograma abaixo pelo motivo da acetona remover as impurezas das amostras e como a água destilada não consegue remover toda a acetona residual foi utilizado álcool isopropílico logo após da lavagem com a mesma.

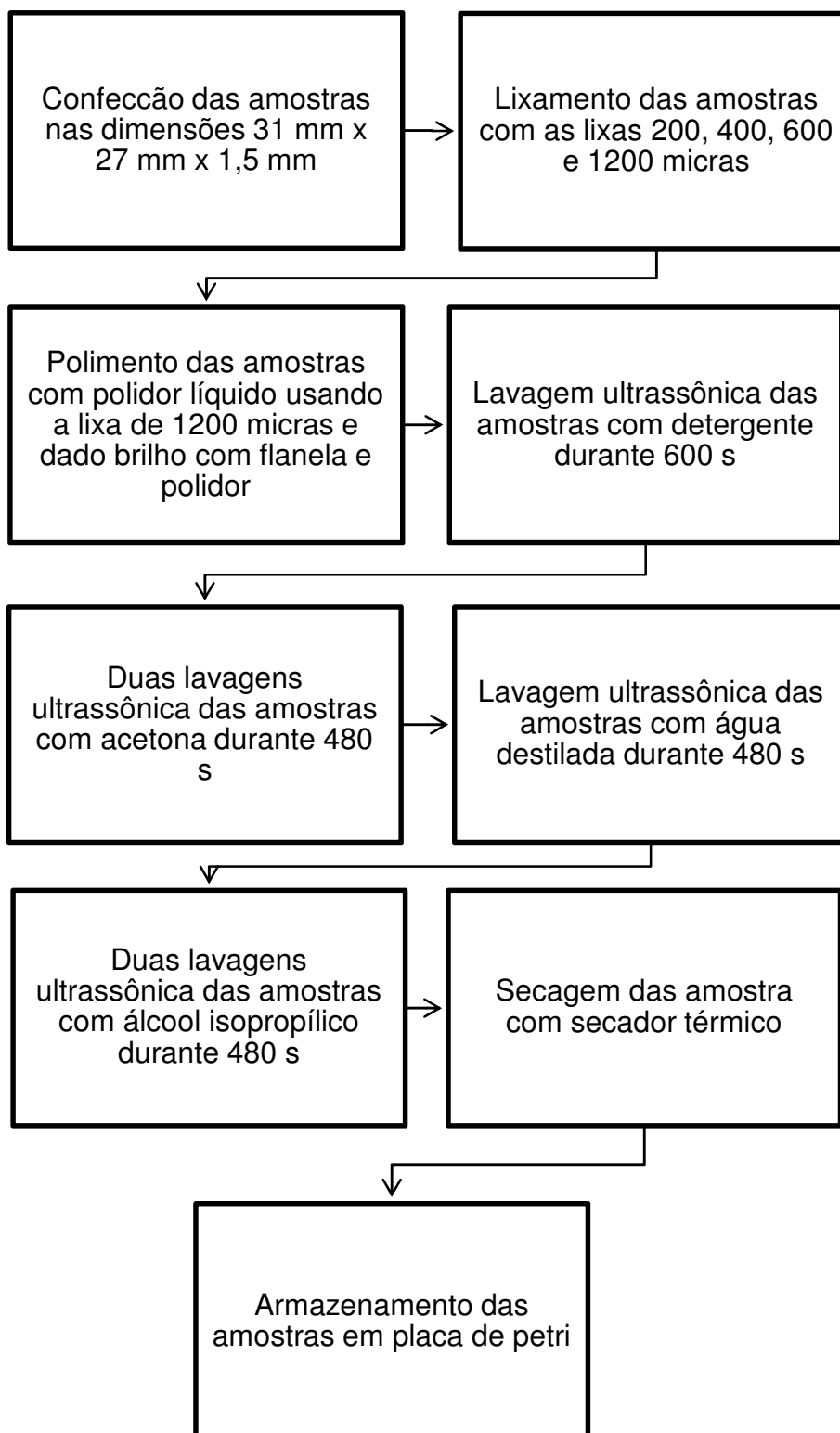


Figura 4: Fluxograma das etapas de preparação das amostras

3.2 Preparação da solução eletrolítica

A solução utilizada foi preparada dissolvendo-se 20 gramas de silicato de sódio (Na_2SiO_3) por litro de água deionizada e destilada. A escolha desta solução se deve ao fato que ela se mostrou eficiente em estudos prévios (YASUDA, 1985; YEROKHIN, 1999).

3.3 Tratamento das amostras

No tratamento das amostras foi empregada fonte de tensão pulsada (Plasma Technology Ltd MAO-30). O terminal aterrado desta fonte é conectado a uma cuba de aço inoxidável contendo a solução eletrolítica (Figura 5). Enquanto o outro terminal é ligado a um suporte em contato com a amostra.

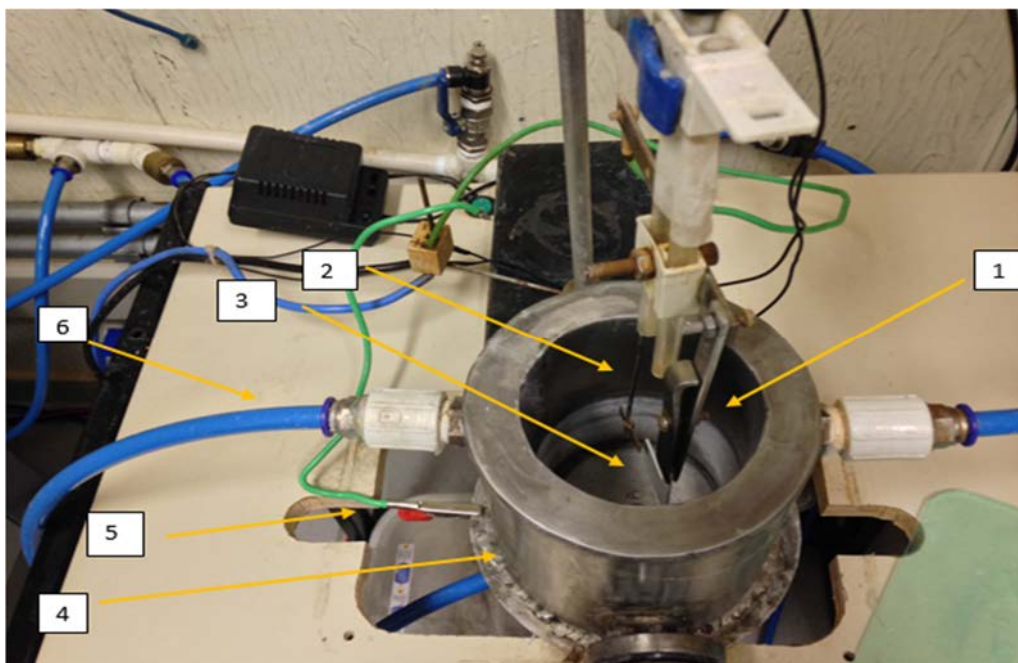


Figura 5: Foto do sistema de oxidação eletrolítica (PEO), (1) suporte para amostra conectado ao terminal positivo da fonte, (2) agitador, (3) amostra, (4) cuba de aço inoxidável, (5) terminal aterrado da fonte e (6) tubos de circulação de água do sistema de refrigeração.

A amostra é o ânodo e a cuba eletrolítica é o cátodo do circuito, como mostra a Figura 6.

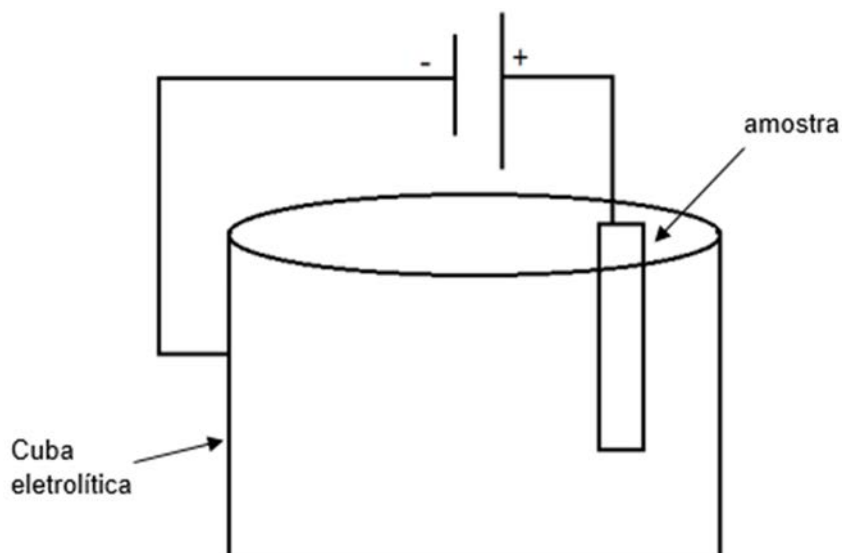


Figura 6: Esquema elétrico da PEO

As amostras foram submetidas a tratamentos com durações de 60, 90, 120, 180, 360 e 540 s em duplicata, para que fosse possível relacionar as características do revestimento com este parâmetro. A frequência utilizada para os pulsos de forma quadrada de polarização das amostras foi de 900 Hz, que segundo a literatura é considerado uma frequência alta e quanto maior a frequência menor é o tempo de duração dos micro-arcos vindo a gastar menos energia (YEROKHIN, 2005; ZHANG, 2012). A densidade de corrente foi mantida em $0,027 \text{ A/cm}^2$, que é a menor possível para a fonte empregada para, desta maneira, minimizar o consumo de energia. Com esta densidade de corrente, a tensão máxima chegou a 375 V após 540 s de tratamento. Um termômetro digital foi utilizado para monitorar a temperatura do eletrólito que variou de $29,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (após 60 s) a $31,8 \text{ }^\circ\text{C}$ (para tratamentos por 540 s).

3.4 Técnicas de caracterização do revestimento

3.4.1 Espessura pelo método de correntes parasitas

O aparelho utilizado foi o Automation Dr. Nix Modelo Qnix 7500 (Figura 7). Para realização da medição, as amostras foram colocadas sobre uma superfície lisa, limpa e forrada com papel toalha. A medição foi realizada colocando a sonda perpendicularmente em contato com a superfície da amostra em 6 pontos diferentes da superfície do revestimento, evitando-se as bordas.



Figura 7: Foto do medidor de espessura de camadas não condutoras por correntes parasitas. Automation Dr. Nix Modelo Qnix 7500.

A Figura 8 mostra o esquema elétrico da medição da espessura do revestimento por esta técnica.

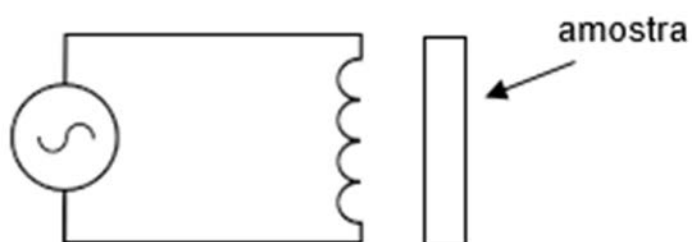


Figura 8: Esquema elétrica da medição de espessura por correntes parasitas

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios x

Para analisar a topografia e a espessura por MEV e a composição química de pontos específicos da amostra por EDS empregou-se o microscópio eletrônico JEOL JSM-6010 do LaPTec da UNESP Sorocaba. Este equipamento é capaz de analisar os elementos com números atômicos que vão do berílio ao urânio, com uma resolução de 129 a 133 eV.

As análises topográficas foram realizadas a partir de micrografias obtidas com elétrons secundários acelerados por uma tensão de 3 kV.

Para análise de composição química empregou-se um feixe com tensão de aceleração de 10 kV.

A espessura do revestimento foi medida na seção transversal da amostra, em três pontos diferentes com 10 medições em cada ponto. Estas medidas foram realizadas com feixe de elétrons retroespalhados a partir de elétrons primários com tensão de aceleração de 10 kV. A imagem foi obtida de uma área efetiva de 10 mm².

3.4.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho

O espectrômetro utilizado foi o Jasco FTIR-410 do LaPTec da UNESP Sorocaba. As amostras foram analisadas pela técnica de refletância-absorbância (IRRAS) a partir da co-adição de 128 espectros na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹.

3.4.4 Difração de raios x (DRX)

Para determinação de fases cristalinas presentes nos revestimentos foi utilizado um difratômetro PANalytical X'Pert PRO do LaPTec da UNESP de Sorocaba.

As análises foram realizadas utilizando radiação Cu Ka com comprimento de onda de 0,1540 nm, com tensão de aceleração de 45 kV, corrente de 40 mA, feixe rasante com ângulo de incidência de em 1° , passo de $0,05^\circ$ e de 2 s por passo.

3.4.5 Espectroscopia de impedância elétrica

As propriedades elétricas dos revestimentos foram investigadas com um espectrômetro de impedância SOLARTRON Analytical, instalado no LaPTec da UNESP Sorocaba (Figura 9).

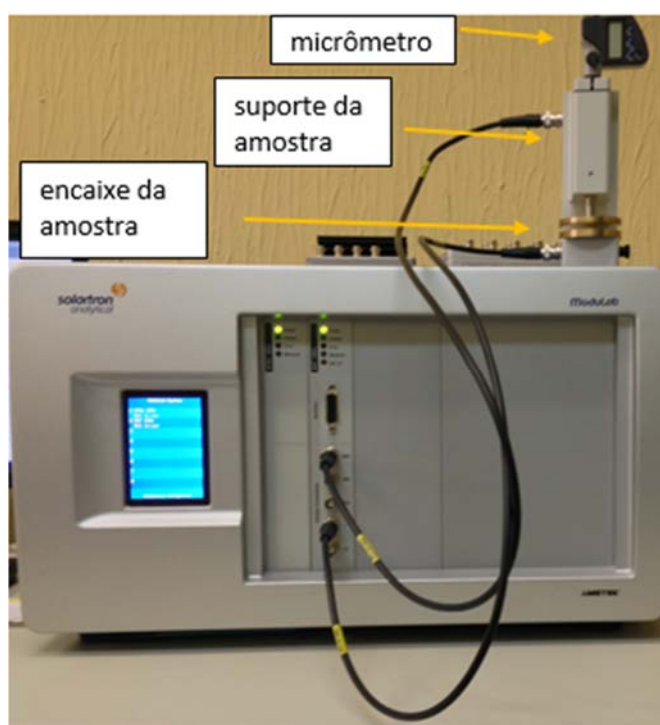


Figura 9: Fotografia do espectrômetro de impedância elétrica SOLARTRON Analytical.

As amostras são posicionadas entre dois eletrodos cuja separação, controlada por um parafuso micrométrico, é indicado por um mostrador digital. Em todos os casos a tensão aplicada foi de 5 V com frequência variando entre 10 a 100 000 Hz. A área efetiva medida da amostra é a área do eletrodo do espectrômetro que é de $3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. A Figura 10 mostra o esquema elétrico da medida de impedância elétrica.

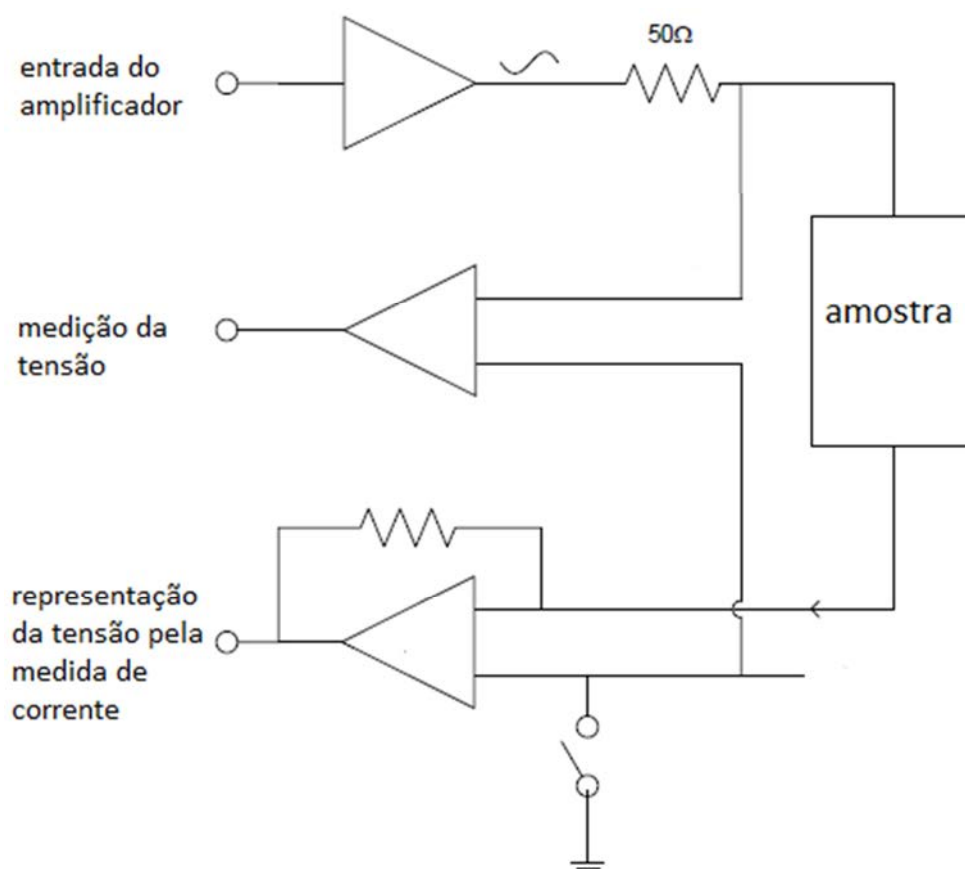


Figura 10: Esquema elétrico da medida de impedância elétrica

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Definição das condições de tratamento das amostras

Na literatura não foram encontrados trabalhos caracterizando as propriedades elétricas de revestimento formado em ligas de alumínio por PEO pela técnica da espectroscopia de impedância elétrica (EIE). Desta maneira, os parâmetros do processo foram selecionados visando, além de boas propriedades dos revestimentos, o menor consumo de energia elétrica para uma possível futura aplicação industrial.

A densidade de corrente utilizada foi de 27 mA/cm² que é a menor densidade de corrente fornecida pela fonte, mitigando o consumo de energia.

A frequência escolhida para os tratamentos foi de 900 Hz pois, segundo relatos da literatura, esta frequência que é considerada relativamente alta, faz com que a interrupção de energia seja maior. (YEROKHIN, 2005; ZHANG, 2012).

Tabela 1: Parâmetros de tratamento das amostras por PEO. Em todos os casos, a densidade de corrente foi mantida constante a 27 mA/cm²

Tempo (s)	Tensão (V)	Temperatura (°C)
60	190	27,3
90	321	28,6
120	343	28,1
180	346	30,8
360	370	30,4
540	375	31,8

Fixadas frequência e densidade de corrente, os demais parâmetros do processo variaram como mostra a Tabela 1. O aumento da tensão para que a densidade de corrente se mantivesse constante com o tempo de tratamento é uma consequência do aumento da espessura da camada isolante formada sobre o substrato. A Figura 11 mostra um gráfico da relação da tensão com a espessura em função do tempo de tratamento. Este aumento na tensão acarreta o aumento da

potência dissipada pela fonte do sistema levando ao aumento observado na temperatura do eletrólito.

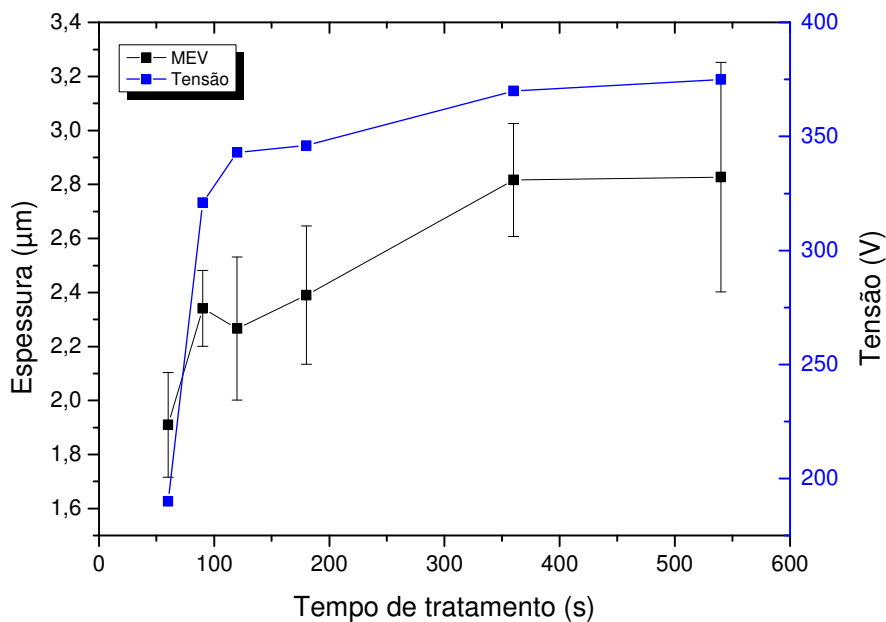


Figura 11: Relação da espessura do revestimento com a tensão em função do tempo de tratamento

4.2 Espessuras dos revestimentos

As espessuras dos revestimentos formados nos tratamentos das amostras com PEO foram medidas pelos métodos de correntes parasitas e MEV.

A Figura 12 mostra uma micrografia eletrônica de varredura da seção transversal de uma amostra tratada por 540 s onde são exibidos os valores de espessura em pontos.

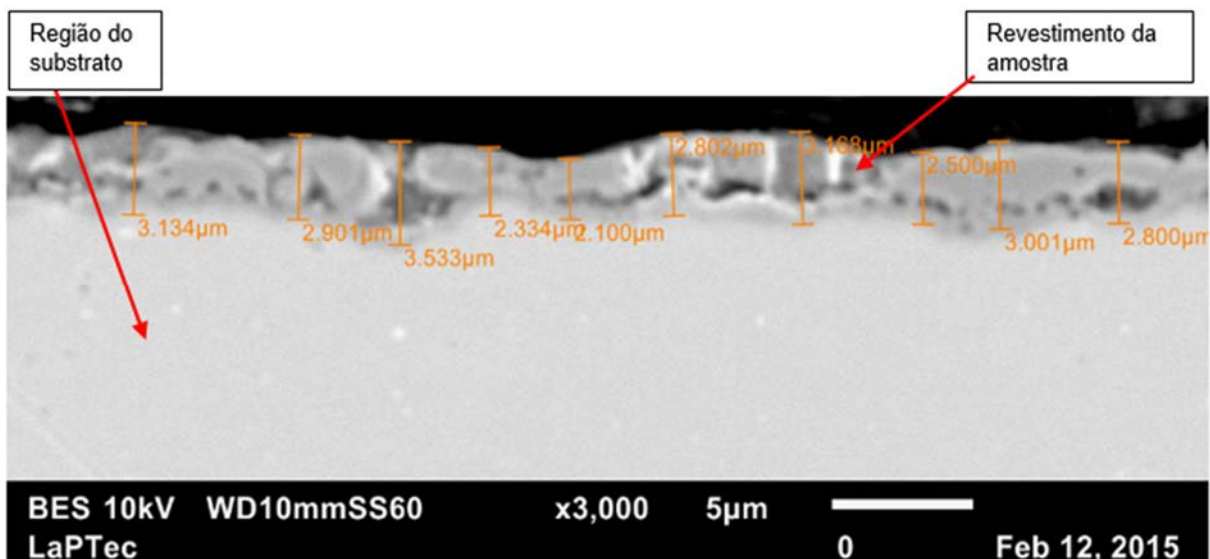


Figura 12: Imagem da seção transversal de uma amostra tratada por 540 s indicando os valores obtidos para a espessura do revestimento em 10 posições.

A figura 13 mostra os valores médios das espessuras dos revestimentos analisadas pelas duas técnicas em função do tempo de tratamento.

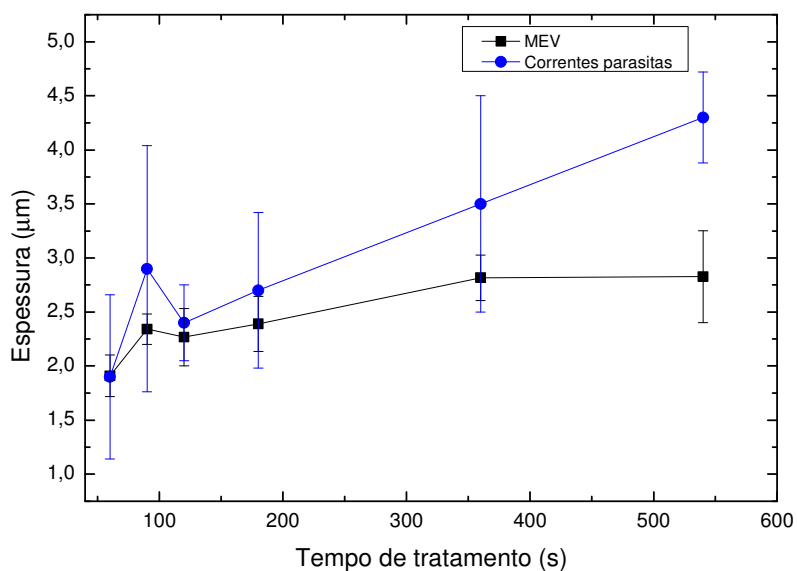


Figura 13: Espessuras dos revestimentos em função do tempo de tratamento determinadas por MEV e Correntes parasitas.

As medidas realizadas pela técnica de correntes parasitas apresentaram espessuras maiores, com maiores desvios padrões, em comparação aos resultados

obtidos com MEV. Estes valores maiores podem ser atribuídos à maior influência da rugosidade nos resultados obtidos pela técnica de correntes parasitas.

As determinações de espessura dos revestimentos por MEV apresenta a vantagem de as espessuras serem medidas em regiões microscópicas, o que possibilita muitas medições com poucas variações por causa da rugosidade da amostra, o que é confirmando pelos baixos valores de desvio padrão verificados na Figura 13.

Nos primeiros 90 s de tratamento foi observado uma relativa alta taxa de crescimento (acima de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$) devido à forte interação do PEO com o substrato metálico de baixa resistência elétrica. Desta maneira, com o crescimento do revestimento, o aumento da resistência elétrica do substrato leva à diminuição da taxa de crescimento para tratamentos mais prolongados.

Para os cálculos das propriedades elétricas do revestimento que necessitam da espessura, foram consideradas as espessuras determinadas por MEV, que proporcionou o maior número de medições e apresentou o menor desvio padrão.

4.3 Morfologia e composição elementar

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para estudar a morfologia das superfícies das amostras. Nesta análise o MEV utiliza elétrons secundários que tem baixa energia fornecendo assim informações topográficas da superfície. As Figuras 14 e 15 mostram as micrografias das superfícies das amostras, sem tratamento e das tratadas por PEO por variados tempos de tratamento respectivamente. Conforme pode ser visto nas Figuras 14 e 15, com o aumento do tempo de tratamento, observa-se o aumento da quantidade e do tamanho dos poros.

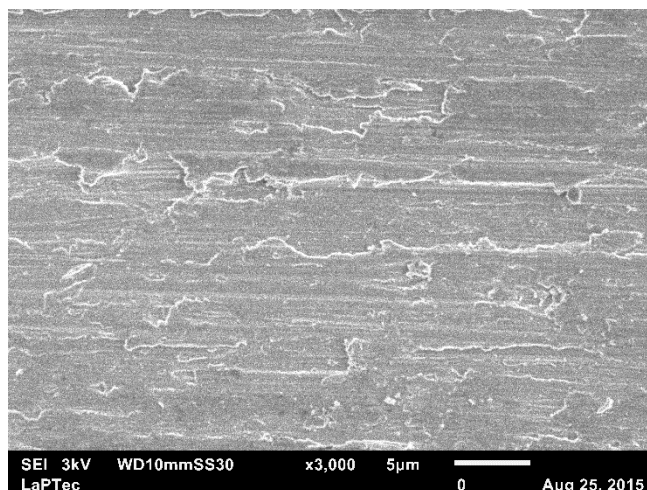


Figura 14: Micrografia obtida por MEV da amostra sem tratamento

O aumento do tamanho e da quantidade de poros é proporcional ao tempo de exposição ao plasma eletrolítico, deste processo ocorre a fusão do revestimento pelo aquecimento gerado pelos micro-arcos, que fica suscetível as explosões das bolhas de gases geradas na superfície do mesmo (GUPTA, 2007).

A Figura 16 mostra um mapa da composição química analisada por EDS da amostra submetida a 540 s de tratamento. Os elementos ferro, magnésio e cálcio que obtiveram as menores intensidades dos picos de concentração são provenientes da liga do alumínio. Os três elementos principais do revestimento: alumínio, silício e oxigênio tiveram sua heterogeneidade espalhada pela superfície do revestimento. Nas bordas dos poros foram observados uma intensidade maior dos picos de alumínio, fato explicado pela movimentação dos íons positivos de alumínio em direção ao polo negativo da fonte no momento em que o revestimento está sendo fundido e com a consequente solidificação do mesmo o alumínio fica incorporado nesta região, devido esta ser um canal de movimentação dos íons positivo do substrato em direção ao eletrólito (YEROKHIN, 1998; DEHNAVI, 2013). E os elementos silício e oxigênio

provenientes da solução eletrolítica foram incorporadas no revestimento aleatoriamente em função deste mecanismo da incorporação do alumínio.

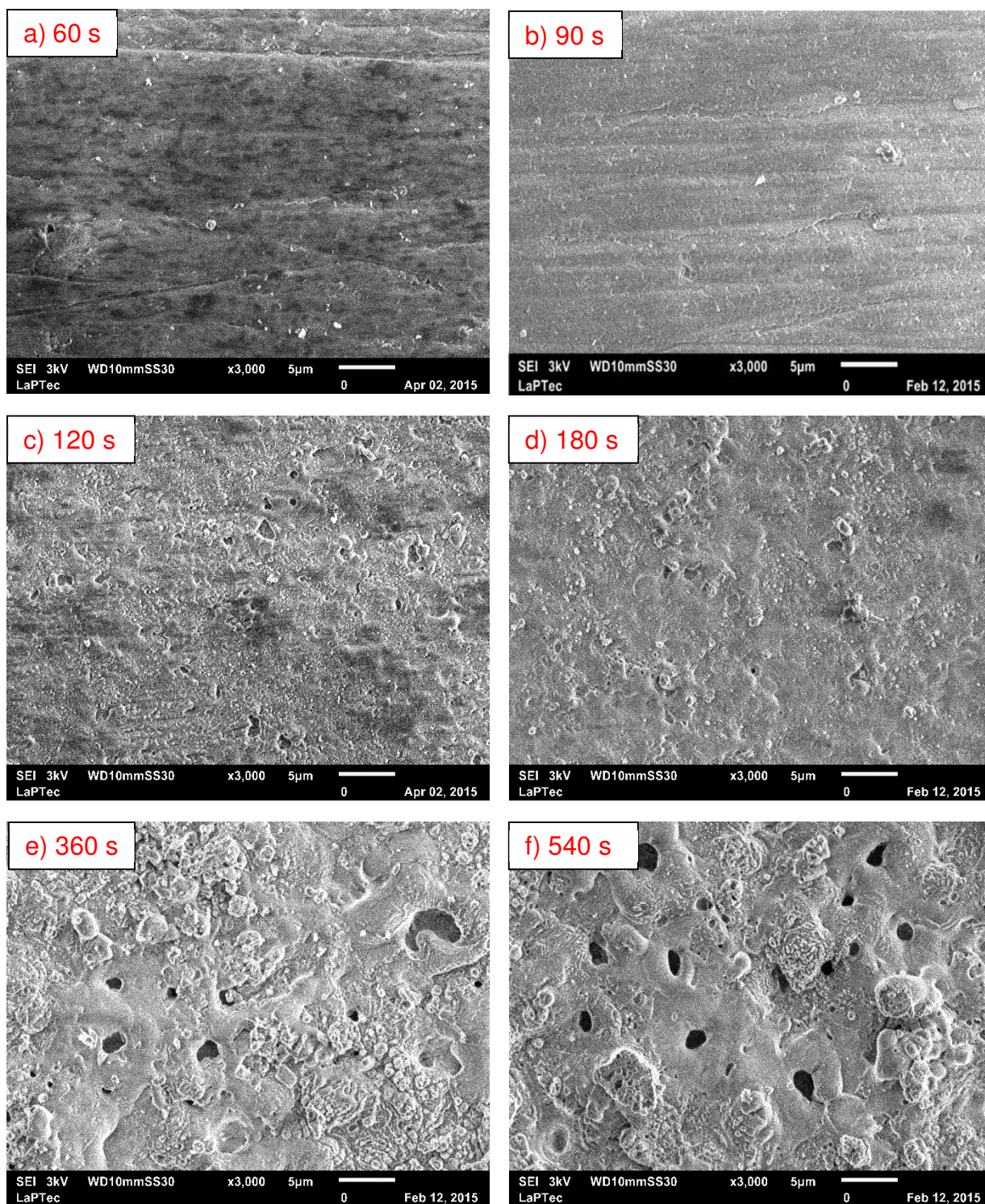


Figura 15: Micrografia obtida por MEV das amostras tratadas com PEO em vários tempos, sendo (a) 60 s, (b) 90 s, (c) 120 s, (d) 180 s, (e) 360 e (f) 540 s.

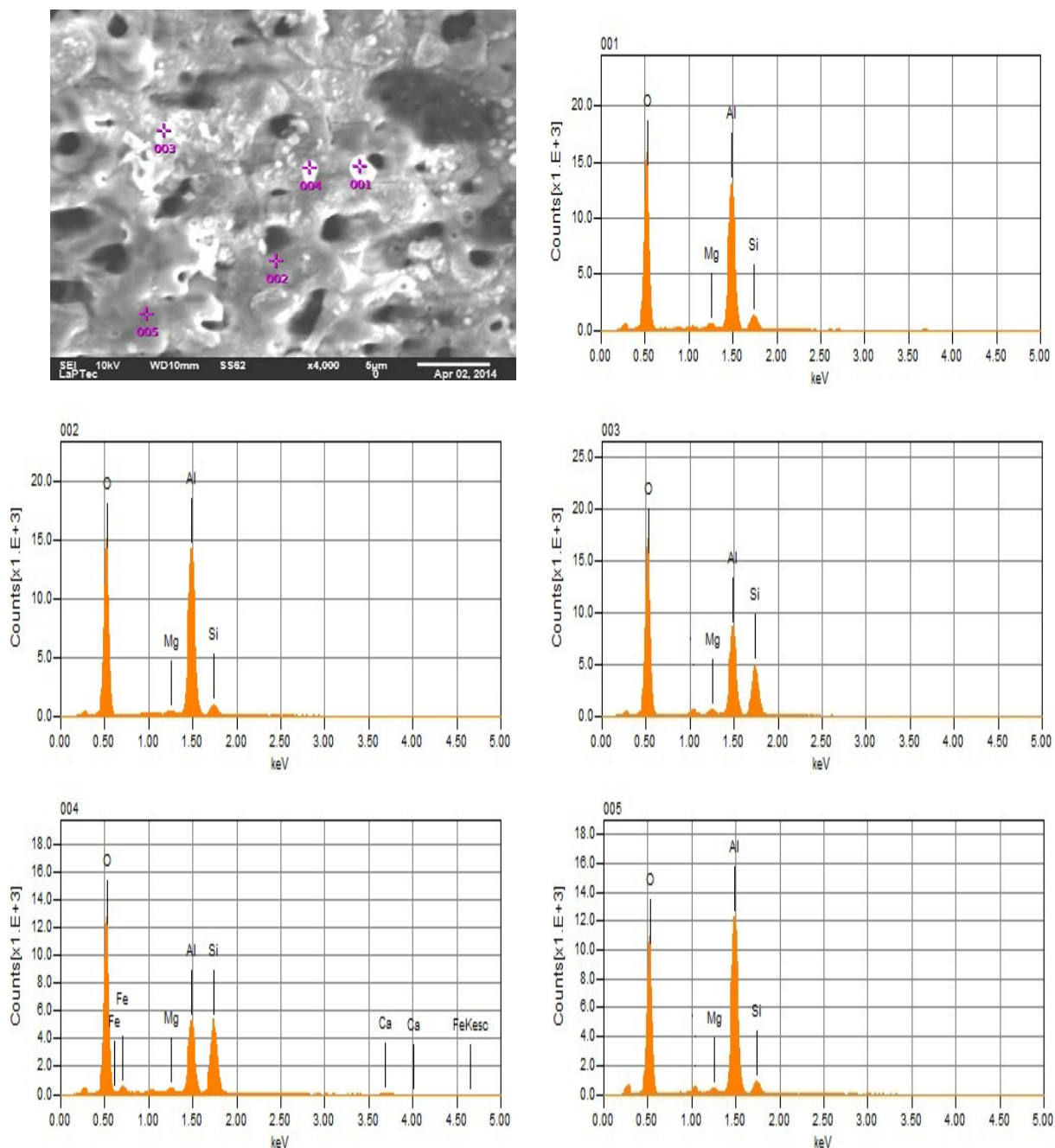


Figura 16: Mapa da composição química por EDS da amostra tratada por 540 s

A Figura 17 mostra a variação das concentrações médias de alumínio, silício e oxigênio, obtidas por EDS, em função do tempo de tratamento. Conforme pode ser observado, com o aumento do tempo de tratamento, aumenta a incorporação de oxigênio e silício, oriundos do eletrólito, ao substrato. Com isto, a superfície

originalmente metálica se torna uma camada composta predominante por óxido de alumínio e silício.

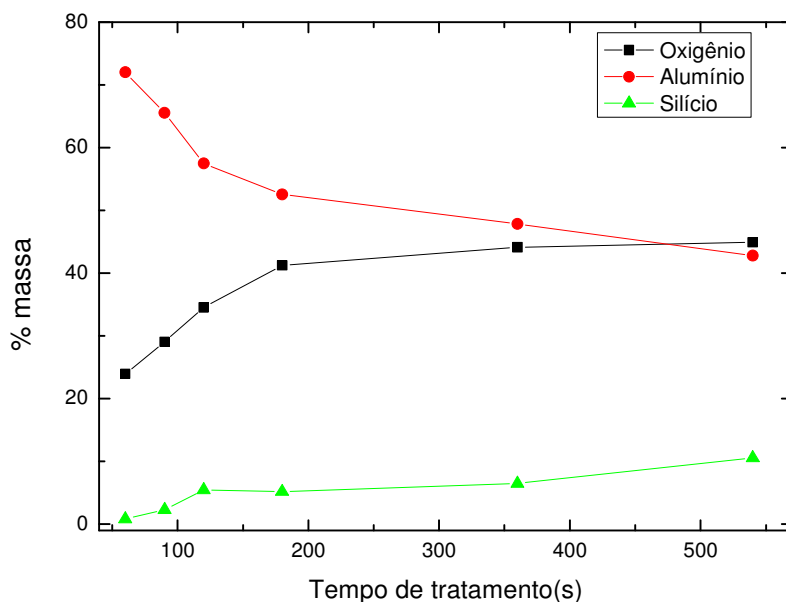


Figura 17: Concentração de alumínio, oxigênio e silício em amostras com diferentes tempos de tratamento com PEO.

Embora o eletrólito seja composto por silicato de sódio, não se observou a incorporação de Na aos revestimentos. Uma justificativa para isto pode ser o fato do cátion Na^+ ser atraído pelo polo negativo da fonte (cátodo), lado oposto onde se encontra o substrato.

A Figura 18 mostra a composição química pontal em duas regiões distintas do revestimento, próximo ao substrato (ponto 2), próxima a superfície do revestimento (ponto 1).

Em todos os pontos aparecem os picos relacionados aos elementos ouro e paládio que são provenientes do revestimento da camada condutora elétrica para análise de MEV.

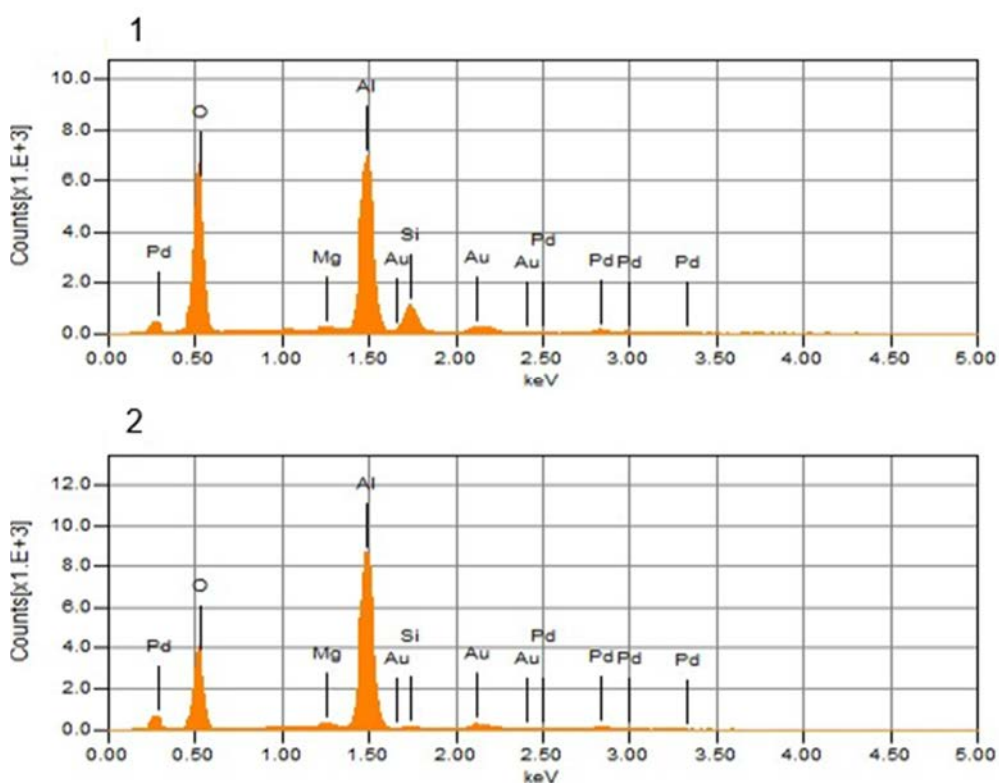
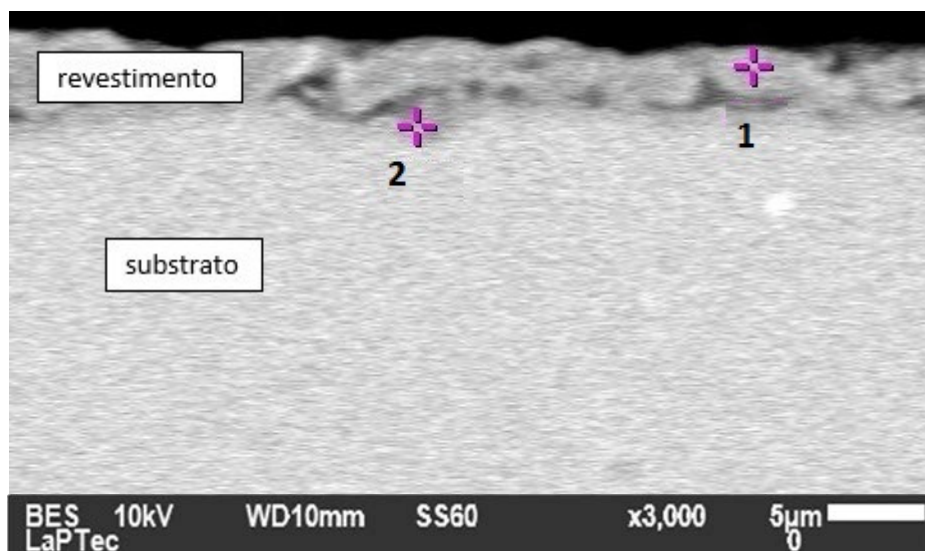


Figura 18: Mapa da composição química por EDS da secção transversal da amostra tratada com 540 s

No ponto 2 o alumínio é predominante no revestimento devido o mesmo estar mais próximo do substrato e conforme ocorre a oxidação eletrolítica o mesmo tende a diminuir a concentração pela incorporação dos elementos oxigênio e silício, como mostra o ponto 1 do revestimento. E ao contrário ocorre com os elementos

oxigênio e silício que são incorporados no revestimento através da reação com o eletrólito.

4.4 Composição química por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

A Figura 19 mostra os espectros de absorção no infravermelho para as amostras que foram submetidas a tratamentos com duração de 60 a 540 s.

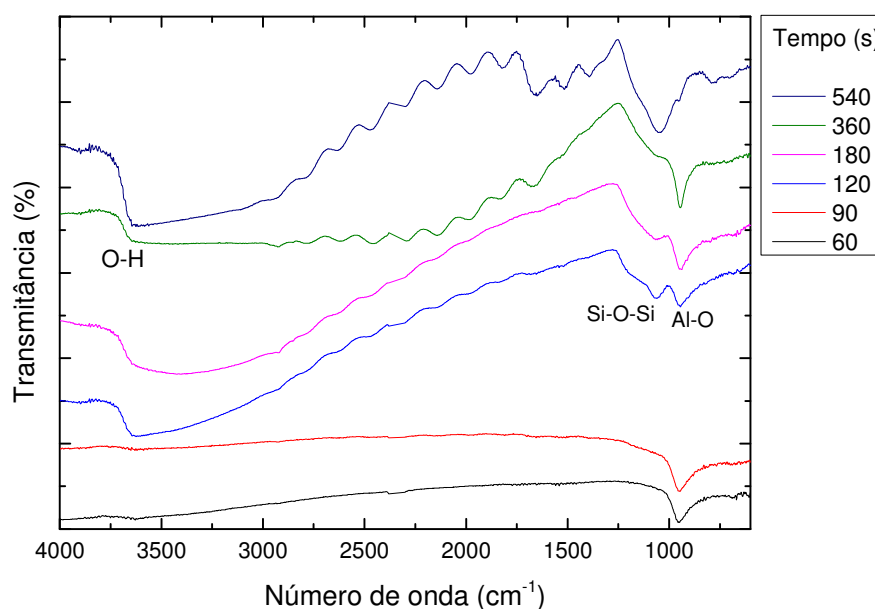


Figura 19: Espectros de transmittância de absorção no infravermelho dos revestimentos produzidos em alumínio por PEO em diferentes tempos de tratamento.

A partir de 120 s de tratamento com PEO é observada uma banda de absorção em 3650 cm^{-1} que cresce até os 540 s de tratamento. Esta banda é atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (O-H). Esta ligação é provavelmente originada da solução aquosa utilizada no tratamento e/ou da adsorção de umidade na superfície do revestimento (LIF, 2007; BRAND, 2004).

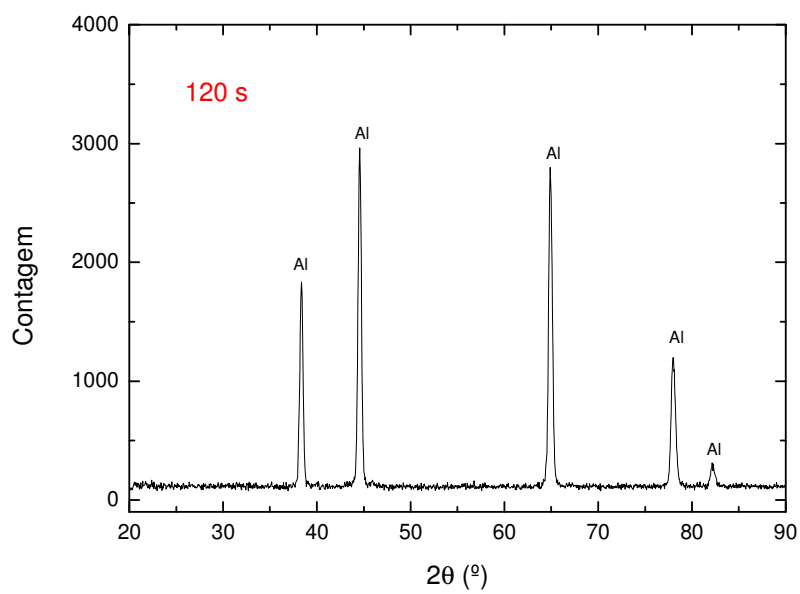
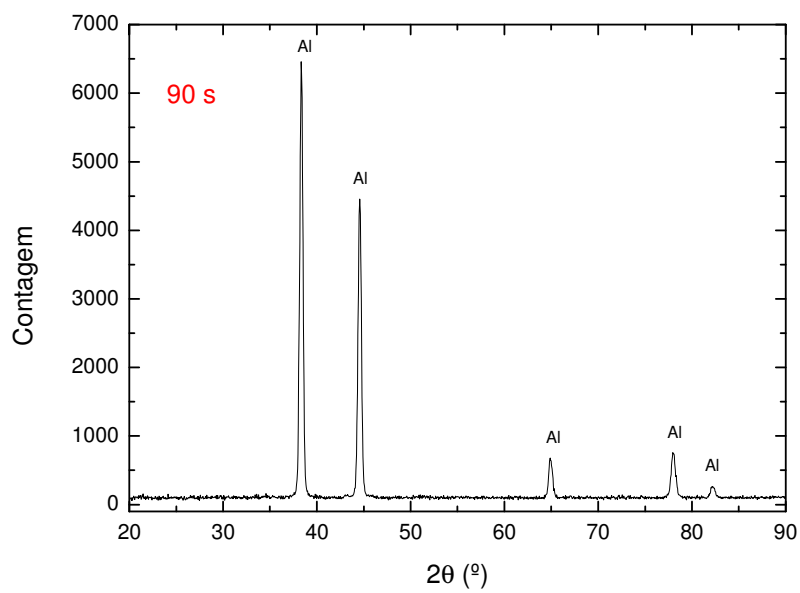
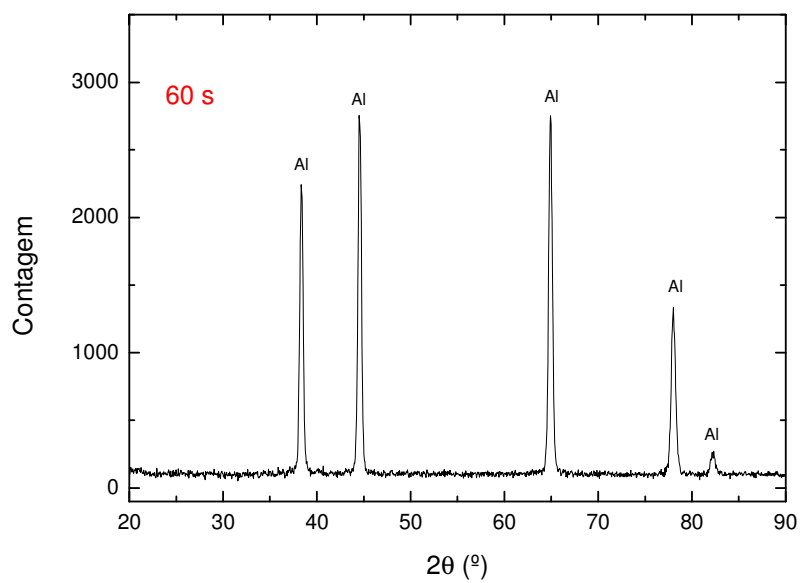
Com o aumento do tempo de tratamento em aproximadamente em 1150 cm^{-1} foi observada a banda de absorção relacionada ao estiramento da ligação Si-O-Si. A incorporação do silício na estrutura do revestimento é atribuída ao fato de se ter utilizado uma solução de Na_2SiO_3 como eletrólito. Quando em solução aquosa, o Na_2SiO_3 se desassocia em 2Na^+ e SiO_3^{2-} e o SiO_3^{2-} é atraído pelo polo positivo da fonte reagindo com o revestimento (WEI-CHAO, 2011).

Em 970 cm^{-1} foi observada outra banda de absorção cuja a intensidade aumentou gradualmente com o tempo de tratamento. Haanappel relacionou a absorção nesta faixa as ligações Al-O do óxido de alumínio (HAANAPPEL, 1995).

4.5 Estrutura cristalina dos revestimentos

A Figura 20 mostra os difratogramas obtidos com as amostras tratadas por 60, 90, 120, 180, 360 e 540 s.

Como pode ser notado, foram obtidas apenas fases cristalinas de alumínio metálico (PDF 85-1327) e óxido de alumínio. As intensidades dos picos da fase gama óxido de alumínio (PDF 79-1557), que apareceram somente em amostras tratadas por mais de 180 s, se tornaram mais intensos com o aumento do tempo de tratamento. Embora a presença de silício nos revestimentos tenha sido verificada por EDS e FTIR, não se observou estruturas cristalinas com este elemento. Este fato, que também foi observado por outros autores (LIF, 2007; LISBÔA e LI 2014), indica a incorporação do silício ao revestimento na forma de óxido de silício amorfo.



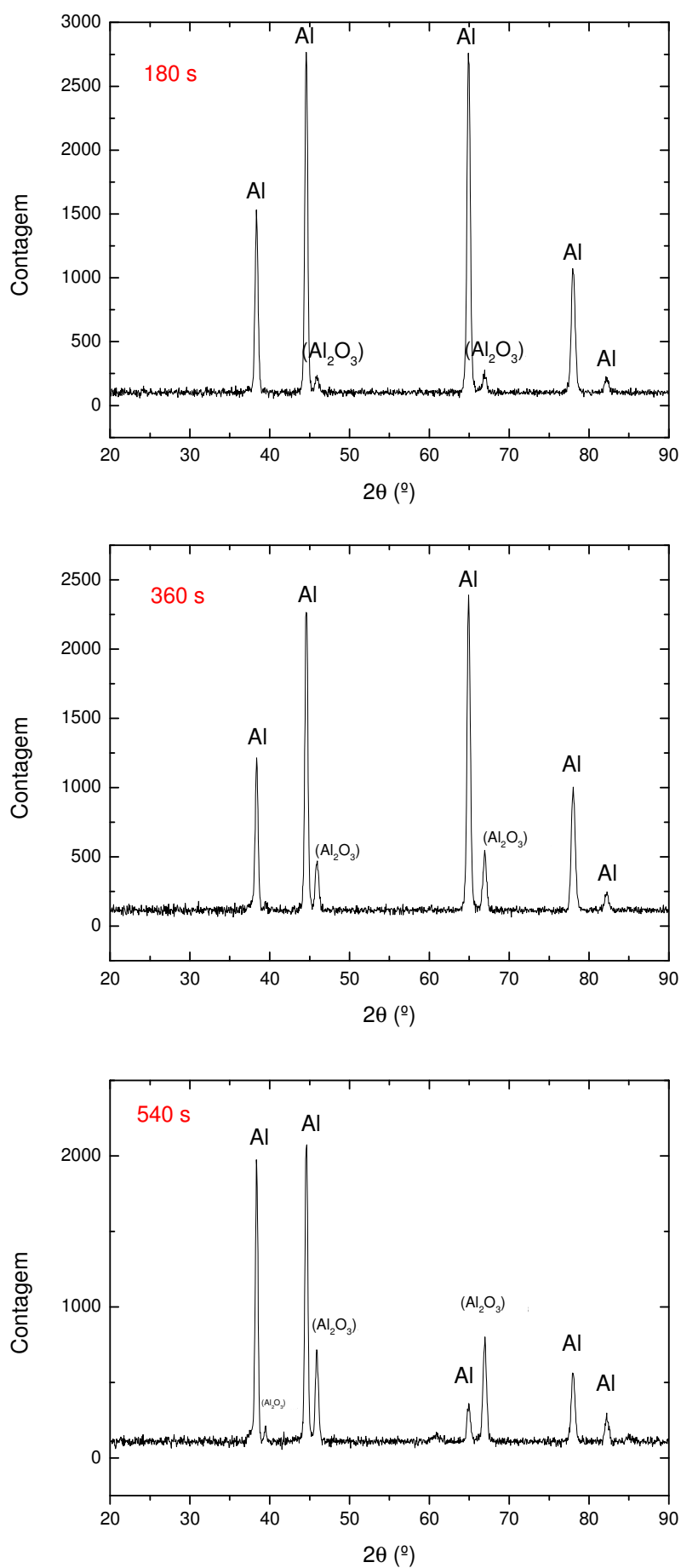


Figura 20: Difratoigramas de raios x das amostras tratadas com vários tempos de tratamento.

4.6 Propriedades elétricas dos revestimentos

A figura 21 mostra um circuito equivalente usado para se simular e calcular os componentes elétricos dos revestimentos.

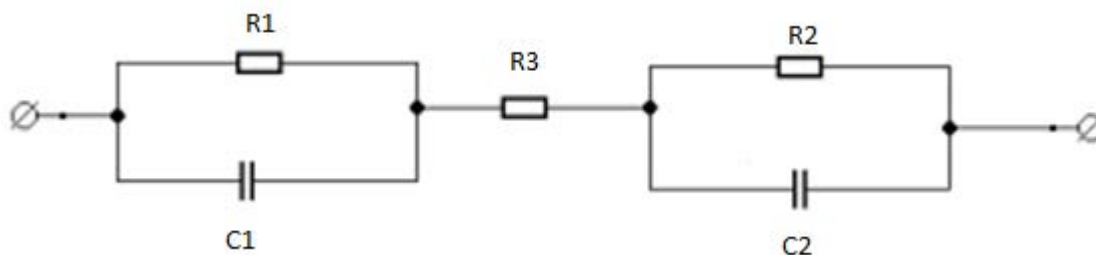


Figura 21: Circuito equivalente representando uma amostra tratada dos dois lados; R_1 e R_2 são as resistências dos revestimentos formados nos dois lados da amostra; C_1 e C_2 são os capacitores formados pelos eletrodos do sistema de medida em contato com as superfícies nos dois lados da amostra e R_3 representa o substrato metálico.

Este circuito é composto por três resistores; R_1 e R_2 que representam as resistências dos revestimentos cerâmicos dielétricos formados nas duas superfícies do substrato e R_3 que representa o substrato metálico condutor, e dois capacitores de placas paralelas C_1 e C_2 , formados pelos dielétricos com resistências R_1 e R_2 entre duas placas: um dos eletrodos do espectrômetro de impedância e o substrato metálico entre as duas faces revestidas.

Para validação deste circuito equivalente foram realizadas medidas de impedância nas amostras tratadas em vários tempos por PEO. A Figura 22 mostra o espectro de impedância obtido com uma amostra tratada por 360 s e o correspondente espectro simulado considerando o circuito equivalente da Figura 21. Como pode ser verificado, existe um excelente acordo entre os valores medidos e simulados em toda faixa de frequências medidas. Os valores obtidos para os componentes do circuito são apresentados na Tabela 2. Os ajustes, confirmaram a expectativa de obtenção

dos altos valores de resistência elétrica nos revestimentos cerâmicos (R1 e R2) e baixo valor no substrato metálico (R3).

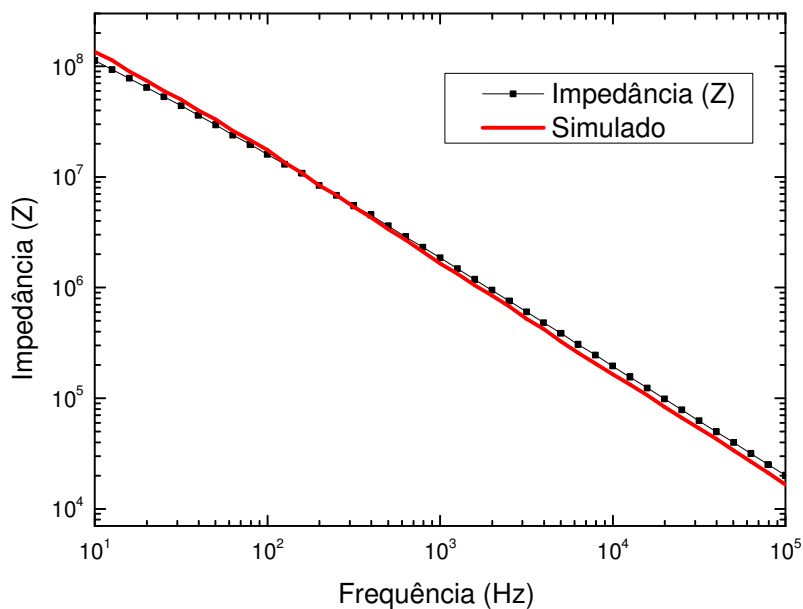


Figura 22: Espectro de impedância medido (pontos) com uma amostra tratada com por 360 s e o correspondente espectro simulado (linha) considerando um circuito como mostrado na Figura 25.

Tabela 2: Valores dos componentes obtidos a partir do ajuste do circuito equivalente ao espectro de impedância para uma amostra tratada por 360 s

Componentes	Medidas
R1	$2,66 \times 10^7 \Omega$
R2	$3,09 \times 10^7 \Omega$
R3	$5,81 \Omega$
C1	$3,99 \times 10^{-10} \text{ F}$
C2	$2,20 \times 10^{-10} \text{ F}$

De maneira semelhante, foram obtidos os respectivos componentes para as amostras tratadas em duplicata, com tempo de tratamento variando de 60 a 540 s. Os resultados são apresentados na Tabela 3 para os valores médios de apenas uma face da amostra.

Tabela 3: Valores das resistências elétricas dos revestimentos em função do tempo de tratamento

Tempo (s)	Resistência elétrica (Ω)
60	19400
90	2,97E+08
120	4,12E+08
180	1,82E+08
360	4,03E+07
540	6,11E+07

Com isto, nota-se que a resistência elétrica aumentou abruptamente até 120 s e depois se manteve praticamente constante em torno $\sim 5 \times 10^7 \Omega$ até 540 s de tratamento. O aumento da resistência elétrica em função do tempo de tratamento é explicado pelo fato do revestimento ter se tornado mais espesso conforme mostra a Figura 12 e pelo aumento da proporção de óxido de alumínio (Figura 19).

Uma importante propriedade elétrica do material é a resistividade elétrica, conhecida também como resistência específica. Acima foram mostradas as resistências elétricas dos revestimentos, mas estes são relativos às dimensões (espessura e a área) da amostra. A resistividade elétrica, por outro lado, é uma característica inerente ao material, sendo independente das dimensões da amostra (CALLISTER, 2007).

De posse dos valores de espessuras e resistência elétrica calculou-se a resistividade elétrica (resistência específica do material) dos revestimentos formados por PEO através da expressão:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (12)$$

Onde ρ é a resistividade elétrica ($\Omega\cdot\text{m}$), R é a resistência elétrica (Ω), A é a área (m^2) e l é a espessura do revestimento (m). Os resultados são mostrados na figura 22.

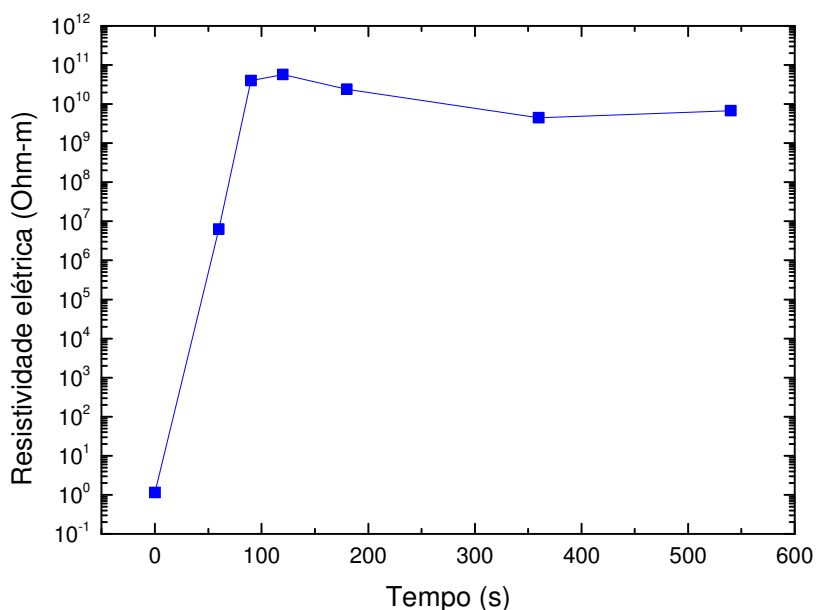


Figura 23: Resistividade elétrica em função do tempo de tratamento por PEO. O valor referente a 0 s foi obtido com uma amostra sem tratamento,

A amostra tratada com 60 s apresentou um valor relativamente baixo de resistividade elétrica ($6,4 \times 10^6 \Omega\cdot\text{m}$), devido ao fato do revestimento estar em crescimento (fase inicial de oxidação), como mostra os resultados de EDS e, desta forma, o substrato ainda influencia as características do revestimento. A resistividade elétrica máxima do revestimento chegou em $5,7 \times 10^{10} \Omega\cdot\text{m}$ em 120 s de tratamento e depois oscilou entre $2,4 \times 10^{10}$ a $6,8 \times 10^9 \Omega\cdot\text{m}$ para tempos de 180 a 540 s de tratamento. A alta resistividade elétrica observada no revestimento é conferida pela formação de óxido de alumínio, cuja resistividade é de $\sim 10^{14} \Omega\cdot\text{m}$ (CALLISTER, 2007; AUERKARI, 1996).

Com 120 s de tratamento com PEO utilizando os parâmetros descritos neste trabalho foi possível produzir um revestimento cerâmico com resistividade elétrica $\sim 10^{10}$ vezes maior que o alumínio sem tratamento.

A capacitância do revestimento foi determinada em uma frequência média 1000 Hz. A Figura 24 mostra os resultados em função do tempo de tratamento.

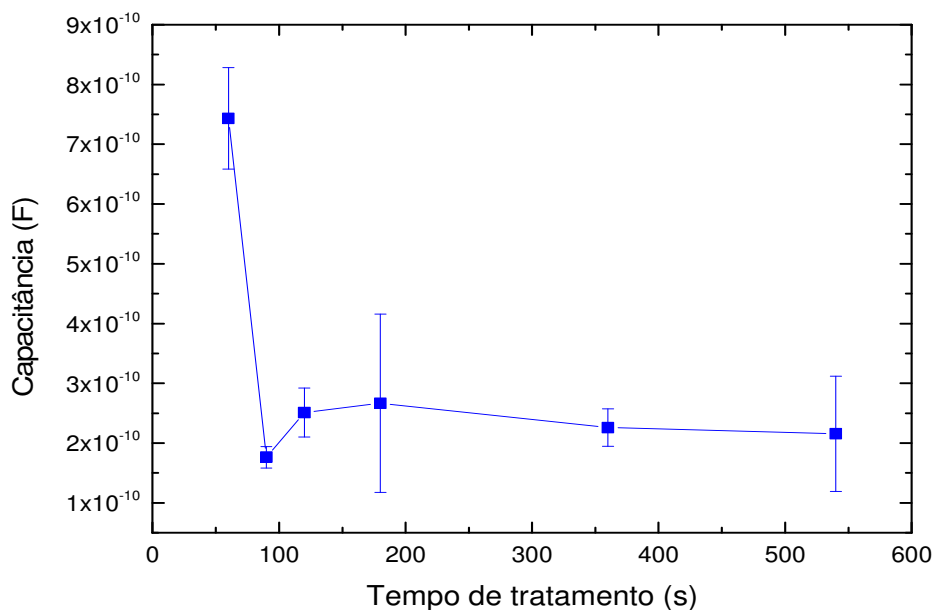


Figura 24: Capacitância dos revestimentos em função do tempo de tratamento por PEO

A capacitância dos revestimentos tratados com PEO teve pouca variação entre os tempos de tratamento de 90 a 540 s que variou entre $1,76 \times 10^{-10}$ a $2,67 \times 10^{-10}$ F, com exceção do revestimento da amostra tratada com 60 s que apresentou uma maior capacitância ($7,43 \times 10^{-10}$ F) este maior valor é devido a menor espessura do dielétrico, porque quanto menor a espessura do dielétrico, menor será a capacitância como mostra a equação 13.

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \quad (13)$$

Onde C é a capacitância, ϵ é a permissividade do dielétrico, A é área da placa e l é a espessura do dielétrico (CALLISTER, 2007).

Após a determinação dos valores da resistência e da capacitância, foram calculadas, a partir da equação 8, as impedâncias dos revestimentos na faixa de frequências entre 10 a 100 000 Hz. A Figura 25 mostra nos resultados obtidos para tratamentos de 60 a 540 s.

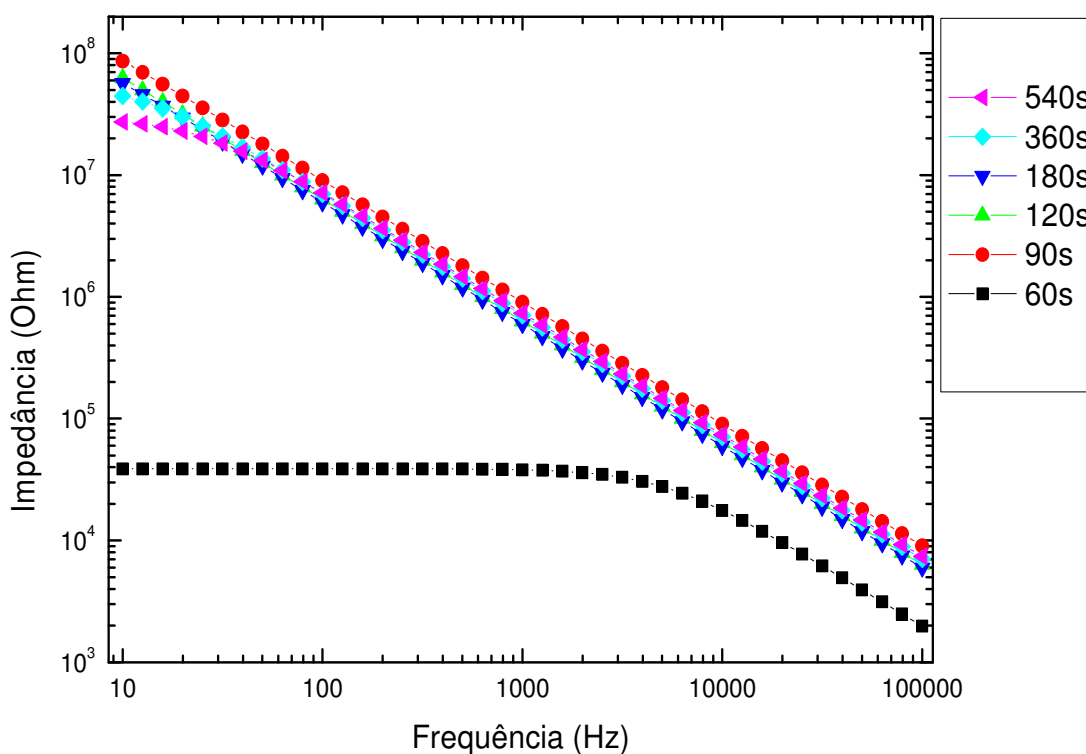


Figura 25: Impedância em função da frequência dos revestimentos obtidos em vários tempos de tratamento por PEO.

Para os todos revestimentos formados por PEO nos tempos de tratamento de 60 a 540 s foram observados o decréscimo da impedância com o aumento da frequência. Este fato é explicado pelo motivo de que quanto maior a frequência menor será a reatância capacitiva (X_c) como mostrado na equação 8 e como a impedância deste circuito é composta apenas por resistência e reatância capacitiva, esta determina a variação da impedância em função da frequência.

A amostra tratada com 90 s apresentou a maior impedância em todas as frequências, alcançando um valor máximo de impedância de $8,64 \times 10^7 \Omega$ em 10 Hz. Embora esta amostra não tenha apresentado a maior resistência (Tabela 3), sua capacitância foi a mais alta entre todas as amostras investigadas (Figura 24). O revestimento obtido com 60 s de PEO resultou a menor impedância em todas as frequências. Isto é consequência do fato deste revestimento ter a menor resistência e a maior capacitância.

Para um melhor entendimento das contribuições das resistências e capacitâncias na formação da impedância analisemos o revestimento tratado com 540 s. Este revestimento apresentou a segunda menor resistência (Tabela 6) e a segunda menor capacitância (Figura 23) da série, resultando na segunda menor impedância em baixa frequência e a segunda maior impedância em alta frequência. Isto mostra que para um circuito de resistor e capacitor em paralelo em baixas frequências, a impedância será determinada pela resistência e em altas frequências será determinada pela capacitância conforme a equação 8 (CHINAGLIA, 2008). Este fenômeno acontece porque num circuito paralelo, com um resistor e um capacitor em baixas frequências, o fluxo de elétrons encontrará dificuldade de passagem pelo capacitor, devido a placa do mesmo estar repleta de elétrons. Desta forma, a corrente elétrica encontrará menos dificuldade de fluir através do resistor. E em altas frequências, como não dá tempo de acumular elétrons na placa do capacitor e o resistor oferece certa resistência, os elétrons fluem em maior quantidade pelo capacitor.

5 CONCLUSÕES

Revestimentos cerâmicos compostos por óxidos de alumínio cristalino e óxido de silício amorfo foram produzidos no substrato de alumínio assistidos pela PEO. Segundo dados da literatura, a formação de óxido de alumínio cristalinos eram esperados devido a oxidação da superfície do alumínio e a incorporação do silício no revestimento é oriundo da solução eletrolítica de silicato de sódio utilizada na PEO.

Assim como encontrado na literatura, as espessuras destes revestimentos cresceram com o tempo de tratamento, alcançando uma espessura máxima de 2,83 μm em 540 s de tratamento. Observado uma relativa alta taxa de crescimento (acima de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$) nos primeiros 90 s de tratamento e com o aumento da resistência elétrica do substrato levou uma diminuição da taxa de crescimento depois dos 90 s de tratamento.

Em apenas 120 s de tratamento, o revestimento obteve a maior medida de resistividade elétrica ($5,72 \times 10^{10} \Omega\text{-m}$), a alta resistividade elétrica observada no revestimento é conferida pela formação de óxido de alumínio, cuja resistividade é de $\sim 10^{14} \Omega\text{-m}$.

Este tratamento do alumínio com PEO, produziu um revestimento cerâmico, com um valor de resistividade elétrica correspondente a 10^{10} vezes maior do que alumínio recebido.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para os próximos trabalhos seria importante investigar a influência da alteração de alguns parâmetros da fonte da PEO, como densidade de corrente, frequência e porcentagem de pulsos positivos e negativos e tentar correlacioná-los com as propriedades elétricas do revestimento. Bem como, pesquisar qual a melhor combinação destes parâmetros para que possa ter uma relação lógica das propriedades elétricas com as propriedades químicas do revestimento.

REFERÊNCIAS

ANTÔNIO, C.A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2010. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

ASM HANDBOOK, vol 2, Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International, 1992.

ASM HANDBOOK, vol 5, Surface Engineering. ASM Internacional, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Guia técnico do alumínio – Tratamento de Superfície**. 2º ed. 2004.

ASM HANDBOOK, vol 5, Surface Engineering. ASM International, 1992

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. Guia técnico do alumínio – Laminação. 2º ed. 2004 apud ANTÔNIO, C.A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2010. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2001, Cap. 2.

AUERKARI, P. **Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics**. Vuorimiehentie: VTT Manufacturing Technology, 1996. 11-13 p. ISBN 951-38-4987-2.

BOSTA, M, M, S, A.; MA, K, G.; CHIEN, H, H. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy. **Infrared Physics & Technology**, v 60, p. 323-324, 2013.

BRAND, J.; GILS, S. V.; BEENTJES, P. C. J.; TERRY, H.; WIT, J. H. W. Ageing of aluminium oxide surfaces and their subsequent reactivity towards bonding with organic functional groups. **Applied Surface Science**, v 235, p. 465-474, 2004.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. LTC: Rio de Janeiro, 2007, Cap. 3,18.

CHINAGLIA, D.L et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 30, p. 4054_1-4054_9, 2008.

COLÉGIO WEB. Disponível em <<http://www.colegioweb.com.br/trabalhos-escolares/quimica/eletroquimica-i-pilhas/tabela-de-potenciais-padrao-de-reducao.html>> Acesso em julho 2015.

Correntes de Foucault. Disponível em: <http://efisica.if.usp.br/eletricidade/basico/correntes_foucault/> Acesso em julho de 2015.

DEHNAVI, V.; LUAN, B. L.; SHOESMITH, D. W.; LIU, X. Y.; ROHANI, S. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. **Surface & Coatings Technology**, v 226, p. 100-107, 2013.

DOMENICI, N.V. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO ANODIZADO SOBRE SUBSTRATOS TRANSPARENTES**. 2015. 79f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

DUNLEAVY, C.S.; GOLOSNOY, I. O.; CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coating Technology**, v.203, p.3410-3419, 2009.

GUPTA, P.; TENHUNDFELD. G.; DAIGLE, E. O.; RYABKOV, D. Electrolytic plasma technology: Science and Engineering - An overview. **Surface and Coating Technology**, v.201, p.8746-8760, 2007.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R. **Fundamentos de física**. Ed. 8, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A, 2009, Cap. 3.

HAANAPPEL, V. A. C.; CORBACH, H. D. V.; FRANSEN, T.; GELLINGS, T. J. Properties of alumina films prepared by low-pressure metal-organic chemical vapour deposition. **Surface and Coatings Technology**, v 72, p. 13-22, 1995.

HUSSIEN, R.O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasmaelectrolytic oxidation (PEO) processing. **Electrochimica Acta**, v.112, p. 111-1119, 2013.

INFOESCOLA. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/fisica/espectro-visivel/>> Acesso em julho 2015.

JIANG, Y.; ZHANG, Y.; BAO, Y.; YANG, KE. Sliding wear behavior of plasma electrolytic oxidation coating on pure aluminum. **Wear**, v.271, p. 1667-1670, 2011.

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

KRAPF, 2003 apud ANTÔNIO, C.A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2010. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

LI, Q.; LIANG, J.; LIU, B.; PENG, Z.; WANG, Q. Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy. **Applied Surface Science**, v 297, p. 176-181, 2014.

LIF, J.; ODENBRAND, I.; SKOGLUNDH, M. Sintering of alumina-supported nickel particles under amination conditions: Support effects. **Applied Catalysis A: General**, v 317, p. 62-69, 2007.

LISBÔA, A, J, T. et al. Study of the thermal resistance of alpha-phase aluminum oxide (α -Al₂O₃) films deposited on the paper substrate. **Ceramics International**, v 40, p. 9509-9516, 2014.

LUGOVSKOY, A.; ZINIGRAD, M.; KOSSENKO, A.; KAZANSKI, B. Production of ceramic layers on aluminum alloys by plasma electrolytic oxidation in alkaline silicate electrolytes. **Applied Surface Science**, v.264, p. 743-747, 2013.

MACDONALD, J.R; BARSOUKOV, E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

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

MOHANNAD, M. S. A. B.; MA, K. J.; CHIEN, H. H. The effect of MAO processing time on surface properties and low temperature infrared emissivity of ceramic coating on aluminium 6061 alloy. **Infrared Physics & Technology**, v.60, p. 323-334, 2013.

MONTERO, I; FERNÁNDEZ, M; ALBELLA, J. M. Pore formation during breakdown process in anodic Ta₂O₅ films. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 1, p. 171-174, 1987.

OLIVEIRA, C.R. **Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrólise a Plasma**. 2009. 122f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Sorocaba, 2009

PADILHA, A.F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. Curitiba: Hemus livraria, distribuidora e editora S. A, 2000, Cap. 6.

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

PARFENOV, E.V.; YEROKIN, A.L.; MATTHEWS, A. Impedance spectroscopy characterisation of PEO process and coatings on aluminium. **Thin solid films**, v.516, p. 428-432, 2007.

PARFENOV, E.V.; YEROKIN, A.L.; MATTHEWS, A. Frequency response studies for the plasma electrolytic oxidation process. **Surface Coating Technology**, v.201, p. 8861-8670, 2007.

QNix® 7500: The 'junior Jack' of all trades. Disponível em: <http://www.easyfairs.com/uploads/tx_ef/7500_english-d426dd.pdf>. Acesso julho de 2015.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. Ed. 2, São Paulo: Makron Books, 1994.

SKOOG, D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T.A. **Princípios da análise instrumental**. 5 ed., Porto Alegre, Bookman,2002, Cap. 12,16,17.

TIAN, J; LUO, Z; QI, S; SUN, X. Structure and antiwear behavior of micro-arc oxidized coatings on aluminum alloy. **Surf. Coat. Technol.**, n. 154, p. 1-7, 2002.

YASUDA, H.J. **Plasma Polymerization**. Academic Press. Inc, New York, 1985.

YEROKHIN, A.L. et al. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. **Surface Coatings Technology**, v.199, p.150-157 2005.

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

YEROKHIN, A.L.; LYUBIMOV, V. V.; ASHITKOV, R. V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys. **Ceramics International**, v.24, p. 1-6, 1998.

WEI-CHAO, G., et al. 2007 apud ANTÔNIO, C.A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. 2010. 96f. Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.

WEI, T; YAN, F; TIAN, J. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, p. 169-176, 2005.

ZHANG, X. et al. Effects of frequency on growth process of plasma electrolytic oxidation coating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 909-915, 2012.