

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

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

César Augusto Antônio

**DEPOSIÇÃO DE FILMES POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE
ALUMÍNIO.**

SOROCABA
2011

César Augusto Antônio

**DEPOSIÇÃO DE FILMES POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE
ALUMÍNIO.**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de título de Mestre à 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
2011

Antônio, César Augusto

Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico
em Ligas de Alumínio / César Augusto Antônio,
2011.

96 f. Il.

Orientador: Profº. Dr. Nilson Cristino Cruz

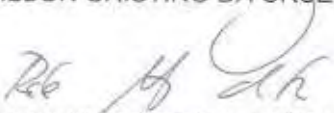
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, 2011.

1. Oxidação por Plasma Eletrolítico PEO. 2.
Revestimentos Cerâmicos em Ligas de Alumínio. 3.
Resistência ao Desgaste. 4. Pino-sobre-disco. I.
Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II. Título.

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

Aos 28 dias do mês de março do ano de 2011, às 14:00 horas, no(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ do(a) Campus Experimental da UNESP / Sorocaba, Prof. Dr. ROBERTO MARTINS DE SOUZA do(a) Departamento de Engenharia Mecânica / Universidade de São Paulo, Profa. Dra. MARIA ELIZIANE PIRES DE SOUZA do(a) Campus Alto Paraopeba / Universidade Federal de São João Del Rei, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CESAR AUGUSTO ANTONIO, intitulado "DEPOSIÇÃO DE FILMES POR PLASMA ELETROLÍTICO EM LIGAS DE ALUMÍNIO". Após a exposição, o discente foi argüido 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. ROBERTO MARTINS DE SOUZA


Profa. Dra. MARIA ELIZIANE PIRES DE SOUZA

Ao meu pai e minha mãe, que com muito zelo mostrou-me o bom caminho e sempre me apóiam nas dificuldades.

A minha esposa que luta ao meu lado na construção da história de nossa família.

Aos meus filhos César Júnior e Kelvin Augusto, que são minha fonte de motivação para vencer todas as barreiras que aparecem no decorrer da vida.

Dedico este trabalho a vocês.

AGRADECIMENTOS

Não há palavras para expressar a imensa gratidão a Deus, pois abençoa a minha vida e proporcionou tudo para a conclusão deste trabalho.

À minha esposa pela grande compreensão e ajuda na formação de minha carreira, incentivo e motivação nas horas difíceis;

Aos meus filhos César Augusto e Kelvin Augusto, dos quais foram subtraídas horas de lazer para a realização deste trabalho;

Ao Prof^o e Orientador Dr. Nilson Cristino da Cruz, pela sua orientação, apoio e oportunidade concedida; pelo conhecimento transmitido que proporcionou a realização deste trabalho;

À Prof^a Dr^a Elidiane Cipriano Rangel, por ensinar a dar meus primeiros passos no mestrado. Pela confiança, pelo rico aprendizado que levou a conhecer novas tecnologias e pelas palavras de ânimo nas horas difíceis;

Aos meus maravilhosos pais, José Antônio e Cida, pelo grande incentivo e lição de vida. Pelos abraços concedidos em cada conquista;

Aos meus irmãos, Ana, Marcos, Roseli, Heliete, Luiz Carlos e Karen que estão sempre ao meu lado. Juntamente com meus cunhados e cunhadas;

Ao amigo Msc. Eng^o César Rodnei de Oliveira, companheiro de pesquisa no mestrado, pela imensa participação na minha formação profissional;

À amiga Msc. Rita de Cássia C. Rangel, pelo grande apoio concedido nos trabalhos conduzidos no Laboratório de Plasma Tecnológico;

Ao Prof. Dr. Steven F. Durrant e Prof. Dr. José Roberto Bortoleto pela amizade, apoio e troca de informações em todo período da pesquisa;

Aos amigos, Guilherme Nielsen, José Fernando Martinatti, Edson Pomin, Péricles Lopes Sant'Ana; Thalita Benetello, pela amizade e apoio concedido;

Ao Sr. Wander Gomes da Silva da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA por disponibilizar a utilização do MEV e EDS, especialmente ao Sr. Gilvan pela grande atenção e realização dos ensaios realizados.

A todo o pessoal da secretaria da POSMAT, principalmente à Andressa por toda a ajuda prestada.

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

Resumo

Apesar da excelente relação resistência/peso das ligas de alumínio, a aplicação tecnológica destas ligas é limitada pela baixa resistência ao desgaste. Neste trabalho, amostras de uma liga de alumínio (AA 5052) foram tratadas pelo processo de oxidação por plasma eletrolítico, com tempo de exposição variando de 150 s a 900 s. A composição e a estrutura química dos revestimentos assim produzidos foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho. Um método baseado na medida de correntes parasitas e a perfilometria foram usados, respectivamente, na determinação da espessura e da rugosidade das camadas depositadas. O revestimento formado possui espessura de até 9,2 μm . Análises da morfologia dos revestimentos foram feitas com microscopia eletrônica de varredura enquanto a resistência a desgaste das superfícies foi avaliada com um sistema pino-sobre-disco. Os resultados revelaram a deposição de um revestimento cerâmico, que conferiu expressivo aumento à resistência a desgaste da liga, o qual mostrou que as amostras tratadas suportaram uma carga aplicada de 13,44 vezes em comparação com amostras sem tratamento.

Palavras-chaves: Oxidação por Plasma Eletrolítico PEO, Revestimentos Cerâmicos em Ligas de Alumínio, Resistência ao Desgaste, Pino-sobre-disco.

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

Abstract

Despite the excellent strength/weight ratio, technological applications of aluminum alloys are limited by their low wear resistance. In this work, samples of AA 5052 aluminum alloy have been modified by plasma electrolytic oxidation, with exposure time ranging from 150 s to 900 seconds. Compositional characterization has been performed by Fourier transform infrared spectroscopy. Eddy current and profilometry have been used, respectively, to evaluate thickness and roughness of the deposited layers. The coating formed has a thickness of up to 9.2 micrometers. Morphological investigations have been performed with scanning electron microscopy while wear resistance has been assessed using a pin-on-disk device. The results have revealed the deposition of ceramic layers with significant enhancement of wear resistance, which showed that the treated samples resist an applied load 13.44 times more compared with untreated samples.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation PEO, Ceramic Coatings on Aluminum Alloys, Wear Resistance, pin-on-disc.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Plasma Eletrolítico.....	13
2.1.1 Introdução ao plasma eletrolítico.....	13
2.1.2 Histórico da observação do processo PEO.....	15
2.1.3 Descrição dos efeitos físicos do PEO.....	16
2.1.4 Características e formação dos micro-arcs.....	19
2.1.5 Hipóteses da formação dos micro-arcs.....	20
2.1.6 Técnicas de deposição por plasma eletrolítico (PED).....	23
2.1.6.1 Processo por plasma eletrolítico de oxidação (PEO).....	24
2.1.6.2 Eletrólitos para técnica PEO.....	25
2.1.6.3 Processo por plasma eletrolítico de saturação (PES).....	26
2.2 Técnicas de Caracterização	27
2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	27
2.2.2 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	30
2.2.2.1 Características do equipamento.....	31
2.2.3 Perfilometria.....	32
2.2.4 Microscopia de força atômica (AFM).....	33
2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho.....	34
2.2.6 Medição da espessura do revestimento por correntes parasitas.....	36
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	37
3.1 Preparações das Amostras.....	37
3.2 Preparo da Solução Eletrolítica.....	38
3.3 Exposições das Amostras ao Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO).....	39
3.4 Técnicas de Caracterização do Revestimento.....	42
3.4.1 Espessura do revestimento pelo método Corrente Parasita.....	42
3.4.2 Verificação da rugosidade por perfilometria.....	43
3.4.3 Análise da composição química por Espectroscopia do Infravermelho.....	44
3.4.4 Ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.....	44
3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	49
3.4.6 Microscopia Óptica.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
4.1 Características da Tensão e Corrente.....	50
4.2 Características dos Micro-arcs.....	54
4.5 Análise da Estrutura Molecular por Espectroscopia no Infravermelho.....	61
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	63
4.7 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco.....	73
4.7.1 Verificação da resistência ao desgaste das amostras - Pino de aço inox AISI 304.....	73
4.7.2 Verificação da resistência ao desgaste das amostras - Pino de aço AISI H13.....	82
5 CONCLUSÃO.....	89

TRABALHOS FUTUROS.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
APÊNDICE	95
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	96

1 INTRODUÇÃO

Para atender a grande demanda tecnológica na área de engenharia de superfícies, várias técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas com o objetivo de melhorar as características superficiais dos materiais [1]. Por meio de técnicas apropriadas, as superfícies dos materiais podem ser alteradas mantendo suas propriedades internas. Com isso, muitos benefícios são agregados ao material, sua aplicação é estendida para outros fins, sua vida útil é aumentada, etc.

Em algumas aplicações é necessário que, em materiais metálicos, sejam depositados revestimentos com elevadas durezas e aderente ao metal base. A aplicação de revestimentos cerâmicos em metais tem sido uma técnica atrativa em aplicações tecnológicas para promover superfícies resistentes ao desgaste e a corrosão [2].

Entre as técnicas empregadas na deposição de revestimentos cerâmicos em metais, pode-se destacar a deposição por arco de plasma, spray de chama de gás e os métodos de deposição a vácuo. Um inconveniente no uso destas técnicas é a alta temperatura que deve ser empregada para obter revestimentos com elevadas durezas e aderente ao substrato [2].

Em busca de novas tecnologias para obter revestimentos cerâmicos sem submeter o material a elevadas temperaturas, recentemente foi desenvolvida uma série de técnicas de tratamentos superficiais denominados Tecnologia a Plasma Eletrolítico, *Electrolytic Plasma Technology* (EPT) [3]. A EPT é um processo eletroquímico único onde, sob os fenômenos da eletrólise convencional e do plasma atmosférico, a superfície de metais é alterada [4]. Nesta linha de pesquisa, muitos estudos foram conduzidos por pesquisadores em vários lugares no mundo, desde a ciência básica até suas aplicações práticas [5].

O processamento realizado em EPT é conduzido pela imersão da amostra em uma solução aquosa. Portanto, possibilita o tratamento tanto de superfícies externas quanto internas, além de tratar objetos com formas complexas [6].

A solução eletrolítica utilizada no processo não contém cromo, metais pesados, amônia, ácidos e nenhum outro componente químico tóxico. Portanto, não exige tratamentos complexos antes de ser descartado e não apresenta nenhum perigo durante sua manipulação. Assim, além de conferir aos materiais novas propriedades, esse processo atende às exigências ambientais [6].

Empregando processos conduzidos pela EPT, neste trabalho foi estudada a deposição de um revestimento cerâmico na liga de alumínio AA 5052, a fim de aumentar a sua resistência ao desgaste.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Plasma Eletrolítico.

2.1.1 Introdução ao plasma eletrolítico.

Assim como nos processos eletrolíticos convencionais, o processo de tratamento superficial por eletrólise a plasma consiste em aplicar uma tensão entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica, porém, com diferença de potencial elétrico mais elevado, na ordem de várias centenas de volts [7].

A amostra a ser tratada é acoplada em um dos eletrodos. A tensão aplicada, por ter um valor maior do que nos processos eletrolíticos convencionais, leva a formação excessiva de gás em torno da amostra, acompanhado por uma luminescência e micro-arcs. Tanto a luminescência como os micro-arcs são formas de plasma atmosférico. Então, o tratamento se baseia na combinação dos efeitos da eletrólise convencional e de plasmas atmosféricos gerados em torno da amostra imersa em uma solução aquosa. Através desta técnica, amostras de diferentes ligas metálicas podem ser tratadas, algumas sob os efeitos gerados no anodo e outras sob os efeitos gerados no catodo [4]. Os fatores que influenciam os fenômenos da eletrólise a plasma, tais como, a tensão aplicada, as propriedades do eletrólito, a temperatura de tratamento, a geometria da amostra, a dinâmica de fluxo da solução e as características do material a ser tratado, determinam se a descarga ocorrerá no anodo ou no catodo [7].

Os fenômenos dos processos a plasma eletrolítico geram alterações na superfície de materiais metálicos e podem ser empregados na limpeza de superfícies [8], tratamentos térmicos excitados por plasma [9], alterações das características superficiais como decapagem, polimento e texturização [9,10] e também processos de deposições [9,11].

Quando este processo é utilizado para obter como produto final a formação de revestimentos sobre o material tratado, ele possui um termo genérico denominado Deposição por Plasma Eletrolítico, *Plasma Electrolytic Deposition* (PED). Incorporados no processo PED estão dois processos de deposição denominados Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) [9,11] e Saturação por Plasma Eletrolítico (PES). A técnica PES inclui a carbonetação por plasma eletrolítico (PEC) [12], nitretação por plasma eletrolítico (PEN) [13], etc.

O processo PEO é uma técnica capaz de aplicar revestimentos cerâmicos em metais, tais como Ti, Al, Mg, Nb, etc [14]. A formação do revestimento no substrato dá-se pela sua oxidação em uma solução eletrolítica aquosa através da ação das descargas elétricas localizadas, denominadas micro-arcos, as quais determinam, além do crescimento do revestimento de óxido na amostra, sua estrutura, composição química e morfologia [15].

Os revestimentos depositados por PEO conferem à amostra maior resistência ao desgaste e a corrosão, promove proteção térmica e apresenta boa adesão interfacial [15]. São de grandes interesses das indústrias de máquinas, componentes aeroespaciais, extração de óleo e gás, máquinas de refinarias, entre outros. [16].

2.1.2 Histórico da observação do processo PEO.

Os fenômenos de descargas elétricas associadas com a eletrólise foram observados desde o século XIX. Em 1878 foram observados os primeiros fenômenos da descarga de centelhas em solução aquosa por Sluginov, em um processo de anodização de metais [17].

Em 1930, foi elaborado um estudo detalhado sobre esta técnica por Günterschultze e Betz [18], porém, sua aplicação foi somente entendida na década de 60 por McNeill e Gruss que utilizaram os fenômenos da descarga de arcos, assim chamada nesta época, para depositar niobeto de cádmio sobre uma amostra de cádmio [19,20].

A partir de 1970, houve um crescente desenvolvimento nos estudos das aplicações das descargas de arcos associadas com a eletrólise. Markov *et al* desenvolveram e estudaram a formação de revestimentos de óxido em um anodo de alumínio [21, 22]. Na Rússia, a partir de 1980, estudos conduzidos por Snezhko mostraram que é possível depositar revestimentos de óxido em vários metais [23].

Os alemães Kurze *et al* [24] introduziram o processo de descargas em aplicações industriais. Após isto, pesquisadores de vários países, como Estados Unidos da América e China envolveram-se no assunto e também desenvolveram relevantes trabalhos. Nas últimas duas décadas a sua aplicação foi direcionada a vários segmentos da engenharia de superfícies [25].

No início da descoberta, a técnica que envolve os fenômenos da descarga elétrica associados com a eletrólise era denominada descarga de centelha ou descarga de arco. Após 1970 a técnica foi aperfeiçoada e chamada de Oxidação por Micro-arcos [26].

Em estudos e aplicações industriais desenvolvidos em diferentes lugares no mundo encontram-se várias denominações para o processo PEO, porém todas indicam para a mesma técnica, são elas: Oxidação por Micro-plasma, Eletrólise por Faísca no Anodo, Tratamento do Anodo por Plasma Eletrolítico, Oxidação por Micro-arcos, para descrever a técnica Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) [16], sendo esta última a forma que será mencionada neste trabalho.

2.1.3 Descrição dos efeitos físicos do PEO.

Os processos eletrolíticos em solução aquosa já estão bem difundidos. Para a aplicação dos processos PEO o equipamento possui muita semelhança com o da eletrólise convencional. O equipamento simplificado, ilustrado pela Figura 1, é constituído basicamente por uma cuba eletrolítica, um par de eletrodos imersos na solução e uma fonte de tensão conectada aos eletrodos [16].

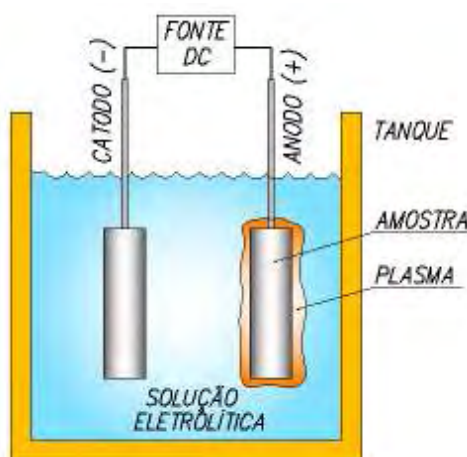


Figura 1 - Representação esquemática de uma célula para o processamento PEO.

Quando a diferença de potencial é aplicada em tratamento eletrolítico convencionais, o sistema desenvolve reações regidas pela lei da eletroquímica. Para processos conduzidos pela técnica PEO, as características das reações ocorrem conforme representado pela Figura 2 onde, a curva “a” representa as reações que ocorrem no sistema metal-eletrólito e a curva “b”, como ocorre a formação do filme de óxido no anodo, sendo este a própria amostra [16].

Em tensões relativamente baixas, a cinética dos processos que ocorrem nos eletrodos pode ser equacionada conforme a lei de Faraday e as características da tensão-corrente, conforme as leis de Ohm. A partir de um valor específico de tensão, as características do sistema de eletrólise convencional mudam significativamente, então o sistema passa a ter características do plasma eletrolítico [16].

Os valores da corrente no processo PEO variam com o aumento linear da voltagem conforme representado na Figura 2. Esta variação influencia consideravelmente nos fenômenos associados ao plasma eletrolítico [16].

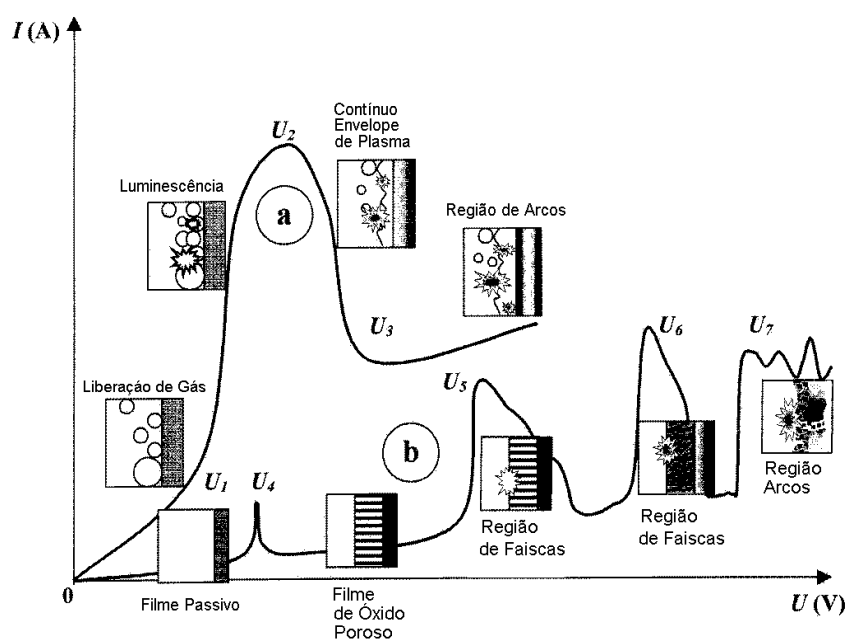


Figura 2 - Dois diagramas do plasma eletrolítico. Curva “a” representa o fenômeno da descarga e curva “b” representa o crescimento do filme na superfície do eletrodo. Adaptada de ref. [16].

Na região entre 0 a U_1 , ilustrado pela curva “a” da Figura 2, a corrente aumenta proporcionalmente à tensão e os efeitos gerados são da eletrólise convencional. A partir de certo valor de tensão, o sistema passa a ter um comportamento particular. Na região entre U_1 - U_2 , o aumento da tensão leva a um rápido aumento no valor da corrente acompanhada pela presença de uma luminescência em torno da amostra. No ponto U_2 , o anodo é envolvido pela fase plasma, com baixa condutividade elétrica. Um forte campo elétrico “E” nesta região leva ao aparecimento de micro-arcos uniformemente distribuídos pela amostra. Devido à estabilização da fase plasma na região U_2 - U_3 e à formação do filme, há uma queda na corrente. Após o ponto U_3 , com o aumento da tensão, os micro-arcos se transformam em arcos de alta potência térmica acompanhada por uma emissão acústica de baixa frequência [16].

Na curva “b” da Figura 2, os efeitos entre a região U_4 - U_5 são caracterizados pela formação de um filme passivo correspondente ao potencial de oxidação do metal. No ponto U_5 , o campo elétrico é mais intenso e age sobre o filme de óxido que começou a se formar. Nesta região, são observados pequenos micro-arcos que surgem da ruptura da rigidez dielétrica do filme. Estes micro-arcos se movem pela superfície da amostra, promovendo o crescimento contínuo do filme de óxido. Na região U_6 - U_7 , a ionização térmica é parcialmente bloqueada pela própria espessura adquirida pelo filme, resultando na diminuição da corrente e na quantidade de micro-arcos, se mantida o valor da tensão [16]. Acima do ponto U_7 , os arcos adquirem alta potência térmica, penetram através do filme até atingir o substrato, causando efeitos destrutivos [27].

Os processos acima citados descrevem, de forma simples, o que ocorre quando é ultrapassado certo valor crítico de tensão, na ordem de centenas de volts, onde se iniciam os efeitos do plasma eletrolítico. Para eletrólise convencional, são normalmente encontrados dois pontos críticos que interferem no processo, que são determinados pelo metal dos eletrodos e

pela solução eletrolítica. No entanto, o plasma eletrolítico é composto por quatro pontos críticos que interferem no processo, sendo eles, o metal dos eletrodos, o revestimento dielétrico (que cresce sobre a amostra), o gás que envolve os eletrodos e a solução eletrolítica. O gás e o revestimento dielétrico são dois principais pontos de baixa condutividade, que, além de tornar complexa a definição das ocorrências dos efeitos no processo, são responsáveis pela queda de corrente no sistema [28].

Para que haja deposição de filmes de óxidos no substrato, os parâmetros de acionamento devem ser ajustados e controlados para que os efeitos tenham características conforme a região U_5 - U_6 , ilustrada pela curva “b” da Figura 2 [16].

2.1.4 Características e formação dos micro-arcos.

A ação dos micro-arcos na superfície da amostra é fundamental para definir as propriedades do revestimento obtido pelo processo conduzido por EPT. Suas características e efeitos devem ser entendidos [29].

Com o aumento da tensão aplicada nos eletrodos no processo PEO, são encontrados três estágios distintos: o primeiro estágio é observado quando a tensão ultrapassa o valor de U_1 , conforme ilustrado pela Figura 2. Esta fase é caracterizada pela oxidação do anodo acompanhado por uma luminescência que o envolve. O segundo estágio é atingido com o aumento da tensão. Ainda com luminescência, surgem micro-arcos discretos que se movem rapidamente sobre a superfície da amostra. Com um maior aumento da tensão surge o terceiro estágio, que é caracterizado pelo aparecimento de arcos de alta potência térmica, que causam efeitos destrutivos ao filme obtido no segundo estágio. O tratamento por PEO deve ser

conduzido no segundo estágio, isto é, na região de micro-arcos. Depois de estabelecida esta condição o tratamento é iniciado e os micro-arcos passam a desenvolver um papel primordial no crescimento e nas propriedades do revestimento [16].

A tensão é controlada de modo a manter a condição de micro-arcos e para controlar a densidade de corrente. Para isso, o valor da tensão não aumenta significativamente, podendo ser considerado praticamente constante, depois de alcançado a condição ideal de tratamento. Porém, no decorrer do tempo há alterações nas características e aparência dos micro-arcos [29].

No início do tratamento, a amostra é completamente envolvida pelos micro-arcos. Já no final do tratamento, esta reação é bloqueada pelo crescimento do revestimento, causando a diminuição na quantidade de micro-arcos [29].

A constante mudança das características da superfície que está sendo tratada impacta na dinâmica da formação dos micro-arcos. Isto torna o sistema complexo e dificulta a explicação dos fenômenos da formação dos micro-arcos. Por outro lado, os micro-arcos têm extrema importância nas propriedades, na taxa de crescimento, na estrutura e composição química do revestimento que se forma na superfície da amostra [29].

2.1.5 Hipóteses da formação dos micro-arcos.

No tratamento de ligas de alumínio pelo processo PEO, os modelos de formação dos micro-arcos pode ser dividido em três categorias. O primeiro modelo é baseado no filme que se forma pela oxidação da liga. O forte campo elétrico presente possibilita a ruptura dielétrica do filme formado. Neste modelo, ilustrado pela Figura 3, é entendido que a ruptura

dielétrica do filme acontece em pontos preferenciais. Induzido pela avalanche de elétrons presentes, os micro-arcos irão ocorrer nos pontos de defeitos estruturais e em locais que possui elementos incorporados no revestimento [29].

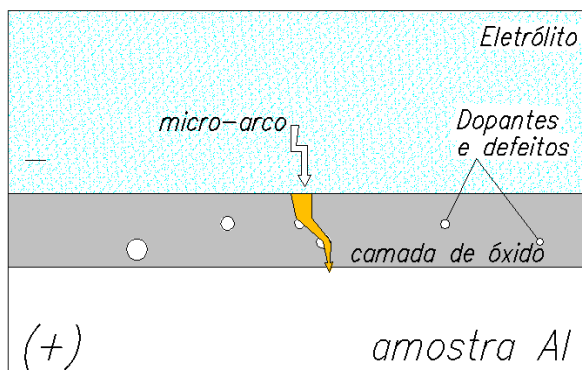


Figura 3 - Ilustração esquemática da formação dos micro-arcos para o processo PEO. Modelo da ruptura dielétrica do revestimento. Adaptado de ref. [29].

O segundo modelo, ilustrado pela Figura 4, considera que os micro-arcos se formam em partes onde existem bolhas de ar nos poros do revestimento. A ignição dos micro-arcos ocorre inicialmente pela ruptura dielétrica da camada do revestimento na parte inferior do poro. Uma vez ativado o micro-arco, a barreira dielétrica da fase gasosa é facilmente rompida [29].

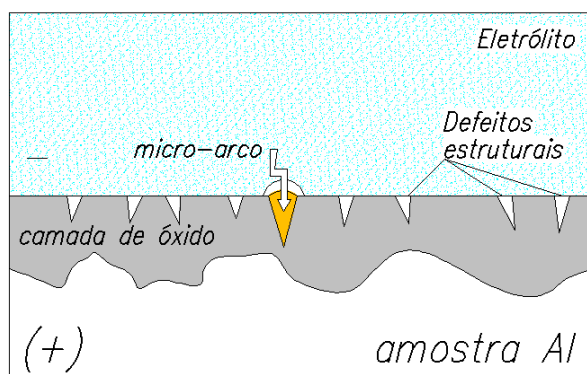


Figura 4 - Ilustração esquemática da formação dos micro-arcos para o processo PEO. Modelo de descarga em poros. Adaptado de ref. [29].

A expectativa de vida dos micro-arcos pode ser obtida por dados experimentais, mas a dimensão dos micro-arcos está relacionada com o tamanho dos poros e outros defeitos contidos na superfície do revestimento [29].

O terceiro modelo, proposto por Hickling e Ingram [30], é baseado na formação do micro-arco pelo contato da descarga luminescente com a solução eletrolítica. Hickling e Ingram observaram a formação da descarga luminescente na interface metal eletrólito e uma fina bainha de vapor na superfície de um anodo de platina. Para um tratamento com anodo de alumínio, o papel da bainha de vapor é realizado pelas bolhas de gás que envolve a amostra, acompanhada pela sua oxidação. Esta situação é representada na Figura 5.

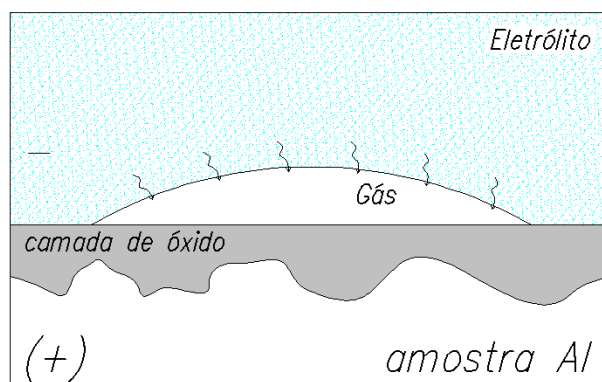


Figura 5 - Ilustração esquemática da aparência da superfície durante o processo PEO. Modelo de contato da descarga luminescente com a solução eletrolítica. Adaptado de ref. [29].

Em todos os casos vistos acima, para iniciar a descarga há emissão de elétrons da solução eletrolítica para a fase gasosa. É notável também que há presença de elétrons livres na interface metal/eletrólito em fortes campos elétricos devido ao processo de ionização dos ânions e moléculas da água [31]. A presença dos elétrons livres leva a ocorrência de muitas reações com a água, o que resulta na formação de gases, tais como H_2 e O_2 , proporcionando a estabilização das condições do plasma eletrolítico [29].

2.1.6 Técnicas de deposição por plasma eletrolítico (PED).

O tratamento da superfície dos materiais é um assunto de grande interesse no meio científico. Muito esforço tem sido empregado na descoberta de técnicas que promovam novas características aos materiais através do tratamento superficial [16].

Os processos de deposição de revestimento em ligas metálicas por eletrólise a plasma tem sido uma técnica viável em comparação às convencionais, tais como a anodização e a metalização. É possível obter revestimentos com elevadas durezas, com espessura de até 100 μm e com ótima adesão ao substrato, sem que o substrato seja submetido a elevadas temperaturas [32].

O procedimento para o tratamento é realizado em um simples equipamento composto por uma célula eletrolítica. A amostra é imersa na solução eletrolítica apropriada, então a tensão aplicada é ajustada para cada tipo de tratamento desejado. Torna-se necessário saber o tipo de tratamento para que os parâmetros de acionamento do plasma eletrolítico sejam ajustados e monitorados no decorrer do tempo, de forma adequada [16].

Há dois processos distintos para deposição por plasma eletrolítico e algumas características que os diferenciam serão descritas nos próximos itens.

2.1.6.1 Processo por plasma eletrolítico de oxidação (PEO).

Para o processo PEO, os fenômenos da eletrólise a plasma acontecem no anodo. Como em todos os processos eletrolíticos, no anodo ocorre à oxidação, logo, forma-se de um revestimento de óxido sobre a superfície da amostra tratada [16].

Ao estabelecer a condição apropriada para o tratamento, a formação do revestimento está intimamente ligada à densidade de corrente no processo. Então, de maneira primordial, a densidade de corrente é um parâmetro importante e deve ser controlado de modo que, para o processo PEO, esteja entre 0,01 a 0,3 A/cm².

Ao iniciar o processo, a tensão é aumentada até que seja estabelecida a condição do plasma eletrolítico, isto é, o aparecimento dos primeiros micro-arcos, conforme mostra a Figura 2 (página 17). O valor crítico de tensão corresponde com o aparecimento dos micro-arcos na superfície da amostra. Este valor é fortemente dependente das características e combinação da solução eletrolítica com o metal e, tipicamente está na faixa de tensão de 120 a 305 V [16].

Com a condição de micro-arcos, o crescimento e as características do revestimento serão perfeitas. Mas, se ocorrer o aparecimento de arcos de alta potência térmica, haverá oscilação no valor da corrente e o revestimento será danificado. Após o aparecimento de arcos de alta potencia térmica, o processo deve ser finalizado.

2.1.6.2 Eletrólitos para técnica PEO.

O processo de deposição de revestimentos pela técnica PEO requer uma cuidadosa combinação entre o metal e a solução eletrolítica. Isto pode ser realizado com base nos dados de teste de polarização, que são comumente usados para estudar a passivação do metal. Para a produção de revestimentos de óxidos em ligas de alumínio, são referenciados alguns grupos distintos, conforme listados abaixo:

- Solução de eletrólitos que promovem rápida dissolução do alumínio, exemplos: NaCl, NaClO₃, NaOH, HCl, NaNO₃;
- Eletrólitos que promovem lenta dissolução, exemplo, H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈, Na₂SO₄;
- Eletrólitos que promovem a passivação do metal em uma faixa de tensão, exemplos; acetato de sódio e ácido fosfórico;
- Eletrólitos fluoretados, tais como KF, NaF;
- Eletrólitos que promovem leve passivação do metal;
- Eletrólitos que promovem forte passivação, tais como, ácidos bóricos e sais de ácidos carbônicos e fosfóricos (silicatos, aluminatos, molibdatos).

Nos tratamentos realizados com os eletrólitos fluoretados, com os que promovem leve e forte passivação do metal, o estado de micro-arcos é facilmente alcançado e leva a uma condição benéfica para produção do revestimento pela técnica PEO. Estes eletrólitos são classificados em quatro grupos baseado na contribuição da composição do revestimento [33]:

Grupo A: solução que incorpora somente oxigênio no revestimento;

Grupo B: eletrólitos que contém ânions e que incorporam outros elementos no revestimento;

Grupo C: eletrólitos que contém cátions e que incorporam outros elementos no revestimento;

Grupo D: suspensões que promovem transporte cataforético de macropartículas que contribuem para a composição do revestimento [16].

Em tratamentos realizados com os eletrólitos do grupo B e C, o revestimento é formado pela oxidação do substrato e por algumas substâncias incorporadas provenientes do eletrólito. Isto altera a composição e propriedades do revestimento, portanto, este grupo é promissor na aplicação dos revestimentos pela técnica PEO [16].

Além dos silicatos, há soluções que contém substâncias que aumentam condutividade da solução, exemplos, NaF (0,5 a 20 g/l), NaOH ou KOH (1,0 a 50 g/l) e/ou promovem camadas de óxidos com elementos estabilizantes, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (40 g/l), glicerina (10 g/l), Na_2CO_3 ou K_2CO_3 (até 500 g/l) e componentes modificantes, exemplos, NaAlO_2 (2,0 a 20 g/l), $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (até 150 g/l). A escolha da solução define a composição e as propriedades do revestimento [16].

2.1.6.3 Processo por plasma eletrolítico de saturação (PES).

Em processos realizados pelo método PES a amostra pode ser tratada tanto no anodo como no catodo. Quando a seletividade do material leva a ocorrência do tratamento no anodo, é esperada a presença de uma fina camada de óxido [16].

A tensão é a principal característica a ser controlada no processo conduzido por PES. Isto é um fator que diferencia dos processos conduzidos por PEO que, neste caso, a densidade de corrente é que deve ser controlada [16].

O rápido aumento na tensão produz muitas bolhas de gás na superfície do eletrodo, devido à intensiva eletrólise da solução e a liberação de calor. Quando o valor da tensão é aumentado, até 75 V, ocorre a ruptura dielétrica das bolhas de gás e a faísca pode ser observada. O aumento da tensão aplicada gera o aumento da intensidade das micro-arcs. Com valor de tensão em torno de 175 V, as faíscas entre as bolhas e eletrodos estabelecem uma contínua luminescência em torno do eletrodo. O envelope de plasma formado separa a amostra da solução eletrolítica, neste ponto é observada uma rápida queda na corrente (Figura 2, página 17). A densidade de corrente para tratamento pelo processo PES é estabelecida entre 0,5 a 1,0 A/cm² e o tempo de exposição das mostras ao plasma eletrolítico é de 3 a 5 minutos [16].

O plasma na região de luminescência contém íons ativados de, por exemplo, carbono e nitrogênio que são reativamente depositados na superfície e difundidos em seu interior pela influência da alta temperatura local e pela concentração de espécies ativadas [16].

2.2 Técnicas de Caracterização

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

Uma técnica muito empregada para a análise de objeto na ordem de grandeza nanométrica é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV cobre uma grande faixa de ampliação, que vai de cerca de 10 a 1 000 000 vezes, com larga profundidade de foco [34].

Ao contrário do microscópio óptico, o MEV oferece uma grande variedade de modos de análise, cada um contribuindo com informações únicas sobre as propriedades físicas, químicas e elétricas de uma amostra [34].

A superfície é varrida com um fino feixe de elétrons focalizado na ordem de alguns nanômetros. A interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra produz vários tipos de sinais. De maneira esquemática, a Figura 6 (a) apresenta os diferentes sinais obtidos e a Figura 6 (b) mostra a região que produz os sinais [34].

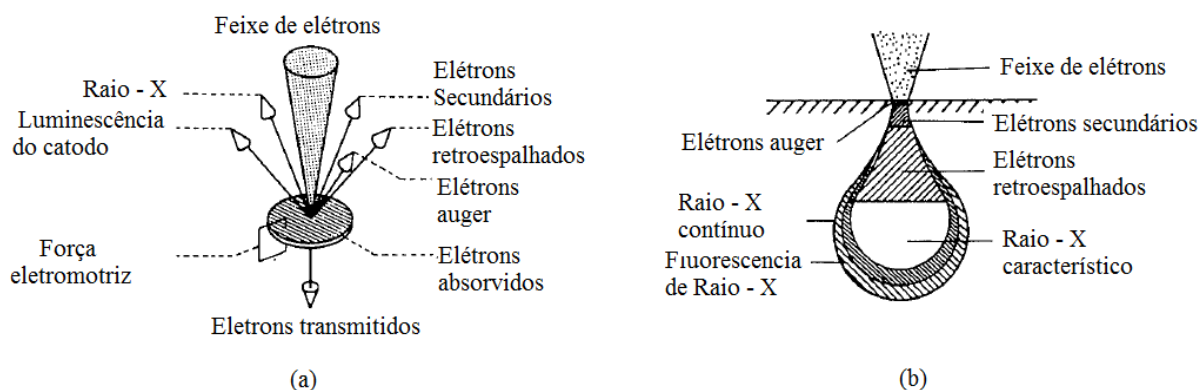


Figura 6 – Representações esquemáticas dos (a) sinais obtidos pela interação do feixe de elétrons com os átomos e (b) região da produção dos sinais. Adaptado de ref. [34].

Os sinais obtidos de cada ponto da varredura são convertidos em sinal elétrico. Este sinal é ampliado e alimenta um Tubo de Raio Catódico (CRT), onde a imagem pode ser visualizada. Uma representação esquemática do MEV pode ser visualizada pela Figura 7.

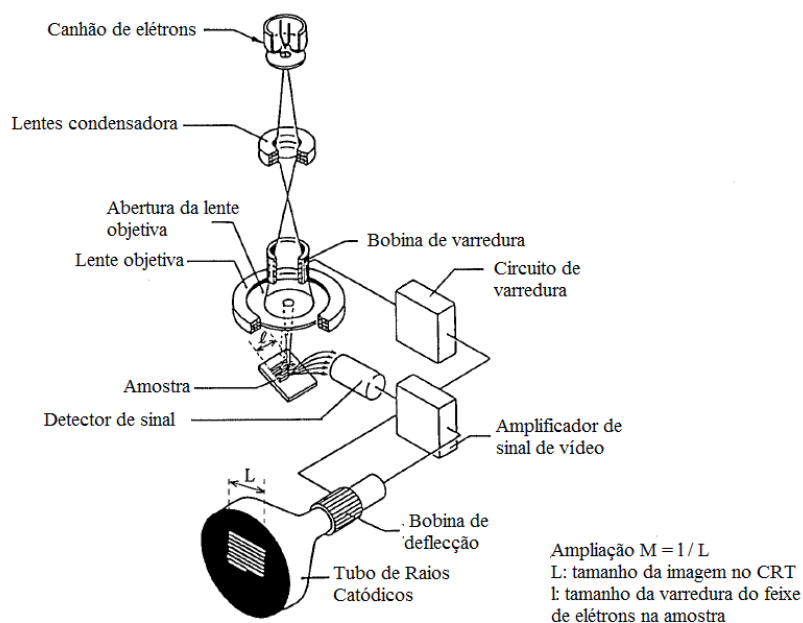


Figura 7 - Representação esquemática do sistema do MEV. Adaptado de ref. [34].

Os diferentes tipos de sinais obtidos na interação do feixe de elétrons com os átomos da amostra carregam diferentes tipos de informações que são usadas para diferentes análises. A tabela 1 apresenta a aplicação de cada sinal obtido no MEV.

Tabela 1 - Informações obtidas pelos diferentes sinais gerados pela interação do feixe de elétrons com os átomos.

SINAL	MODO	INFORMÇÕES
Elétrons Secundários	SEI ou ETD	Observação topográfica da superfície
Elétrons Retro-espalhados	BEI ou BSED	Observação composicional da superfície
Raios-X	X-ray (EDS)	Análise elemental da amostra
Elétrons Transmitidos	TEI	Observação da estrutura interna
Luminescência do Catodo	CL	Observação das características internas
Força Eletromotriz	EBCI	Observação das características internas
Elétrons Secundários ou	ECP	Estrutura cristalina
Elétrons Retro-espalhados	MDI	Domínio magnético

A Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é mais um recurso disponível no MEV. Pela colisão dos elétrons do feixe com os átomos da amostra gera raios-X com energia

característica do elemento individual, e também não-característica como bremsstrahlung. O diagrama do sistema EDS está representado pela Figura 8.

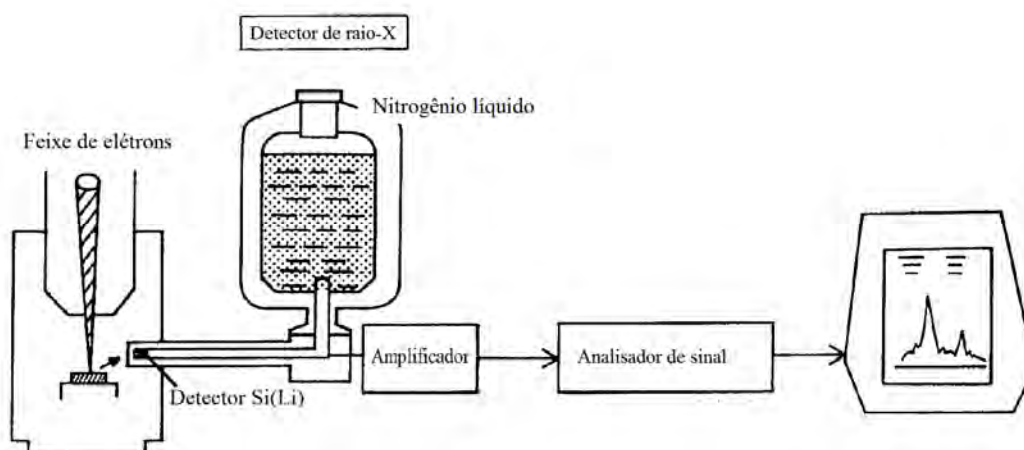


Figura 8 - Diagrama de bloco do sistema EDS. Adaptado de ref. [34].

Uma placa de semicondutor de Si(Li), posicionado na ponta do detector coleta o sinal de raio-X, que converte em um pulso de corrente proporcional a energia dos raios incidentes. O analisador dos sinais de corrente é calibrado por uma amostra padrão e os raios-X da amostra não conhecida podem ser medidos para identificação de seus elementos [34].

2.2.2 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

O ensaio pino-sobre-disco consiste em posicionar um pino, com a ponta reduzida, perpendicularmente a uma amostra fixa em um disco. Acionado por um sistema que permite a rotação do disco, um movimento entre o disco (amostra) e o pino produz uma trilha na

superfície da amostra. O pino pressiona a amostra através de uma carga posicionada sobre ele [35].

A resistência ao desgaste é verificada pela perda de volume em milímetros cúbicos da amostra e do pino, separadamente. Pelo fato dos materiais serem testados em conjunto, isto é, o pino em atrito com a amostra, a verificação do desgaste deve ser feita em ambos. Portanto, a perda de volume deve ser medida no pino e no disco [35].

Outra maneira de verificar a resistência ao desgaste é pela medida das dimensões lineares das peças, pino e disco, antes e depois do teste. A variação dimensional notada é muito pequena, o que torna necessário o uso de equipamentos eletrônicos apropriados para este fim. A variação dimensional deve ser convertida em volume através de relações geométricas [35].

Da mesma forma a resistência ao desgaste pode ser medida pela perda de massa da amostra e do pino. A medida da massa deve ser convertida em volume, desde que a densidade do material seja conhecida. A medida da massa deve ser realizada em uma balança de precisão 0,1 mg [35].

A medida do desgaste dependerá do número de fatores do sistema, tais como, a carga aplicada, as características da máquina, a velocidade e a distância percorrida, o meio e as propriedades dos materiais [35].

2.2.2.1 Características do equipamento.

O equipamento para verificação da resistência ao desgaste pino-sobre-disco, esquematizado na Figura 9, consiste em um motor acoplado a um eixo para promover a rotação constante do disco. Um sistema de alavanca posiciona o pino num local que, com a

rotação do disco, forma-se uma trilha com raio “R” na amostra. Sobre o pino, uma carga aplicada gera uma força “F” contra a amostra. Com a rotação do disco e a carga aplicada na amostra pelo pino, um desgaste por deslizamento ocorrerá entre a amostra e o pino [35].

O pino a ser empregado pode ser cilíndrico ou esférico, com diâmetro de 2 a 10 mm [35].

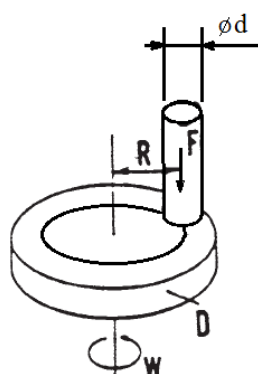


Figura 9 - Representação esquemática do sistema pino-sobre-disco. Adaptado de ref. [35].

2.2.3 Perfilometria.

A perfilometria é uma técnica empregada para medir espessura e rugosidade. Um equipamento denominado Perfilômetro é empregado na caracterização dessas propriedades.

Neste equipamento, uma ponta de diamante se aproxima cuidadosamente na amostra até tocá-la. Após isto, a ponta realiza um deslocamento na superfície. As propriedades superficiais geram movimentação na ponta que são captadas por um sensor. O sinal analógico do sensor é convertido em sinal digital. Após analisado, estes sinais são convertidos em valores de rugosidade ou espessura.

Para medidas de espessura torna-se necessário a formação de um degrau na amostra para que a ponta o detecte. E, para medidas de rugosidade, é necessário realizar, por várias vezes, varredura em diferentes pontos na superfície. A média aritmética dos valores encontrados é o valor da rugosidade.

2.2.4 Microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia de força atômica é uma técnica de caracterização capaz de analisar a superfície de materiais em ordem atômica pela varredura com uma ponta que tem alguns micrometros de comprimento e menos de 100 Å de diâmetro. A Figura 10 mostra esquematicamente o sistema AFM [36].

A ponta fica posicionada em uma das extremidades de uma alavanca altamente sensível, de comprimento na ordem de 150 μm . Pela ação das forças de interação entre amostra e ponta gera deflexão da alavanca. A ponta interage com a superfície de duas maneiras: por contato e sem contato [36].

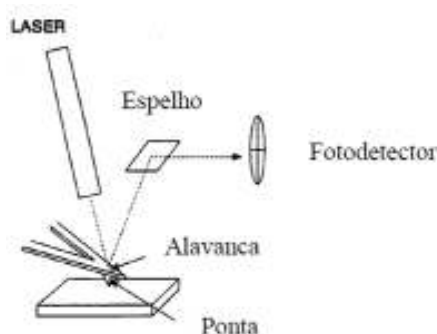


Figura 10 – Representação esquemática de um AFM. Adaptado de [36].

A medida da deflexão da alavanca é realizada pela incidência de um feixe de laser direcionado a um fotodetector, conforme a Figura 10, que fornece informações sobre a topografia da superfície da amostra [36].

2.2.5 Espectroscopia de Infravermelho.

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma das técnicas que usa a medição da absorção de frequências na região do infravermelho do espectro eletromagnético. O principal objetivo do IR na análise espectroscópica é determinar grupos químicos funcionais na amostra. Diferentes grupos funcionais absorvem frequências características de radiação infravermelha. O uso de acessórios nos espectrômetros pode ampliar a gama de análises, tais como gases, líquidos e sólidos. Assim, a espectroscopia de infravermelho é uma ferramenta importante e popular para identificação da estrutura molecular ou a composição da amostra.

A região do infravermelho no espectro eletromagnético é de 200 a 12.500 cm^{-1} , sendo que a faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} abrange as frequências de vibração da maioria das ligações químicas.

Em temperaturas acima do zero absoluto, todos os átomos e moléculas estão em vibração contínua em relação uns aos outros. Quando a frequência da radiação IR incidida na amostra é igual a vibração específica da molécula, ela absorve a radiação. As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados nesse caso de níveis vibracionais. A energia da radiação infravermelha absorvida causa transições nos estados vibracionais e rotacionais nas moléculas que constituem o material. Por conseguinte, uma mudança no momento dipolar da

molécula ocorre. As frequências de vibrações específicas dependem da forma da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibracional [37-39].

A radiação infravermelha absorvida é convertida em seis tipos de movimentos, ilustrados esquematicamente na Figura 11, que envolve os níveis discretos de energia. As frequências de ressonância podem ser relacionadas ao comprimento da ligação e às massas dos átomos em cada ponta dela, ou seja, cada grupo vibra com uma frequência característica. Assim, cada composto ou material apresentará um espectro infravermelho com absorções distintas.

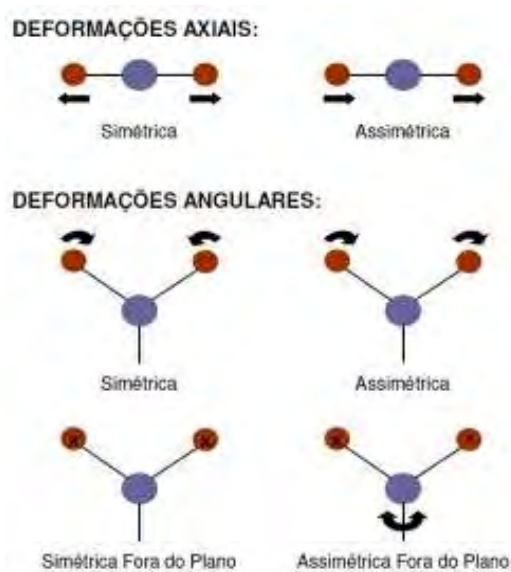


Figura 11 - Modos vibracionais simétricos e assimétricos de moléculas poliatômicas. Os símbolos × e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano da página. Adaptado de ref. [37-39].

São exemplos de modos vibracionais: o alongamento, que consiste em aumentar ou diminuir a distância entre dois átomos; no dobramento, a posição do átomo muda em relação ao eixo de ligação original.

Pela comparação das frequências absorvidas com frequências tabeladas é possível fazer a identificação dos tipos de ligações moleculares presentes.

2.2.6 Medição da espessura do revestimento por correntes parasitas.

O termo corrente de Foucault, ou corrente parasita, foi empregado em homenagem a Jean Bernard Léon Foucault, que estudou as correntes induzidas em massas metálicas como consequência da variação do fluxo magnético [40].

O método de ensaio por correntes parasitas baseia-se em um campo magnético gerado por uma bobina quando alimentada por uma corrente elétrica alternada, que induz na peça a ser ensaiada correntes elétricas. Estas correntes elétricas afetam a impedância da bobina que as gerou. Desta forma, qualquer variação no fluxo das correntes parasitas geradas na peça ensaiada implicará em variações na impedância da bobina.

Este método de ensaio é extremamente versátil para a medição de espessura de camada não condutora aplicada em material condutor, conforme descrito nas normas ABNT NBR 12610, ASTM B244 e DIN EN ISO 2360.

Os instrumentos são portáteis, com capacidade de medição precisa, de uso fácil e pode ser adaptado a todos os requisitos de medição de revestimentos. Sua operação de medição é rápida, segura e confiável em aplicações metalúrgicas [41].

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A pesquisa foi conduzida no Laboratório de Plasma Tecnológico, situado no Campus Experimental da UNESP em Sorocaba. Para isto foi desenvolvido um equipamento em caráter de protótipo para o tratamento das amostras por PEO.

3.1 Preparações das Amostras.

As amostras foram produzidas a partir de ligas de alumínio AA 5052, com dimensional de 25 mm x 25 mm x 0,8 mm, conforme ilustrado pela Figura 12. Um furo no centro com diâmetro de 4 mm foi feito para possibilitar a fixação das amostras no equipamento de ensaio de desgaste.

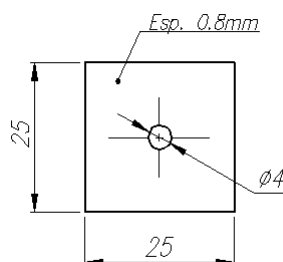


Figura 12 – Dimensional da amostra a ser tratada.

Para diminuir a rugosidade e garantir melhor superfície para análise, em uma das faces da amostra foi realizado polimento com lixas na sequência granulométrica descrita a seguir: lixas 200, 400, 600 e 1200 micras. Em seguida, foi aplicado polidor líquido com pano de algodão até a superfície apresentar aparência espelhada. Como resultado deste polimento, obteve-se uma rugosidade média de $R_a = 0,185 \mu\text{m}$.

As amostras foram submetidas ao processo de limpeza para eliminar resíduos. Em uma cuba ultrasônica (ULTRASONIC CLEAR CBU-100), as amostras foram lavadas com uma solução de detergente por um tempo de 600 s. A seguir, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool isopropílico. Para conclusão deste procedimento, as amostras foram secadas com soprador térmico (HL 1500 Steinel) e armazenadas em placas de petri.

3.2 Preparo da Solução Eletrolítica

Tratamentos realizados em ligas de alumínio com solução de silicatos de sódio têm sido promissores, pois aceleram o crescimento do revestimento pela incorporação do Si formando assim um revestimento com complexas fases de Al-Si-O. Um estudo conduzido por Voevodim [42] mostrou que com uma solução com 20 g/l de silicato de sódio (Na_2SiO_3) foi alcançado alta taxa de crescimento do revestimento.

Então, para fins deste estudo, foi utilizada uma solução aquosa com uma concentração de 20 g/l de silicato de sódio (Na_2SiO_3). Com o auxílio de uma balança analítica (Sartorius TE-2145), pesou-se 20 g de eletrólito silicato de sódio. O eletrólito foi dissolvido em um litro de água deionizada e para a sua dissolução total, a solução foi levada ao ultra-som por um tempo de 1020 s.

Após o preparo, a solução eletrolítica foi colocada na cuba para iniciar o tratamento das amostras.

3.3 Exposições das Amostras ao Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO).

As amostras foram tratadas em um reator, conforme ilustrado pela Figura 13, acionado por um sistema elétrico composto pelos seguintes componentes: fonte de alimentação alternada com tensão de saída variável (1), um transformador (2), um circuito de retificação (3), um disjuntor (4), um amperímetro (5) e um voltímetro (6). Um osciloscópio (7) foi utilizado para verificar a forma de onda após a retificação. O sistema de processamento é composto pelo porta eletrodos (8) e a cuba eletrolítica (9).

Através do sistema elétrico os eletrodos foram alimentados com tensão DC até 1000 V e corrente máxima de 1,5 A. Um variador de tensão AC, acoplado na fonte permite o ajuste no valor desejado de tensão.

No decorrer do tratamento, a temperatura da solução eletrolítica foi medida com um termômetro portátil.

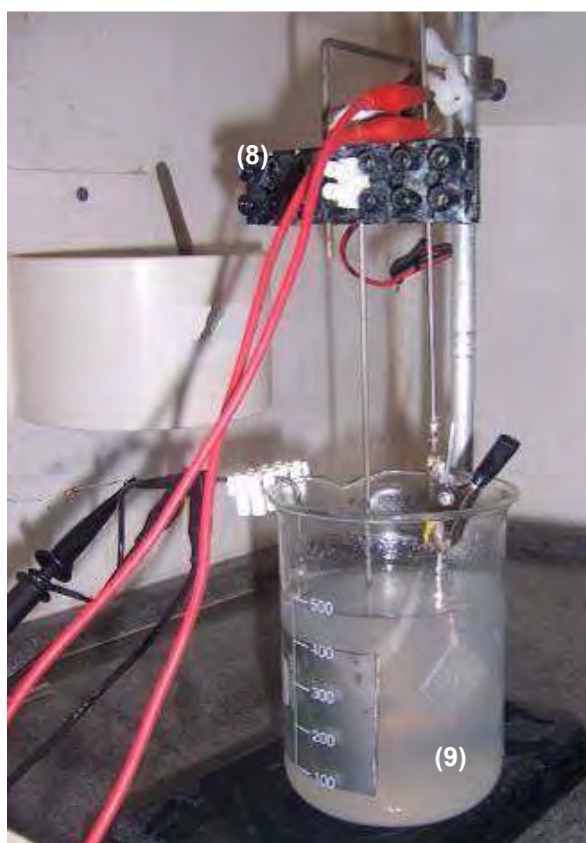
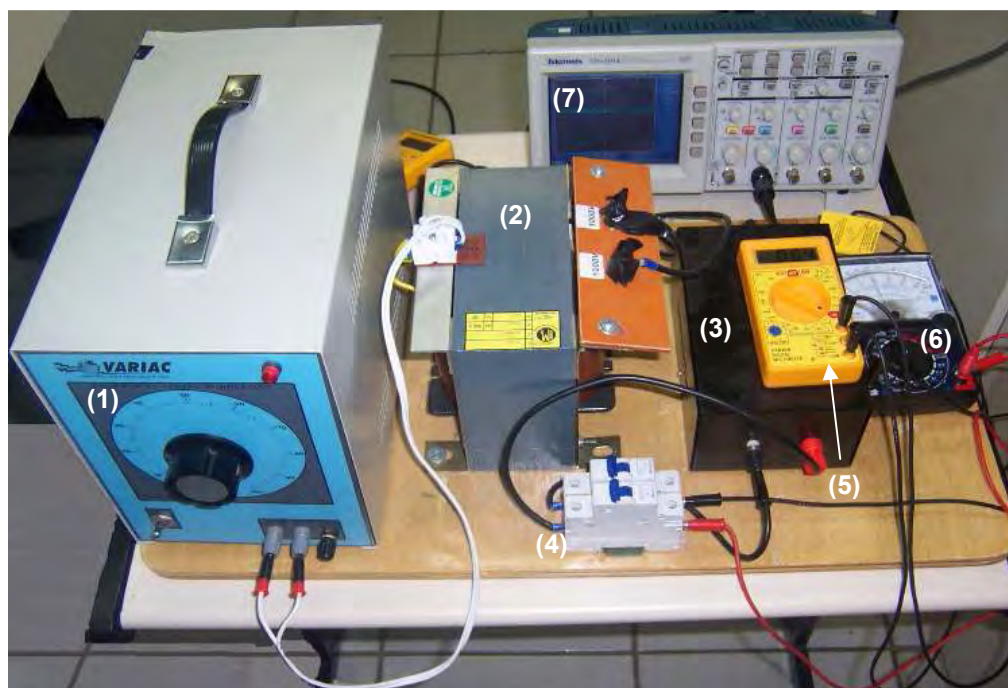


Figura 13 – Fotos do equipamento experimental para o processamento PEO, (1) fonte de alimentação alternada com tensão de saída variável, (2) transformador, (3) ponte retificadora, (4) disjuntor, (5) amperímetro, (6) voltímetro, (7) osciloscópio, (8) suporte de eletrodos e (9) célula de processamento.

A Figura 14 representa esquematicamente os componentes da cuba eletrolítica empregada neste estudo. Há um suporte onde o porta-amostra é fixado que permite o movimento vertical para que a amostra seja submergida na solução. Um parafuso instalado no suporte permite a sua fixação e a repetibilidade da posição adequada para o tratamento. Após fixar a amostra no anodo através do porta-amostra, ela era introduzida na solução eletrolítica até que a área de tratamento ficasse totalmente imersa. Assim, após ajustado um valor de tensão e a condição de micro-arcos conforme a região U_5 e U_6 da Figura 2 (página 17), iniciava-se o tratamento. Uma haste acoplada a um motor DC promoveu a agitação da solução.

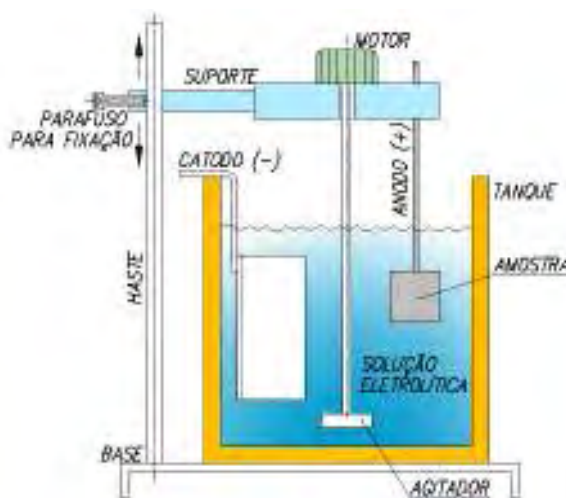


Figura 14 – Representação esquemática dos componentes da cuba eletrolítica para processamento por PEO.

Para entender a cinética de crescimento e as características do revestimento em cada fase no decorrer do tempo, optou-se por tratar amostras com os seguintes tempos de exposição: 150, 300, 450, 600, 750, e 900 s.

Foi verificado em testes realizados que no atual equipamento era difícil a estabilização dos tratamentos das amostras com densidades de correntes elevadas. O valor de

densidade de corrente que proporcionou boas condições de tratamento para este equipamento é em torno de $0,03 \text{ A/cm}^2$. Os valores de densidade de corrente estabelecidos em publicações sobre o processo PEO são na faixa de $0,01$ a $0,3 \text{ A/cm}^2$ [16], portanto o valor definido neste estudo está dentro do estabelecido na literatura.

3.4 Técnicas de Caracterização do Revestimento.

3.4.1 Espessura do revestimento pelo método Corrente Parasita.

Para verificar a espessura do revestimento obtido por PEO, foi utilizado um equipamento capaz de medir camadas não condutoras formadas em substrato metálico através de correntes parasitas. Para tanto, empregou-se o instrumento mostrado na Figura 15, do departamento de anodização da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA).



Figura 15 – Medidor de espessuras de camadas não-condutoras. ISOSCOPE (marca Fischer).

3.4.2 Verificação da rugosidade por perfilometria.

A rugosidade dos revestimentos depositados nas amostras foi medida com o perfilômetro Veeco, Dektak 150, mostrado na Figura 16, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP de Sorocaba. O equipamento foi configurado para fazer as medições conforme os parâmetros contidos na Tabela 2. Para cada amostra foram feitas cinco medições em diferentes locais da face de análise.

Tabela 2 - Parâmetros do ensaio de rugosidade.

Parâmetros do Ensaio	
Raio da Ponta	12,5 μm
Comprimento de varredura	2000,0 μm
Duração	13 s
Carga	3,0 mg



Figura 16 – Foto do Perfilômetro Veeco, Dektak 150.

3.4.3 Análise da composição química por Espectroscopia do Infravermelho.

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho foi empregada para verificar a composição química do revestimento. Cada amostra foi submetida a 128 varreduras que gerou espectros na faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O equipamento utilizado para tais análise foi um espectrômetro Jasco FTIR-410, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, como mostra a Figura 17.



Figura 17 – Foto do Espectrômetro de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier Jasco FTIR-410.

3.4.4 Ensaio de desgaste por pino-sobre-disco.

A resistência ao desgaste do revestimento formado nas amostras através do tratamento por PEO foi verificada pelo ensaio pino-sobre-disco. O desempenho ao desgaste foi verificado pela medida da massa da amostra e do pino, antes e depois do ensaio. Quando a resistência ao desgaste é verificada pela perda de massa, esta pode ser convertida para volume, em milímetros cúbicos, desde que a densidade do material seja conhecida. A

densidade do revestimento aqui testado não é conhecida, portanto os resultados foram analisados somente pela perda de massa.

Para manter a uniformidade no ensaio pino-sobre-disco, as amostras foram submetidas ao teste de desgaste com os seguintes parâmetros: uma carga P foi aplicada em um pino cilíndrico de aço inox AISI 304, com área de contato de $0,0351 \text{ cm}^2$, causando uma pressão na amostra de $0,242 \text{ Mpa}$; a rotação do disco foi de 60 rpm com diâmetro da trilha de desgaste de 18 mm ; com a rotação acima e o diâmetro da trilha, a velocidade calculada foi de $0,057 \text{ m/s}$; o tempo de ensaio foi de 600 s . A distância percorrida foi de $34,2 \text{ m}$.

O pino de aço inox AISI 304 utilizado no ensaio de desgaste possui composição química conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química (% peso) do aço AISI 304.

ABNT/SAE/AISI	C máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Ni	Cr	N máx.
304	0,08	2,00	0,045	0,030	0,75	8,00-10,50	18,00-20,00	0,10

Para verificar a propriedade de resistência ao desgaste conferida ao substrato, foi utilizado o equipamento de ensaio pino-sobre-disco, disponível no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, da UNESP de Sorocaba. Ilustrado pela Figura 18, o equipamento, construído no próprio laboratório, consiste de um compartimento de teste, um painel para controlar e programar o ensaio, um botão de ajuste da rotação desejada.



Figura 18 – Foto do equipamento pino-sobre-disco.

O compartimento de teste, mostrado na Figura 19, é composto pelo disco para fixação da amostra, o pino que faz o contato com a amostra, o porta-pino, um braço articulado, o suporte para a carga e as cargas propriamente dita.

O pino e o suporte para a carga são montados no porta-pino de maneira deslizante para permitir a aplicação plena da carga. Este permanece travado no braço articulado para que seja mantido o diâmetro da trilha de desgaste.



Figura 19 – Foto do compartimento de teste do equipamento pino-sobre-disco.

A função do bloco nivelador é de manter a posição horizontal do braço articulado paralela ao disco. Desta forma, será garantido o perpendicularidade entre o pino e disco.

Conforme mostra a Figura 20, a amostra foi fixada através de uma porca e um pino roscado, na posição central do disco.

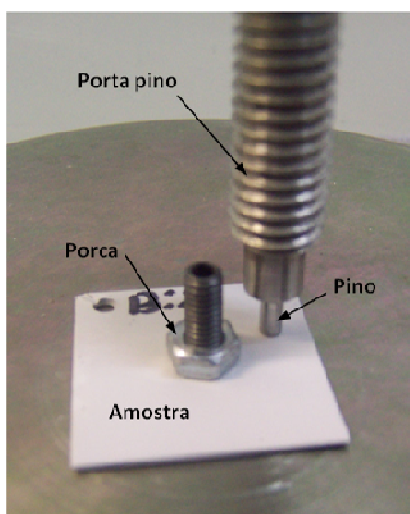


Figura 20 – Foto dos elementos para a fixação da amostra no equipamento pino-sobre-disco.

Como o equipamento apresenta pequenos desvios de perpendicularidade do pino com a amostra, verificou-se que a área de contato onde a carga é aplicada não corresponde a área do pino. A Figura 21 mostra o formato da área de contato, que corresponde a $0,0351 \text{ cm}^2$. A dimensão de $1,5 \text{ mm}$ foi medida na trilha.

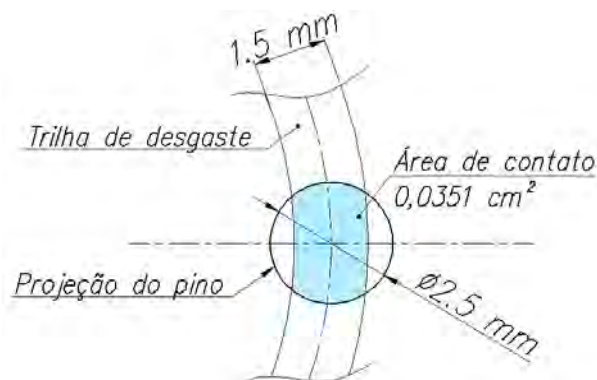


Figura 21 – Representação da área de contato formada pela aplicação da carga do teste pino-sobre-disco.

A avaliação do desgaste se dava medindo a perda de massa da amostra e do pino, separadamente. Para isso foi utilizada uma balança analítica (Sartorius TE-2145) com sensibilidade de 0,1 mg. Após medir a massa da amostra e do pino, estes foram cuidadosamente fixados no equipamento juntamente com o suporte de carga e a carga. Depois de efetuado o teste de desgaste e a limpeza da amostra, tanto a amostra como o pino tinham suas massas novamente medidas. A temperatura ambiente era mantida em 23°.

As amostras foram submetidas a testes com parâmetros idênticos, para que assim determinar a amostra com melhor desempenho quanto à resistência ao desgaste, nesta condição

Como não se sabia quão resistentes ao desgaste eram os revestimentos, inicialmente o teste foi realizado com um pino de aço inox AISI 316. Após ter verificado que o revestimento deteriorou o pino de aço inox, o teste passou a ser realizado com pino de AISI H13, temperado com 50-52 HRC. A composição química do aço AISI H13 está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% peso) do aço AISI H13.

ABNT/SAE/AISI	C máx.	Mn máx.	P máx.	S máx.	Si máx.	Mo	Cr	V	Ni
H13	0,40	0,34	0,023	0,006	1,0	1,3	5,3	0,9	0,25

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Para a obtenção das micrografias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Quanta Inspect S – FEI Company do Laboratório Metalúrgico - Engenharia de Materiais da empresa Schaeffler Brasil Ltda-Divisão INA.

As imagens da superfície foram obtidas no modo de elétrons secundários (ETD) para caracterizar a morfologia topográfica e no modo de elétrons retroespalhados (BSED), para verificar diferença de peso atômico na superfícies do revestimento formado.

3.4.6 Microscopia Óptica.

As observações em micrografia óptica foram realizadas com um microscópio óptico metalúrgico da marca Olympus - BX51M. Imagens obtidas por esta técnica foram realizadas no Laboratório Químico da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 Características da Tensão e Corrente.

A tensão aplicada nos eletrodos foi aumentada linearmente, até atingir a condição de eletrólise a plasma, isto é, o aparecimento dos primeiros micro-arcos. Estes micro-arcos possuem aparência branca, movem-se rapidamente e com distribuição uniforme em toda superfície da amostra. Esta condição foi alcançada quando a tensão alcançou um valor de 215 V e densidade de corrente de 0,03 A/cm², em um tempo de 40 s. A partir dessa condição o tratamento foi iniciado.

Após o aparecimento dos micro-arcos ocorre uma queda significativa no valor da corrente, pois a formação das primeiras camadas do revestimento torna a superfície com elevada resistência elétrica. Para controlar isto, foi necessário, em todo processo, o aumento gradual da tensão, que ocorreu em três fases distintas, caracterizada pela taxa de aumento da tensão para controlar a densidade de corrente. Ao observar o gráfico da evolução da tensão mostrado na Figura 22, podem-se verificar tais fases de aumento da tensão. A primeira fase ocorreu para alcançar a densidade de corrente de 0,03 A/cm², aproximadamente 60 s após o início do tratamento. Para isto foi necessário aumentar a tensão de 0 a 230 V a uma taxa de 3,83 V/s. Após isto, a densidade de corrente foi controlada pelo aumento gradual da tensão.

Entre 60 e 120 s de tratamento foi registrado que o aumento da tensão ocorreu em diferentes taxas, o que caracteriza a segunda fase do aumento da tensão. De 230 até 320 V, a tensão foi aumentada a uma taxa de 1,5 V/s. A densidade de corrente neste intervalo foi de 0,032 A/cm².

A terceira fase ocorreu a partir de 120 s de tratamento até 900 s a tensão foi aumentada a uma taxa menor, que foi de 0,038 V/s até alcançar 350 V. A partir de 120 s de tratamento a corrente tende a se estabilizar, portanto o aumento da tensão ocorre mais lentamente.

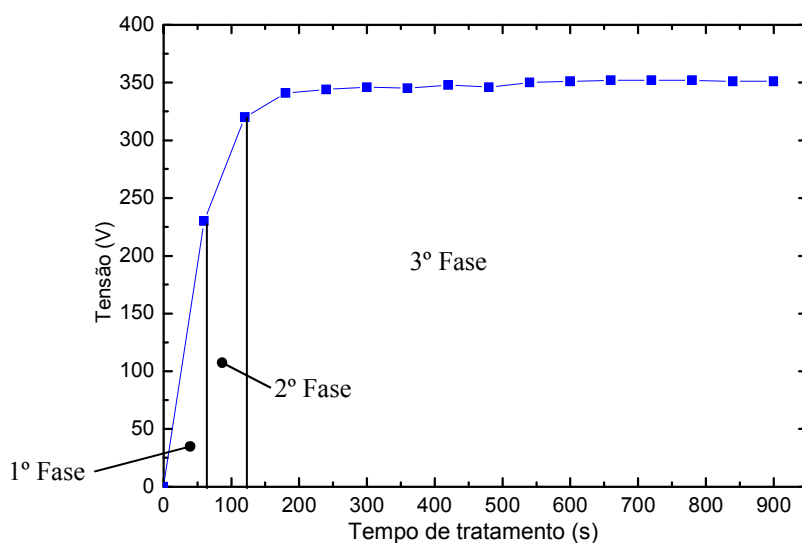


Figura 22 - Gráfico da tensão em função do tempo para o tratamento da amostra por 900 s.

Durante todo o tratamento, como pode ser observado na Figura 23, o aumento gradual da tensão foi acompanhado por oscilações no valor da corrente. Isto ocorreu devido às variações das características elétricas do sistema metal-solução eletrolítica.

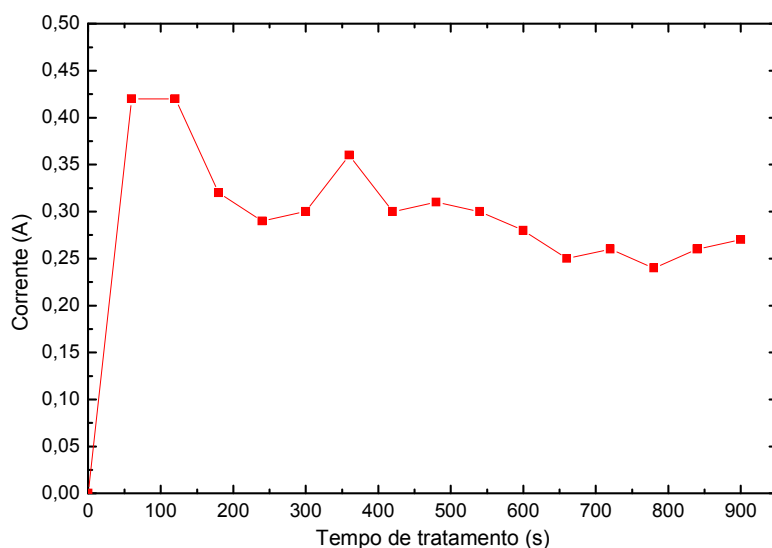


Figura 23 - Gráfico da corrente em função do tempo para o tratamento da amostra por 900 s.

Com o aumento da tensão, nos primeiros 40 s de tratamento, o sistema se encontra no regime de eletrólise convencional. A corrente aumenta conforme a lei Faraday e as características de tensão e corrente conforme a lei de Ohm [16]. Assim, nos primeiros 40 s de tratamento, o aumento da tensão leva a um aumento proporcional da corrente. Depois de iniciada a formação dos micro-arcos, o sistema não opera mais conforme a lei de Ohm.

Outro fato observado foi a formação de micro-arcos de alta potência térmica. Isto pode ocorrer se a tensão for aumentada rapidamente ou se a tensão atingir um valor alto, em torno de 370 V. A formação desses micro-arcos é acompanhada por um aumento da corrente, da temperatura da solução e surge também um ruído acústico no processo. Em 370 V, a Figura 24 mostra os micro-arcos de alta potência

Conforme relatado por A. L. Yerokhin [16], estes micro-arcos penetram no revestimento até atingir o substrato, provocando danos.

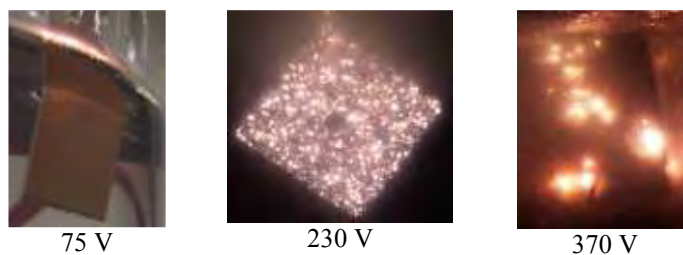


Figura 24 – Fotos mostrando os micro-arcos em diferentes valores de tensão.

A temperatura da solução eletrolítica medida no tratamento da amostra por tempo de 900 s pode ser observada na Figura 25. Nota-se que a temperatura aumentou gradualmente em função do tempo de tratamento, não ultrapassando um valor de 70 °C. Tanto a corrente elétrica como também a temperatura dos micro-arcos contribuem para o aumento da temperatura. Em tratamento que a temperatura atingiu valores acima de 80 °C surgiram arcos de alta potência térmica em alguns pontos. Quando houve esta ocorrência a amostra foi descartada.

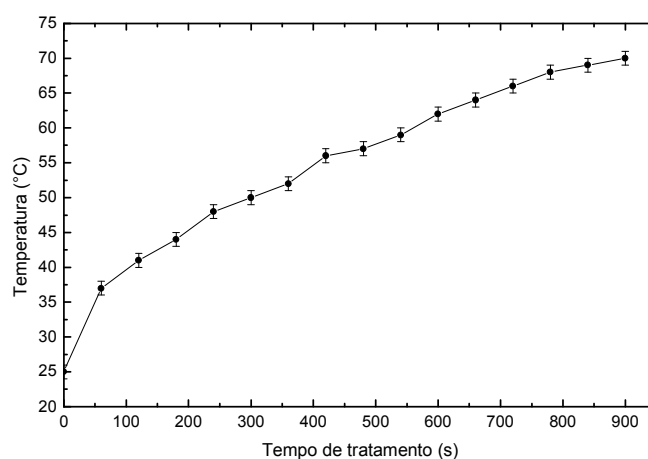


Figura 25 – Temperatura da solução eletrolítica em função do tempo de tratamento

4.2 Características dos Micro-arcos.

No processo de tratamento de ligas de alumínio pelo processo PEO, os micro-arcos têm grande importância nas propriedades e crescimento do filme. Suas características se alteram em função do tempo de tratamento. Na Figura 26 pode-se observar a evolução das características dos micro-arcos em tempos que variam do início, em 40 s ao final do tratamento, com 900 s. Notam-se diferentes aspectos nos micro-arcos.

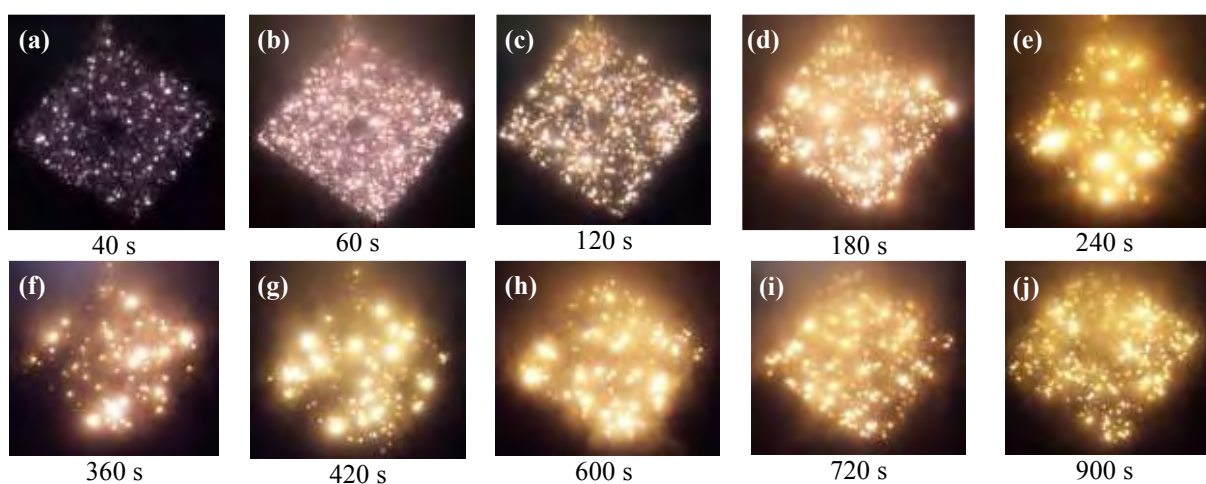


Figura 26 - Aparência dos micro-arcos na variação temporal de 40 s a 900 s.

A alta densidade de energia contida nas proximidades da amostras age sobre a fase gasosa transferindo parte de sua energia para os átomos do gás por colisões elétrons-átomos. Isto produz luminescência em toda superfície da amostra, que é atribuída aos átomos em estados excitados da fase gasosa retornando para seu estado fundamental. Este aspecto foi notado com tensão entre 75 a 85 V, o que indica que o sistema deixa de ser eletrólise convencional e passa a ter características da eletrólise a plasma.

A Figura 26 (a) ilustra o aparecimento dos primeiros micro-arcos que surgem pela ruptura dielétrica do filme que começou a se formar pela eletrólise convencional. Grande quantidade de micro-arcos, com coloração branca e distribuição uniforme cobrindo toda superfície da amostra. A tensão necessita ser aumentada para garantir a densidade de corrente em torno de $0,03 \text{ A/cm}^2$ e o revestimento começa a crescer sobre a amostra, portanto, esta aparência é visível somente nos primeiros 40 s de tratamento.

Em 60 s de tratamento, com 230 V, o campo elétrico é mais intenso na amostra e as características dielétricas do revestimento são alteradas pelas complexas reações do sistema. Nota-se que na Figura 26 (b) surgiu uma maior quantidade de micro-arcos com brilho mais intenso e distribuição uniforme na superfície da amostra.

Em 120 s de tratamento, com densidade de corrente mantida constante, inicia o aparecimento de micro-arcos com coloração alaranjada. Em 180 s, algumas áreas são parcialmente isoladas pelo crescimento do revestimento, isto pode ser observado pela diminuição na quantidade dos micro-arcos. Por outro lado, os micro-arcos são mais intensos e maiores, pois o campo elétrico se mantém, mas a superfície está parcialmente isolada. Com isto, a ruptura dielétrica ocorrerá em pontos onde a resistência elétrica do revestimento é menor. Assim, grande energia é descarregada nestes pontos. Baseado nos modelos de formação dos micro-arcos descrito na seção 2.1.5, onde ocorrem os micro-arcos são os pontos de defeitos estruturais, tais como poros e pontos preferenciais que possuem elementos incorporados da solução eletrolítica.

Como mostra a Figura 26 (imagens d até i), de 180 até 720 s de tratamento os micro-arcos permanecem com aspectos semelhantes, mantendo a mesma coloração, quantidade e tamanho. O crescimento do revestimento torna a superfície isolada, sendo assim, os micro-arcos maiores se formam pelo forte campo elétrico presente. Então, onde ocorre a ruptura dielétrica do revestimento, o campo elétrico se concentra de forma mais intensa.

A partir de 720 s, tende a surgir micro-arcos menores e em menor quantidade. Os micro-arcos observados em 900 s são menores, em menor quantidade e notam-se regiões isoladas.

4.3 - Espessura do Revestimento.

O procedimento de deposição foi realizado em diferentes períodos de tempo e com isso foi verificada a cinética do crescimento do revestimento.

Pelo método de medição por corrente parasita, em cada amostra foram realizadas 10 medições da espessura em diferentes locais da face de análise do revestimento. O valor da espessura foi obtido pela média dos 10 valores medidos com seus respectivos desvios padrão e estão mostrados na Figura 27.

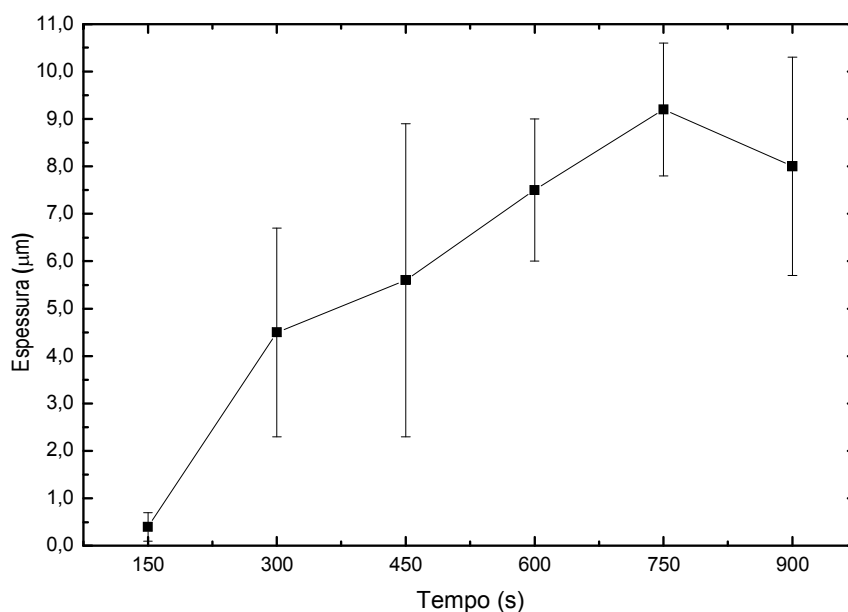


Figura 27 – Espessura do revestimento em função do tempo de tratamento.

O crescimento do revestimento dá-se tanto pelo processo de oxidação da amostra de alumínio como também pela incorporação de elementos presentes na solução eletrolítica [16]. A cinética de crescimento do revestimento foi analisada por vários pesquisadores. [43]. De acordo com eles, o crescimento do revestimento dá-se pela refusão do alumínio oxidado e pela incorporação de elemento da solução eletrolítica. Pelo processo de oxidação do alumínio tem-se a formação da alumina que pode ser fundida através da ação dos micro-arcos e rapidamente refrigerada pela solução eletrolítica.

Então, através do processo eletrolítico, inicia-se o crescimento de um revestimento cerâmico na superfície da amostra. Porém, pela ação dos micro-arcos neste processo, o revestimento possui características diferenciadas das obtidas pelo processo de anodização convencional. Os micro-arcos têm importante função no crescimento e formação do revestimento. As altas energias presentes nos micro-arcos produzem superfícies com características obtidas somente pelo processo PEO.

Através das medidas obtidas neste ensaio, verificou-se que a espessura do revestimento cresce com aumento do tempo de exposição das amostras ao plasma eletrolítico. Isto ocorre devido ao aumento das quantidades de alumina e de elemento incorporado no revestimento provocado pelo aumento do tempo de exposição ao tratamento. A amostra tratada com 150 s apresentou espessura de 0,4 μm . Para o processo PEO, revestimentos com espessuras nesta ordem de grandeza não possuem vantagens significativas, pois apresentam baixas resistências mecânicas. Portanto, com as condições de tratamento estabelecidas nesta pesquisa, a amostra tratada por 300 s de tratamento tem espessura de 4,5 μm , que passa a ser interessante do ponto de vista tecnológico. A amostra tratada por 750 s possui revestimento de espessura de 9,2 μm , sendo este o máximo valor encontrado nesta pesquisa.

A amostra tratada por um período de tempo de 900 s apresentou valor médio de espessura menor do que a tratada com 750 s, porém a barra de desvio padrão das medições

dessa amostra possui grande variação. Então, pode-se afirmar que as espessuras das amostras tratadas por 900 s e 750 s são estatisticamente iguais.

Os valores da corrente no gráfico apresentado pela Figura 23, a partir de 150 s de tratamento, mostram tendência de na diminuição da corrente no sistema. Apesar disso, a partir desse ponto que a taxa de crescimento do revestimento apresenta valores consideráveis, pois o sistema adquire estabilidade.

Notou-se que no início do tratamento a taxa de crescimento foi baixa em comparação com as demais taxas calculadas para outras amostras. A Figura 28 apresenta o gráfico da taxa de crescimento do revestimento das amostras tratadas.

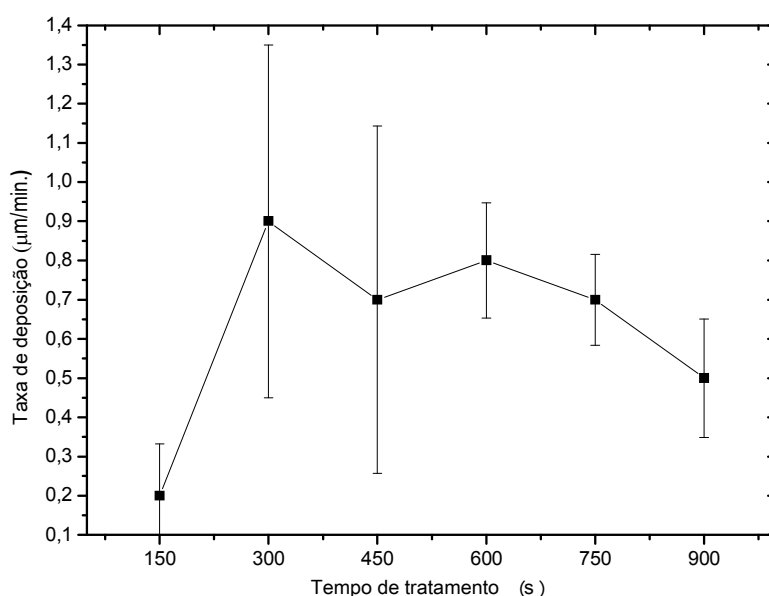


Figura 28 – Taxa de crescimento do revestimento em função do tempo de tratamento.

A cinética de crescimento do revestimento depende dos fenômenos gerados pela reação do plasma eletrolítico. A partir de 300 s de tratamento, a taxa de crescimento sofre variação, que pode ser atribuídas a pequenas variações temporais nas características elétricas e químicas da reação.

Nos primeiros 150 s de tratamento a taxa de crescimento do filme é de 0,2 $\mu\text{m}/\text{min}$. A partir de 300 s a 750 s de tratamento, a taxa de crescimento passa a ter um valor médio de 0,77 $\mu\text{m}/\text{min}$. Em 900 s de tratamento a taxa de crescimento é de 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. A partir de então, a taxa de crescimento cai devido à diminuição da quantidade e intensidade dos micro-arcos, provocada pelo aumento da espessura do revestimento formado. Com o aumento da espessura do revestimento aumenta a resistência elétrica da amostra.

4.4 Rugosidade do Revestimento.

Antes das amostras serem tratadas, elas foram polidas. Na amostra foram realizadas 5 medidas de rugosidade, apresentando um valor médio de $R_a = 0,185 \mu\text{m}$.

O valor da rugosidade dos revestimentos foi obtido pela média de 5 medições em cada amostra e o gráfico apresentado na Figura 29 mostra os valores com o desvio padrão das medições.

Após submetê-las ao tratamento pelo processo PEO, constatou-se que a rugosidade aumentou com o aumento do tempo de exposição ao tratamento, até 450 s. Após 450 s de tratamento, apesar da espessura do revestimento crescer, a rugosidade mantém um valor médio de $R_a = 2,4 \mu\text{m}$.

A amostra tratada por 150 s, possui revestimento com rugosidade $R_a = 0,419 \mu\text{m}$. Na amostra tratada por 300 s, a rugosidade é de $R_a = 1,582 \mu\text{m}$. A amostra tratada por 450 s, o revestimento alcança rugosidade de $R_a = 2,468 \mu\text{m}$.

Os revestimentos obtidos por PEO geralmente são rugosos devido à maneira da sua formação. A ação dos micro-arcos produziu no revestimento uma superfície com morfologia acidentada e porosa, elevando o valor da rugosidade.

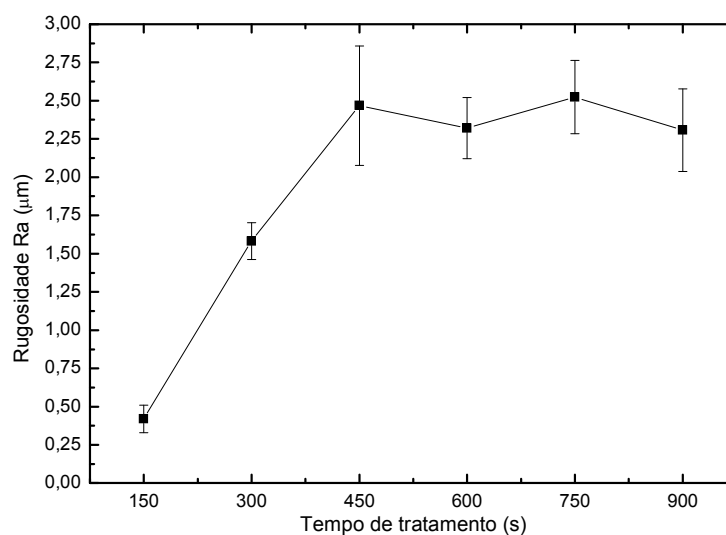


Figura 29 – Gráfico da variação da rugosidade do revestimento em função do tempo de tratamento.

S. Moon e Y. Jeong [44] verificaram em seus estudos que o aumento do tempo de tratamento contribui para o aumento do tamanho dos micro-arcos, provocada pelo aumento da resistência do revestimento. O aumento do tamanho dos micro-arcos torna a descarga pontual com temperatura mais elevada. O que propicia o aumento da rugosidade da superfície dos revestimentos PEO.

Nos tratamentos conduzidos no presente estudo, verificou-se que o valor da rugosidade foi mais acentuado quando as amostras foram tratadas com mais 450 s, onde os micro-arcos passam a ter tamanhos maiores, como pode ser visto na Figura 26 (página 54).

A superfície da amostra tratada por 450 s foi analisada por microscopia de força atômica pelo modo de contato, em uma área de $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ e seu aspecto morfológico pode ser visualizado na Figura 30. A topografia acidentada apresenta picos e vales. De um

ponto zero inicial definido pela leitura do equipamento, nota-se que o pico atinge altura máxima de 7,5 μm e os vales -5 μm . Isto torna a superfície com rugosidade RMS de 1,8 μm .

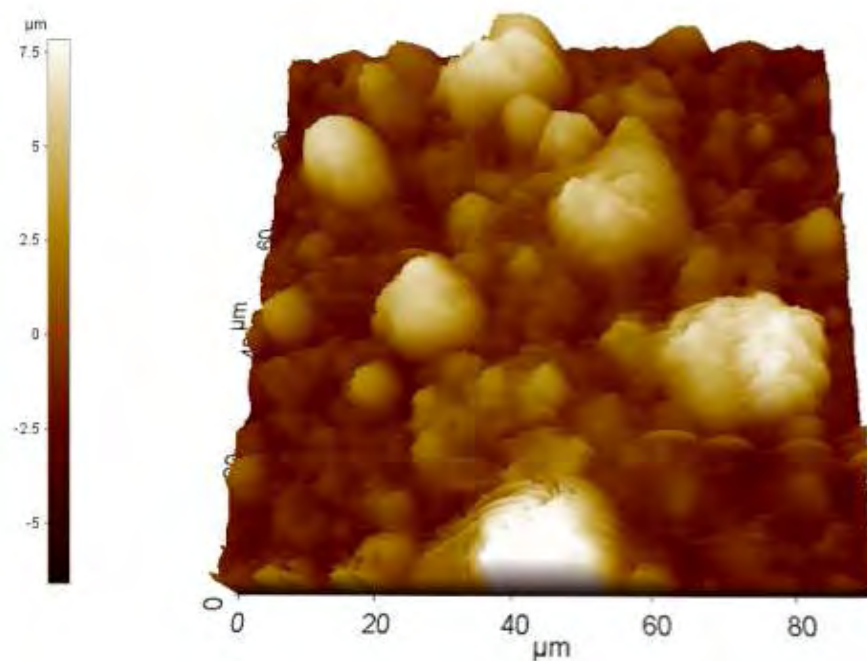


Figura 30 – Topografia obtida por AFM da amostra tratada por PEO durante 450 s.

4.5 Análise da Estrutura Molecular por Espectroscopia no Infravermelho.

A análise da estrutura molecular do revestimento produzido por PEO em diferentes tempos de tratamento na liga de alumínio AA 5052 foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 31.

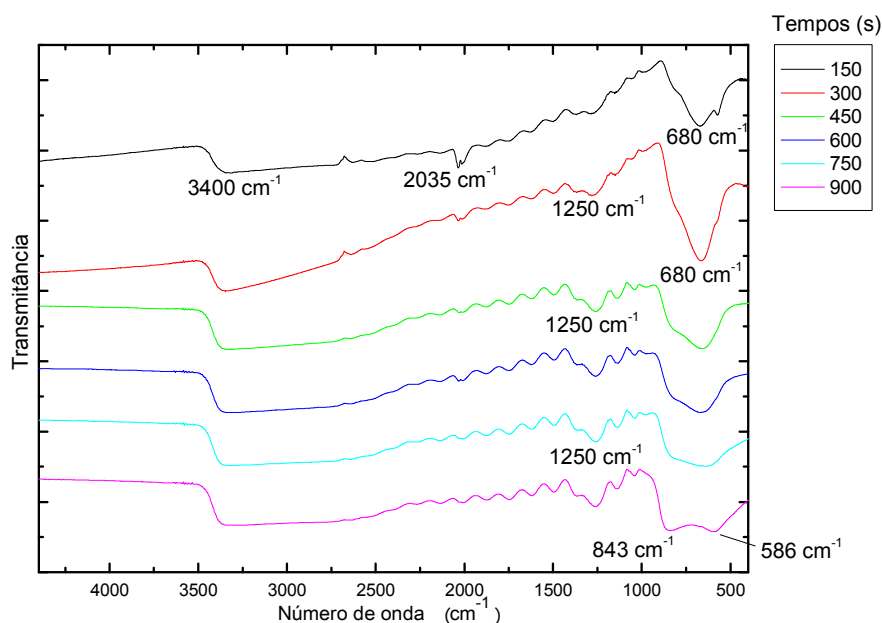


Figura 31 - Espectros de transmitância no infravermelho dos filmes depositados a plasma em diferentes tempos de tratamento.

Nota-se em todos os espectros, acentuadas bandas de absorção em torno de 3400 cm^{-1} . Estas são atribuídas a ligações O-H provenientes da água utilizada no preparo da solução eletrolítica que permaneceram no revestimento e também da absorção da umidade do ar. O revestimento possui uma estrutura porosa facilitando o acúmulo de umidade.

Os tratamentos das amostras foram conduzidos com solução eletrolítica aquosa composta por silicato de sódio (Na_2SiO_3). Um fato esperado é a incorporação dos elementos contidos na solução. A presença do silício no revestimento é confirmada pelas bandas de absorções em 2035 cm^{-1} , atribuídas a estiramento da ligação Si-H [45]. Em aproximadamente 1250 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ligações de Si-O-Si [46]. O processo PEO foi conduzido no modo de oxidação e ligações de Si-O confirmam a presença de óxido de silício. O óxido de silício possui dureza, o que pode conferir elevada resistência ao desgaste do revestimento.

Um estudo abrangente elaborado por Tarte [47], definiu a característica de bandas de absorção no infravermelho para os espectros obtidos com óxido de alumínio e

aluminatos. Foi estabelecido em dados experimentais que ligações de Al_2O_6 e Al_2O_4 produzem vibrações na faixa de $680\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ e $800\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Tais ligações podem ser associadas a compostos como, por exemplo, a alumina gama, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Processos conduzidos por PEO em tratamentos de ligas de alumínio produzem um revestimento de óxido de alumínio sobre a amostra. Efeitos da eletrólise convencional proporcionam o crescimento de uma camada de óxido na amostra e ação dos micro-arcs torna a estrutura com características únicas.

Nos espectros das amostras tratadas notam-se bandas acentuadas em torno de 665 cm^{-1} . Estas vibrações de dobramento provenientes de ligações Al-O [47].

A absorção em torno de 843 cm^{-1} , mais pronunciada no espectro da amostra tratada por 900 s, são vibrações complexas de Al_2O_6 e Al_2O_4 [48]. De maneira geral, as bandas em torno de $500\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ podem ser consideradas como complexas vibrações de Al-O originadas de interações de grupos de alumínio octaédrico e tetraédrico [48].

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.

As imagens da Figura 32, de (a) a (f), realizadas nas amostras após o tratamento, foram obtidas com ampliação de 200x para apresentar maior campo de visualização e são representativas de toda a região amostral do revestimento. Ao analisar as micrografias é notável a alteração da morfologia superficial para cada amostra. Claramente, as imagens indicam a presença de um fundo escuro e de pontos brancos.

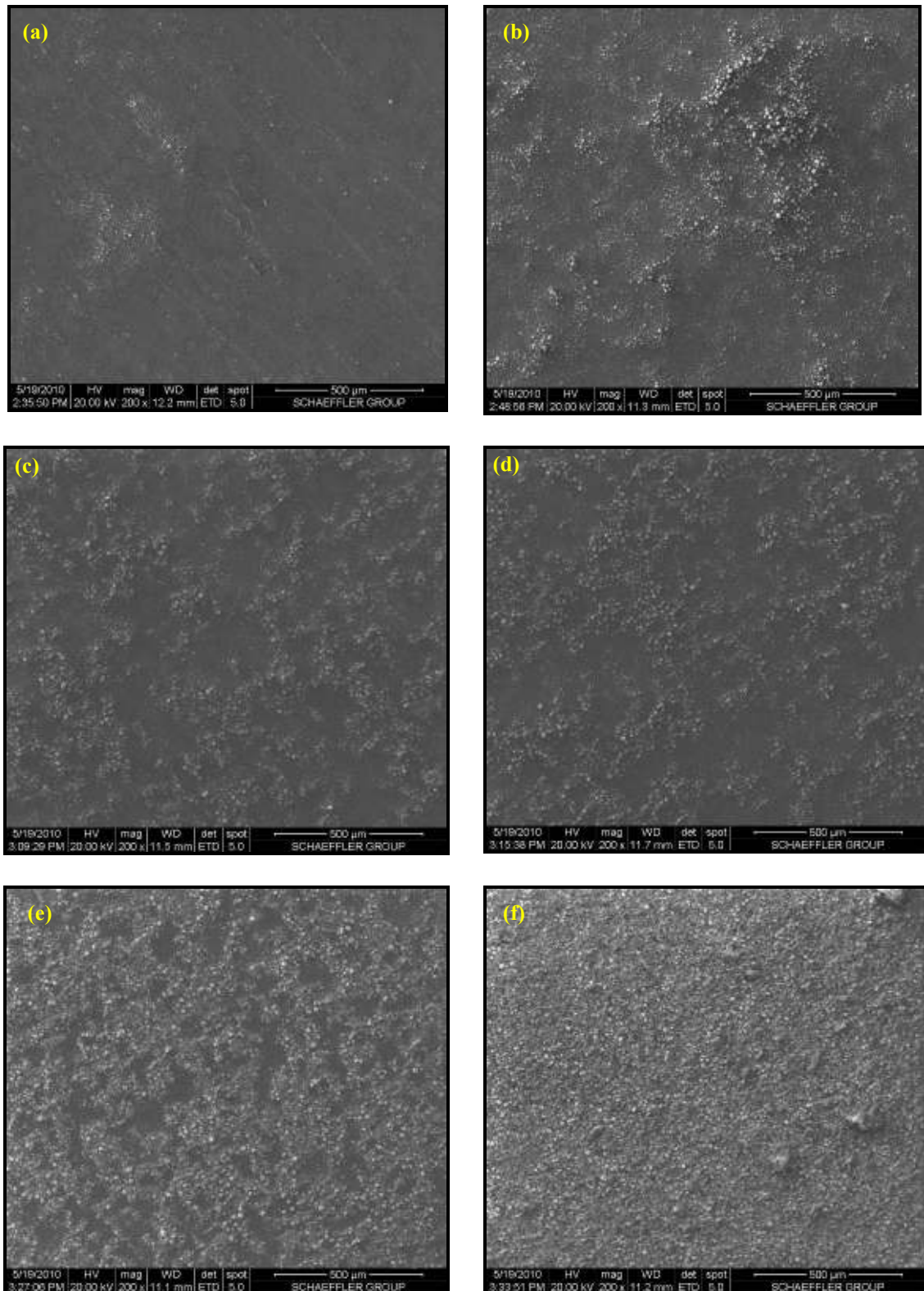


Figura 32 – Micrografia obtida por MEV, com ampliação de 200x, no modo elétrons secundários de amostras de alumínio tratadas por PEO em diferentes períodos de tempo, sendo (a) 150 s, (b) 300 s, (c) 450 s, (d) 600 s, (e) 750 s e (f) 900 s.

Na imagem (a) obtida com a amostra tratada por 150 s, notam-se poucos pontos brancos e uma grande área formada por um fundo escuro. Com o aumento do tempo de exposição das amostras ao tratamento PEO, estes pontos brancos preenchem toda a superfície do fundo escuro. A imagem (f), que corresponde à amostra tratada por 900 s, mostra a superfície completamente preenchida pelos pontos brancos.

As imagens com ampliação de 1000x, bem como a avaliação química qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), foram realizadas para complementar a análise da morfologia superficial dos revestimentos obtidos. A microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000x, obtida da amostra tratada por 150 s pode ser visualizada na Figura 33. Imagens contidas no Apêndice (página 95) facilitam a comparação do aspecto topográfico das amostras.

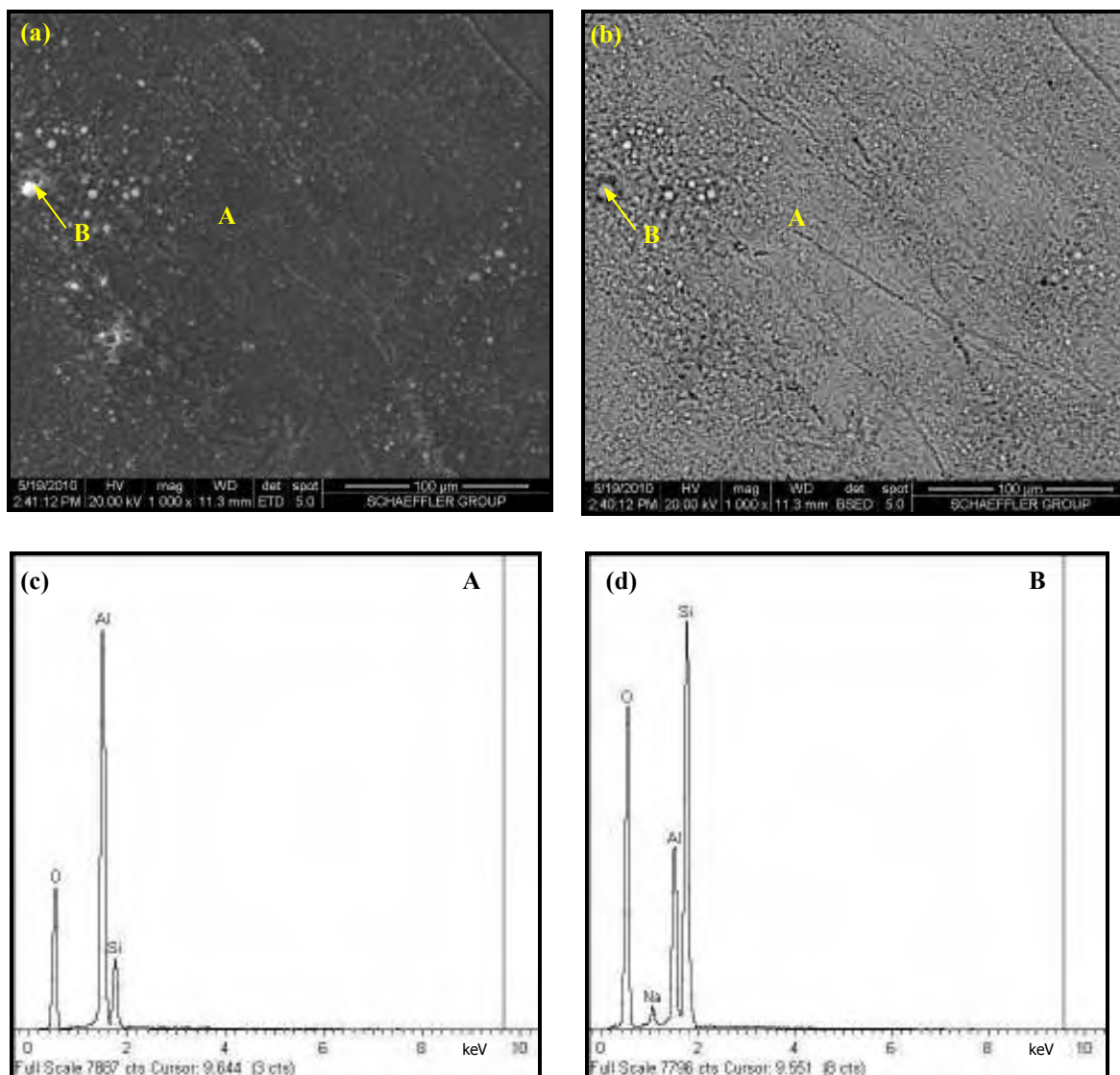


Figura 33 - Micrografia obtida por MEV com (a) ampliação de 1000x por elétrons secundários e (b) ampliação de 1000x por elétrons retro-espalhados e os respectivos espectros de energia dispersiva das regiões A e B da amostra tratada a plasma eletrolítico por tempo de 150 s.

Na Figura 33 (a) nota-se que os pontos brancos possuem formatos nodulares, grandes e pequenos. O espectro EDS sobre o nódulo, indicado pelo ponto “B” da Figura 33, mostra a presença significativa dos elementos Si, O e Al, e presença residual de Na. Os elementos Si, Na e O são provenientes da solução eletrolítica, Na_2SiO_3 , utilizada no processo. Por outro lado, Al é produzido pela oxidação da amostra. No espectro da região “A” é mais notável a presença de Al e O e o Si também aparece de maneira residual. A imagem (b) da

Figura 33, obtida por elétrons retroespalhados, revela que há pouca diferença de peso atômico, com isso conclui-se que os elementos detectados pelos espectros estão atômicamente ligados e consequentemente formam compostos homogêneos no revestimento.

Os elementos Si e O também quando ligados formam compostos de óxidos. Então, pode-se concluir que a reação do plasma eletrolítico resultou na formação de uma estrutura complexa constituída de um revestimento a base de óxido de alumínio e de silício, com presença residual de sódio.

A quantidade de nódulos aumentou com o tempo de exposição das amostras ao tratamento PEO, além disso, seu aspecto também sofreu modificações. Na imagem da Figura 34 obtida com a amostra tratada por 300 s de exposição ao plasma eletrolítico nota-se o aumento da quantidade dos nódulos, em comparação com a amostra tratada por 150 s, apresentada pela Figura 33. Os espectros de EDS desta amostra mostram que o revestimento é composto pelos mesmos elementos químicos encontrados na amostra tratada com 150 s.

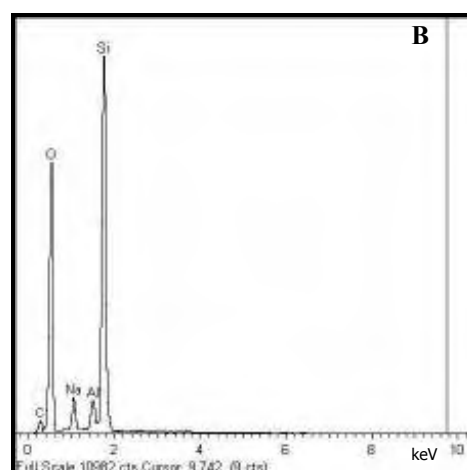
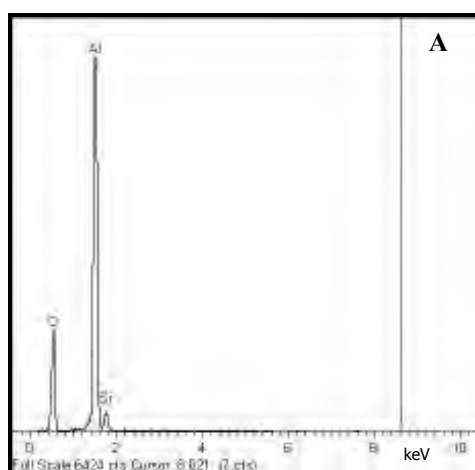
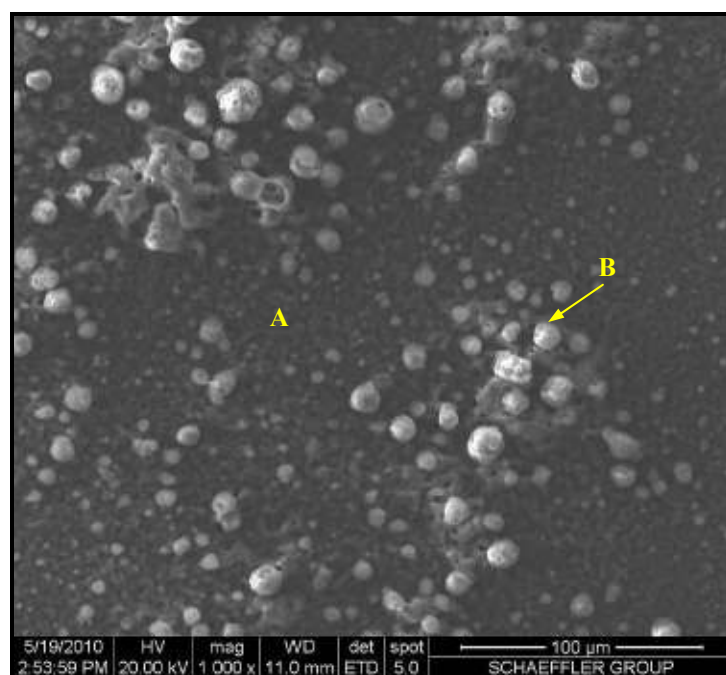


Figura 34 - Micrografia obtida por MEV com ampliação de 1000x por elétrons secundários e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da amostra tratada a plasma eletrolítico por 300 s.

Tanto o crescimento dos nódulos, bem como os elementos químicos presentes no revestimento são similaridades encontradas nas análises das amostras tratadas por 450 s, 600 s, 750 s e 900s.

Um novo aspecto morfológico surgiu na amostra tratada por PEO por 750 s. Na imagem da Figura 35 nota-se a fusão dos nódulos mais próximos formando uma área mais plana no revestimento, e um relevo acidentado formado por picos e vales. Nas áreas planas é notável o aparecimento de poros no revestimento.

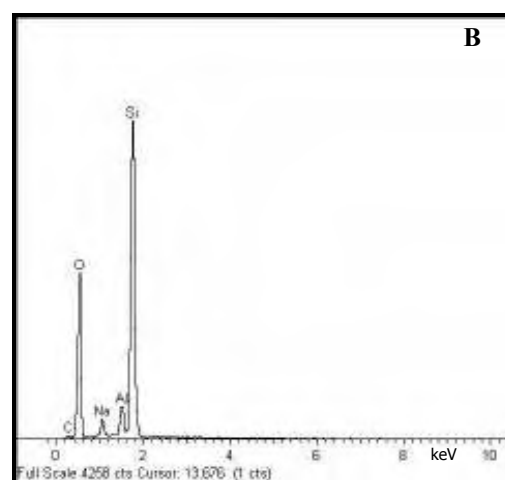
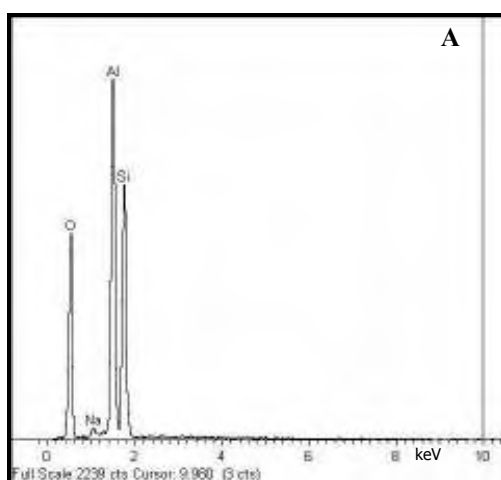
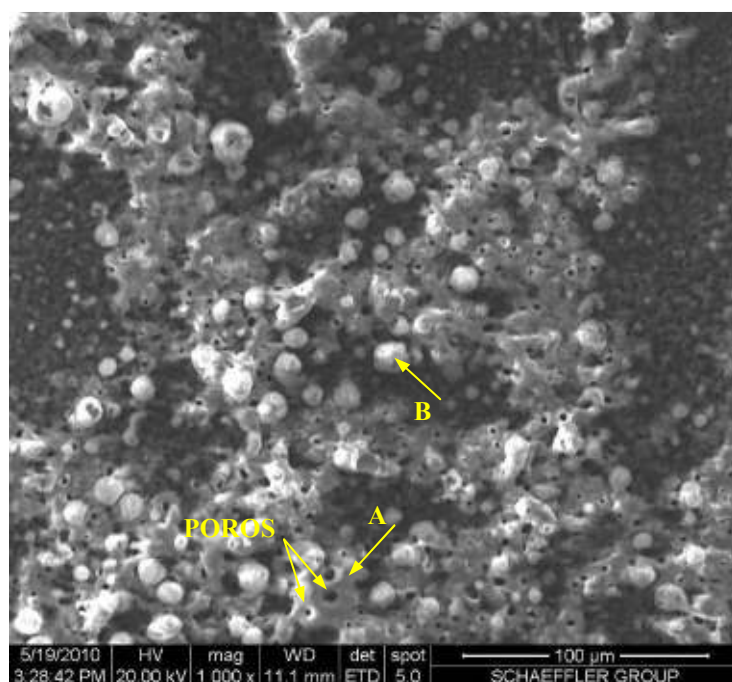


Figura 35 - Micrografia obtida por MEV com ampliação de 1000x obtida com elétrons secundários e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da amostra tratada a plasma eletrolítico por 750 s.

No espectro EDS da região “A”, da Figura 35, é notável a presença de Al, O, Si, e Na, que aparece de maneira residual. O espectro EDS sobre os nódulos, indicado pelo ponto “B” da Figura 35, revela a presença significativa de Si, O e Al e traços de Na, ou seja, os mesmos elementos presente nos nódulos analisados nas amostras tratadas por 150, 300, 450 s.

O revestimento obtido pelo processo PEO em ligas de alumínio apresenta superfície porosa. Um estudo conduzido por J. A. Curran [32] forneceu informações detalhadas do surgimento e quantidade desses poros.

A imagem da Figura 36, com ampliação de 3500x, realizada na amostra tratada por PEO por 750 s, realça a presença dos poros notados na Figura 35. Na mesma imagem nota-se também o surgimento de uma trinca no revestimento. Estudos conduzidos por A. L. Yerokhin [16] e Wei-Chao Gu *et al* [49] revelam que danos nos revestimentos podem ser provocados pelo surgimento de micro-arcos de alta potência térmica. Com o aumento do tempo de tratamento o revestimento se torna mais espesso, mais duro e quebradiço. A descarga de micro-arcos permanece em poucos pontos e as altas energias localizadas resultam em avarias no revestimento.

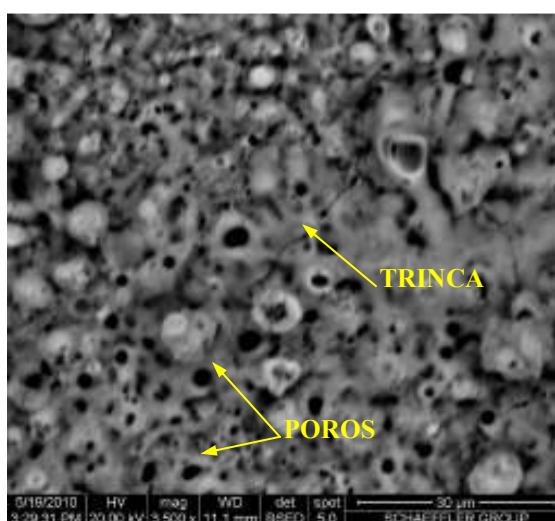


Figura 36 - Micrografia obtida por MEV com ampliação de 3500x por elétrons retro-espalhados da superfície da amostra tratada a plasma eletrolítico por 750 s.

A morfologia da superfície do revestimento formado na amostra tratada por 900 s pode ser analisada pela Figura 37. É notável a fusão dos nódulos. Os espectros de EDS apresentam similaridade com a amostra tratada por 750 s.

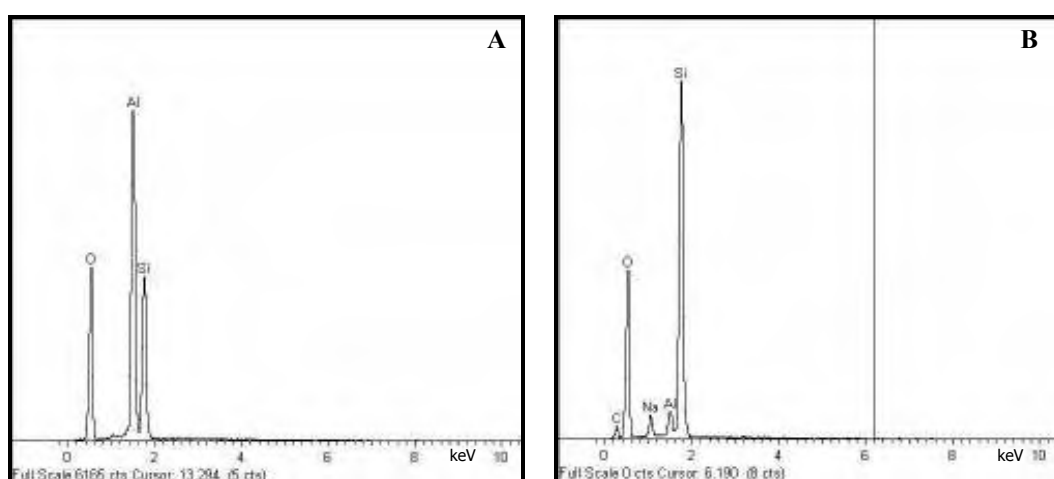
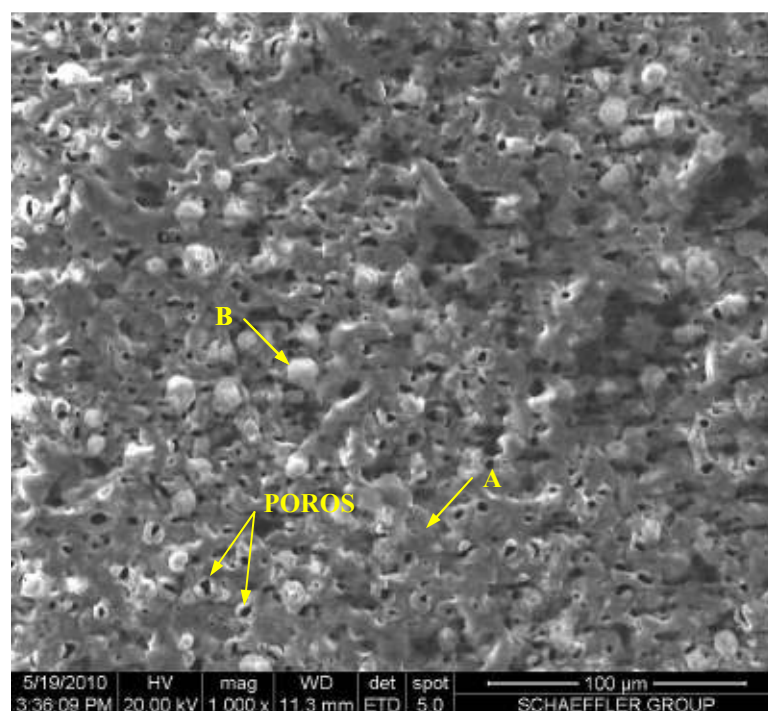


Figura 37 - Micrografia obtida por MEV com ampliação de 1000x por elétrons secundários e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da amostra tratada a plasma eletrolítico por 900 s.

A secção transversal da amostra também foi analisada. Após corte e polimento na secção transversal da amostra tratada por 600 s, foi obtida imagem por MEV com ampliação de 4000x, bem como a avaliação química qualitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A Figura 38 mostra esta imagem.

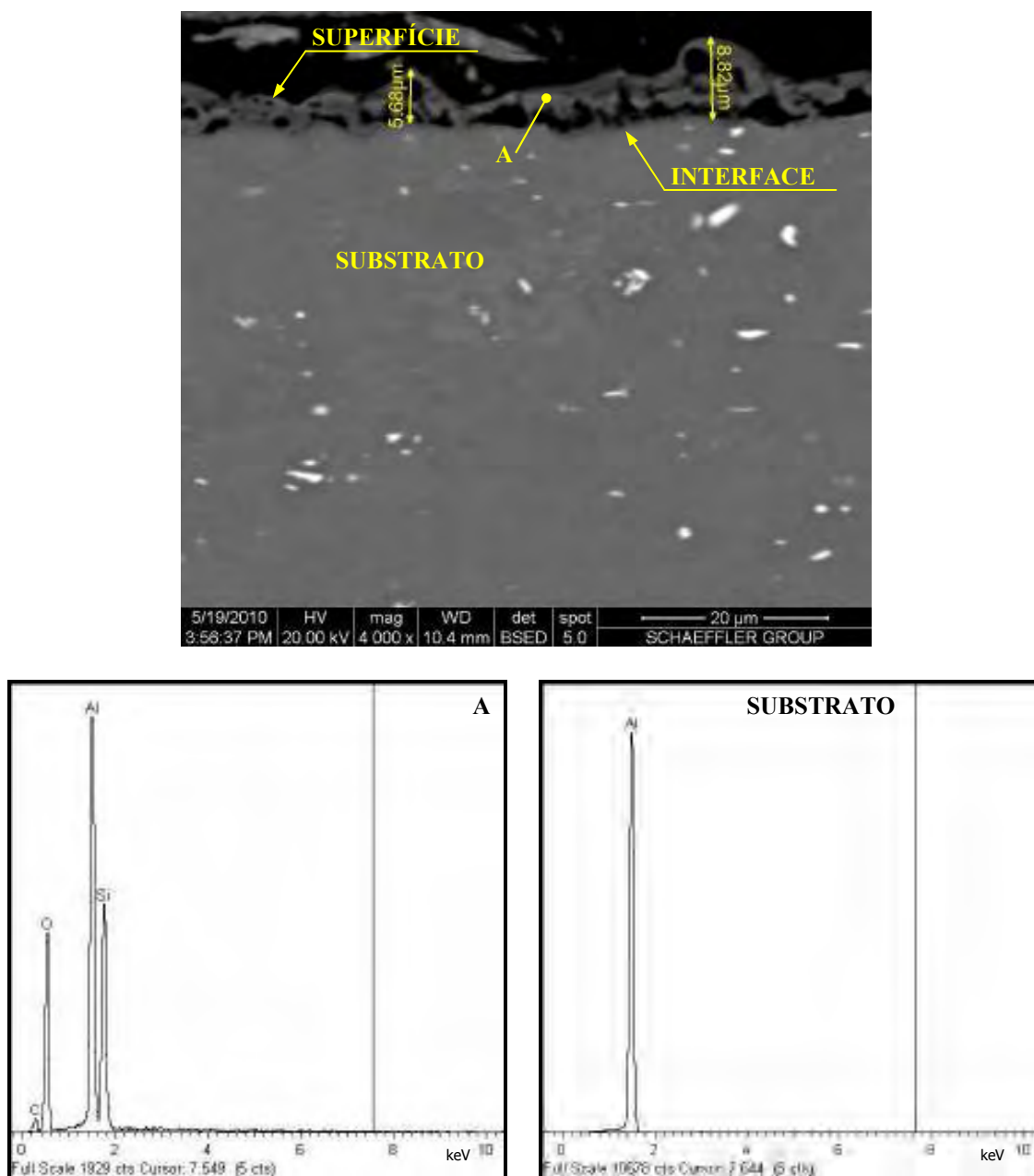


Figura 38 - Micrografia obtida por MEV com ampliação de 4000x por elétrons secundários e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da amostra tratada a plasma eletrolítico por 600 s.

Como foi observado anteriormente, o revestimento apresenta uma topografia acidentada, causada pela formação dos nódulos e pelos poros. A ação dos micro-arcos eleva a rugosidade superficial do revestimento. Na secção transversal, ilustrada pela Figura 38, nota-se também a irregularidade na superfície do revestimento produzida pelos fenômenos da reação do processo PEO.

Os valores de espessuras do revestimento medidos pelo MEV confirmam os valores medidos pelo método de correntes parasitas na amostra tratada por 450 s, mostrando que o método de medição de empregado no presente é coerente.

4.7 Ensaio de desgaste pino-sobre-disco.

4.7.1 Verificação da resistência ao desgaste das amostras - Pino de aço inox AISI 304.

Uma amostra sem tratamento confeccionada em alumínio na liga AA 5052, com sua superfície plana e polida foi submetida ao teste pino-sobre-disco. Os parâmetros do ensaio foram mantidos conforme descrito na seção 3.4.4 (página 45), porém a pressão de contato empregada foi de 0,018 Mpa, sendo esta a mínima permitida no equipamento utilizado no ensaio. Este teste foi feito para verificar a resistência ao desgaste de uma amostra de alumínio AA 5052, para assim comparar com as amostras tratadas por PEO. Notou-se que esta amostra foi desgastada mesmo com a carga mínima de teste. Foi observado a olho nu que partículas de alumínio se desprenderam da amostra deixando uma profunda trilha de desgaste, o que levou a uma perda de massa de 2,9 mg.

Uma imagem obtida por microscopia óptica da trilha de desgaste formada na amostra AA 5052 pode ser visualizada na Figura 39. Ligas de alumínio são materiais muito empregados devido seu baixo peso específico e sua alta resistência mecânica [50]. No entanto são materiais que não possuem boas características tribológicas. O alumínio apresenta baixa resistência ao desgaste, o que também foi confirmado neste ensaio.

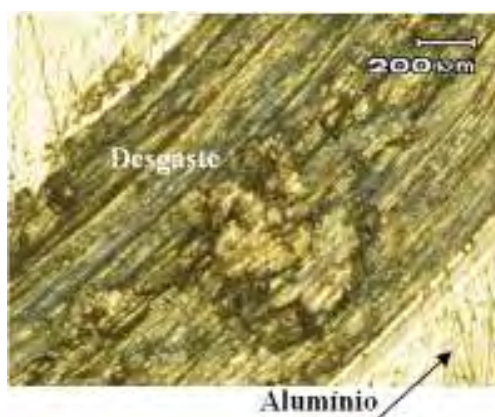


Figura 39 – Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 37,5x de uma trilha de desgaste em uma amostra de alumínio com a superfície polida.

Com os dados obtidos foi possível representar graficamente os valores da variação de massa após o ensaio das amostras tratadas por PEO com diferentes tempos de exposição. A Figura 40 mostra de forma gráfica os valores de perda de massa das amostras.

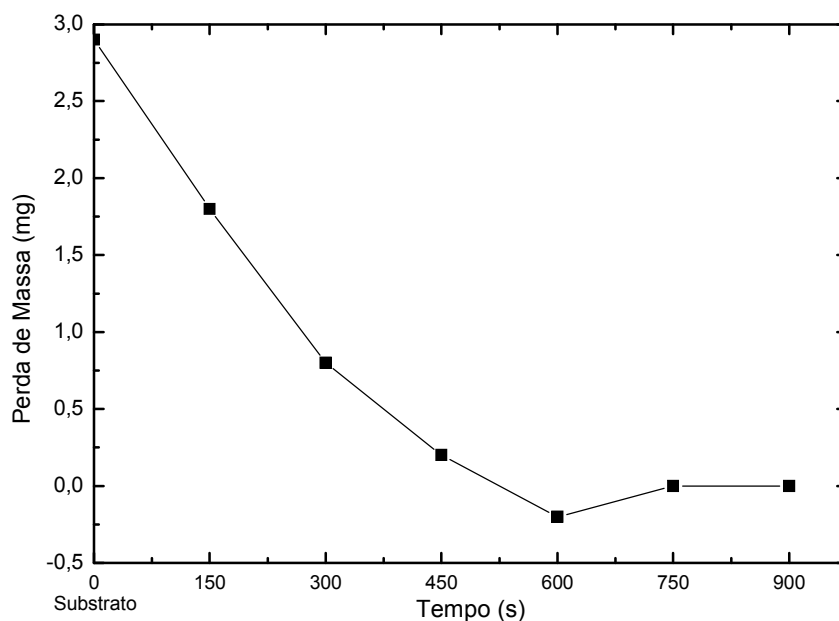


Figura 40 - Variação da perda de massa em função do tempo de tratamento da liga AA 5052 tratada por PEO.

A amostra tratada com 150 s de exposição ao plasma eletrolítico possui espessura do revestimento de $0,4\ \mu\text{m}$. Foi observado que logo nos primeiros ciclos do ensaio houve o rompimento do revestimento causado pelo desgaste provocado pelo pino, o que levou a uma perda de massa de 1,8 mg. Assim, este revestimento não suportou a carga aplicada. Mesmo que o revestimento não tenha suportado o desgaste provocado pelo ensaio, notou-se que a perda de massa foi menor do que a observada na amostra sem tratamento, que foi de 2,9 mg. Uma imagem da trilha de desgaste obtida por microscopia óptica desta amostra pode ser observada na Figura 41 (a) e nela está visível o rompimento do revestimento.

A amostra tratada por 300 s de exposição ao plasma eletrolítico possui espessura do revestimento de $4,5\ \mu\text{m}$. Quando ela foi submetida ao teste, sua perda de massa de foi 0,8 mg, ou seja, um melhor desempenho que a amostra tratada por 150 s. Todavia, houve rompimento do revestimento após 120 s de teste, gerando assim uma expressiva perda de massa. A imagem da trilha de desgaste obtida por microscopia óptica desta amostra, ilustrada pela Figura 41 (b), revela o desgaste provocado pelo pino.

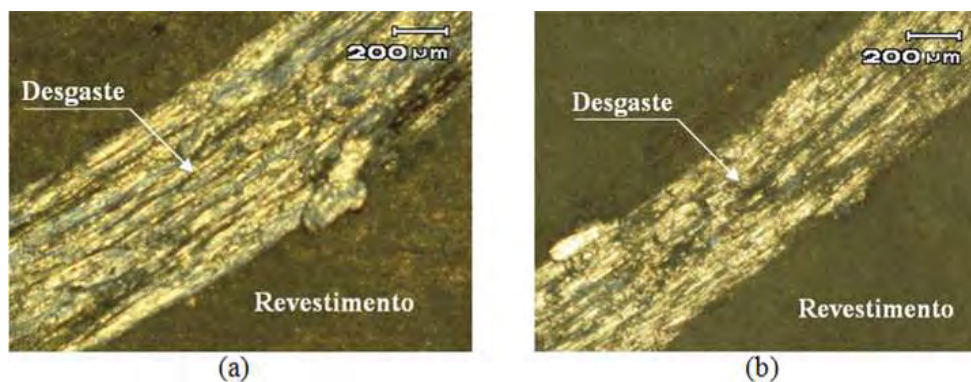


Figura 41 - Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 37,5x das trilhas de desgastes formadas no ensaio pino-sobre-disco em amostras de alumínio tratadas com PEO: (a) Amostra tratada por 150 s, revestimento com 0,4 µm de espessura; (b) Amostra tratada por 300 s, revestimento com 4,5 µm de espessura.

A partir da amostra tratada por 450 s os resultados dos ensaios de desgastes passam a ser tecnologicamente interessantes. Esta amostra apresentou baixa perda de massa, 0,2 mg, resultante de pequenos rompimentos do revestimento. Notou-se em alguns pontos sobre o revestimento, a deposição de material proveniente do pino, porém em pequenas quantidades. A Figura 42 mostra o aspecto da trilha nesta amostra.

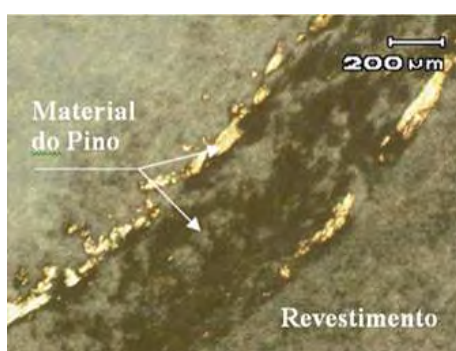


Figura 42 - Imagem obtida por microscopia óptica com ampliação de 37,5x da trilha de desgaste formada no ensaio pino-sobre-disco, em amostra tratada com PEO por 450 s, revestimento com 5,6 µm de espessura.

Como nota-se na Figura 43, a amostra tratada por 600 s não apresentou desgaste pelo ensaio, não houve a formação de uma trilha de desgaste e a amostra aumentou em 0,2 mg sua massa. A região de contato com o pino ficou visivelmente marcada por uma mancha, sendo provavelmente provocada por material removido do pino.



Figura 43 - Microscopia óptica com ampliação de 37,5x da trilha de desgaste formada no ensaio pino-sobre-disco, em amostra tratada com PEO por 600 s, revestimento com 7,5 μm de espessura.

A variação da massa do pino após o ensaio é mostrada na Figura 44. Nela observa-se que, quando foi ensaiado a amostra tratada por mais de 600 s, o pino apresentou considerável perda de massa. Na amostra tratada por 600 s o pino perdeu 0,5 mg e nas amostras tratadas por 750 e 900 s, o pino perdeu 0,3 mg.

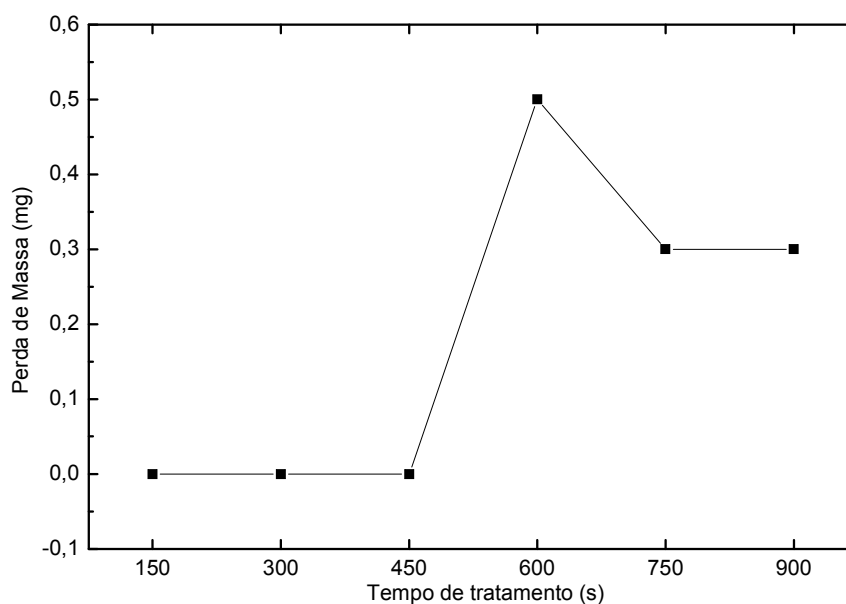


Figura 44 - Variação da massa do pino de material AISI 304, após ensaio de desgaste contra amostras tratadas com diferentes tempos de exposição.

Vários fatores confirmaram o aumento da resistência ao desgaste da amostra tratada por 600 s. A amostra ganhou 0,2 mg de massa, comprovando que parte da massa perdida pelo pino ficou depositada na amostra. Além disso, quando a amostra foi analisada por microscopia óptica fez-se uma varredura em todo comprimento da trilha e nenhuma avaria no revestimento foi encontrada. O revestimento apresentou tamanha resistência que desgastou o pino fabricado com aço AISI 304.

Na análise realizada por microscopia óptica observou-se material depositado na amostra. Isto, juntamente com o resultado da perda de massa do pino sugeriu que o material depositado no revestimento fosse proveniente do pino. Para comprovar, a trilha foi analisada por MEV no modo de elétrons retro-espalhados para observar a diferença composicional da trilha e obtidos os espectros EDS dos respectivos pontos indicados na Figura 45. Nesta figura nota-se duas fases distintas: a fase branca indicada pelo ponto A e a escura indicado pelo ponto B. As duas fases foram caracterizadas por EDS e nota-se presença significativa de

elementos como, Fe, Mn, Cr, Ni, Mo e C no ponto A. No ponto B foram encontrados os elementos da composição do revestimento. Estas análises confirmaram que material depositado na trilha é proveniente do pino, cuja composição é dada na Tabela 3 (página 45).

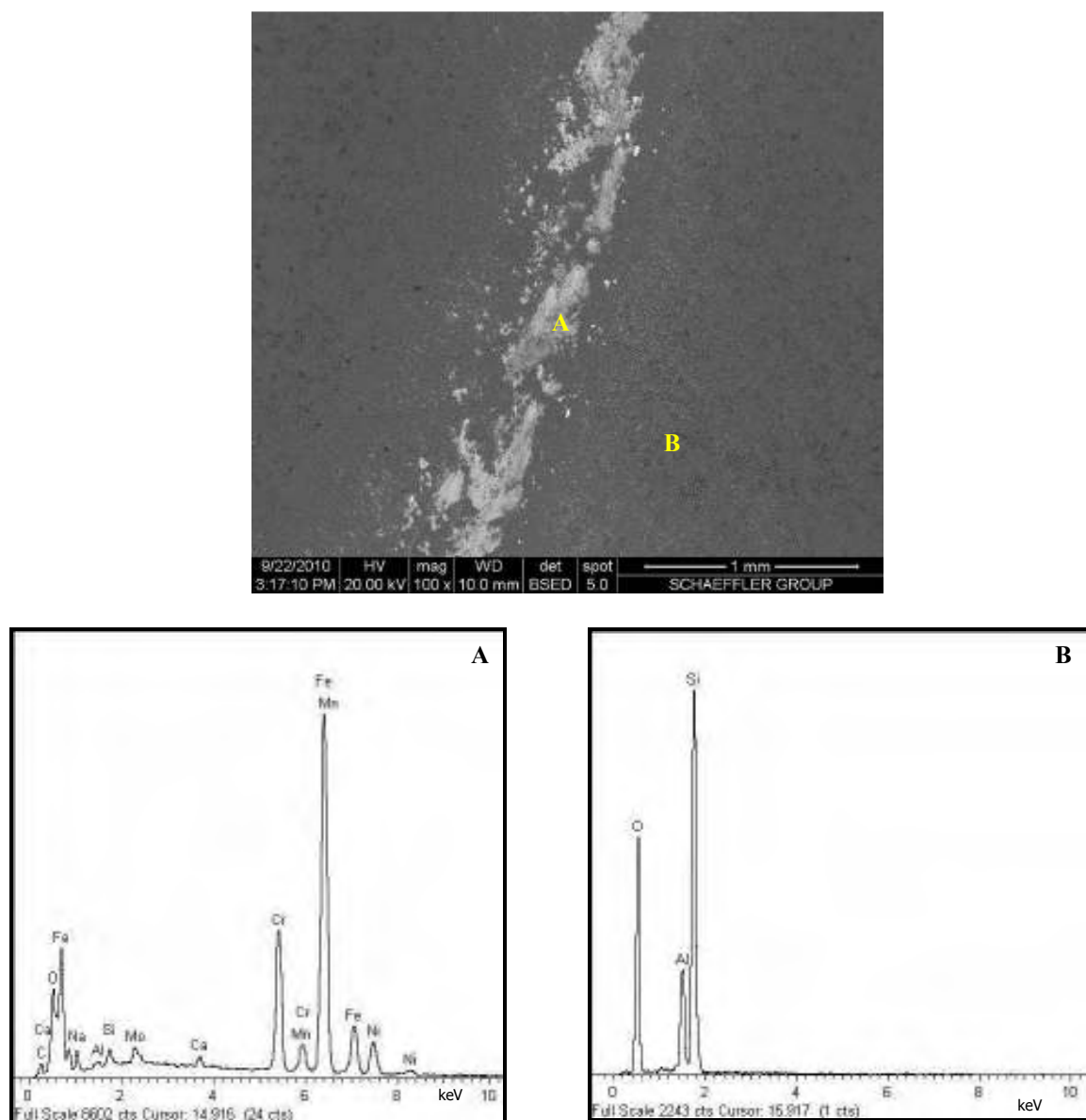


Figura 45 – Micrografia obtida por MEV com ampliação de 100x por elétrons retro-espalhados e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da trilha de desgaste formada na amostra tratada por 600 s.

Resultados similares foram encontrados quando as amostras tratadas por 750 e 900 s foram submetidas ao ensaio de desgaste. A amostra tratada por 750 s não apresentou variação na sua massa antes e depois do teste. Na análise da trilha por microscopia óptica foi notado que não houve rompimento do revestimento e resíduos foram encontrados em alguns pontos localizados. O pino perdeu 0,3 mg de massa.

A Figura 46 ilustra alguns pontos em que foram encontrados resíduos metálicos nas amostra tratada por 750 s (a) e 900 s (b). A parte intacta do revestimento vista nesta imagem é considerada como sendo seu aspecto de forma amostral das demais partes da trilha.

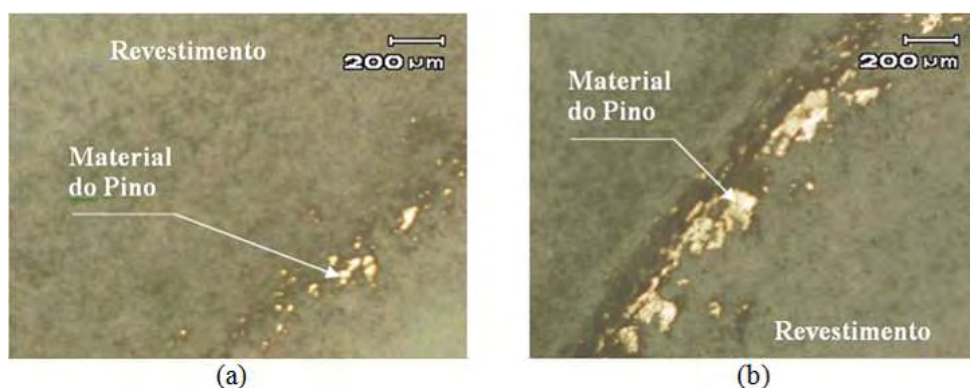


Figura 46 – Imagens obtidas por microscopias ópticas com ampliação de 37,5x da trilhas formadas no ensaio pino-sobre-disco, em amostras de alumínio tratada com PEO: (a) Amostra tratada por 750 s, revestimento com 9,2 µm de espessura; (b) Amostra tratada por 900 s, revestimento com 8,0 µm de espessura.

Os espectros EDS da trilha da amostra tratada por 900 s, apresentados na Figura 47, denotam a presença no material do pino de AISI 304. No espectro da região B, a região intacta do revestimento, nota-se a presença residual dos elementos do pino.

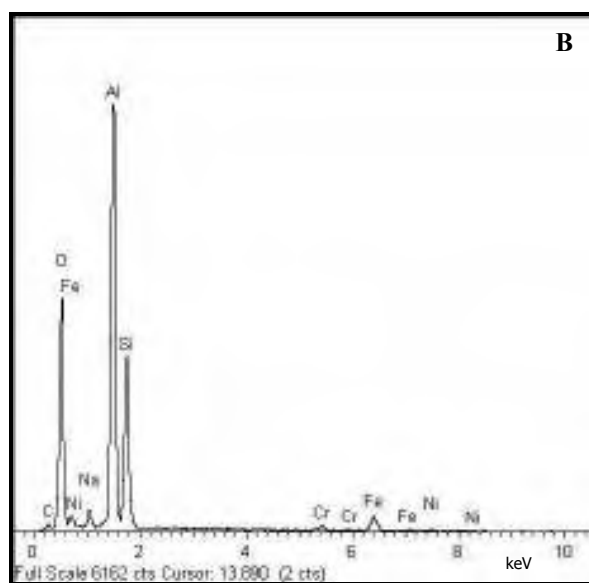
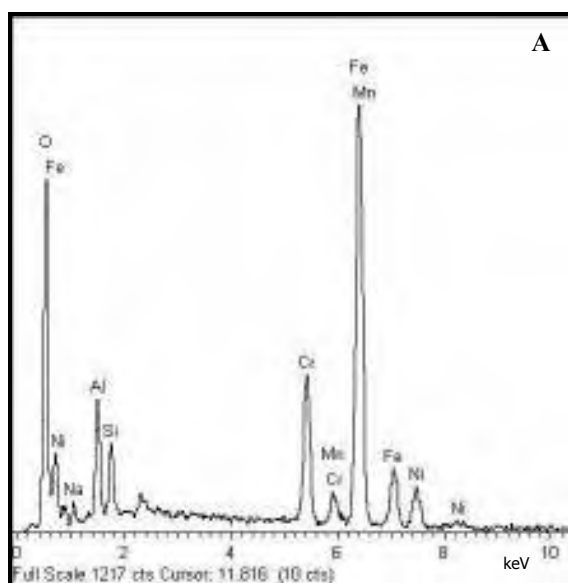
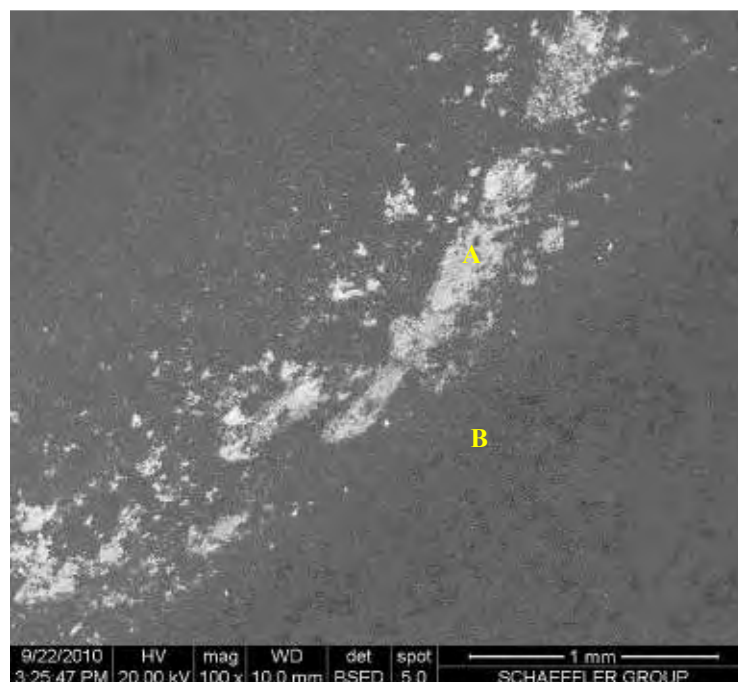


Figura 47 – Micrografia obtida por MEV com ampliação de 100x por elétrons retro-espalhados e os espectros de energia dispersiva das regiões A e B da trilha formada na amostra tratada por 900 s.

4.7.2 Verificação da resistência ao desgaste das amostras - Pino de aço AISI H13.

A partir de 450 s de tratamento as amostras apresentaram ótimo desempenho no teste de desgaste. Não foram observados perda de massa e o atrito levou ao desgaste do pino utilizado no ensaio. A elevada perda de massa do pino de AISI 304 sugeriu a realização de um teste com um pino de dureza mais elevada. Para isso foi empregado um pino de aço AISI H13, temperado e revenido com dureza de 50-52 HRC.

As amostras foram submetidas ao teste de desgaste com os parâmetros descrito na seção 3.4.4 (página 45).

Mesmo com o contato entre um pino de maior dureza, as amostras apresentaram resistência ao desgaste muito semelhante à observada anteriormente. O emprego do pino AISI H13, com dureza de 50-52 HRC, reforçou os resultados obtidos anteriormente, comprovando a resistência ao desgaste das amostras tratadas por PEO.

Nas amostras tratadas com 150 e 300 s, o revestimento, com espessura máxima de 4,0 μm , não suportou a carga aplicada. O contato do pino provocou a ruptura do revestimento semelhantemente ao teste com o pino de AISI 304.

As amostras com tempo de tratamento a partir de 450 s até 900 s, com espessura de revestimento de 5,6 a 8,0 μm , respectivamente, apresentaram elevada resistência ao desgaste, pois estas ganharam massa em vez de perder. A Figura 48 ilustra graficamente a variação de massa das amostras.

Mesmo com o emprego do pino de aço AISI H13, este também apresentou perda de massa, porém não ultrapassou um valor de 0,1 mg em cada teste. O revestimento é composto por elementos químicos de elevadas dureza e possui uma superfície rugosa em comparação com a amostra não tratada, o que novamente propiciou o desgaste do pino. Os valores da perda de massa do pino podem ser verificados na Figura 49.

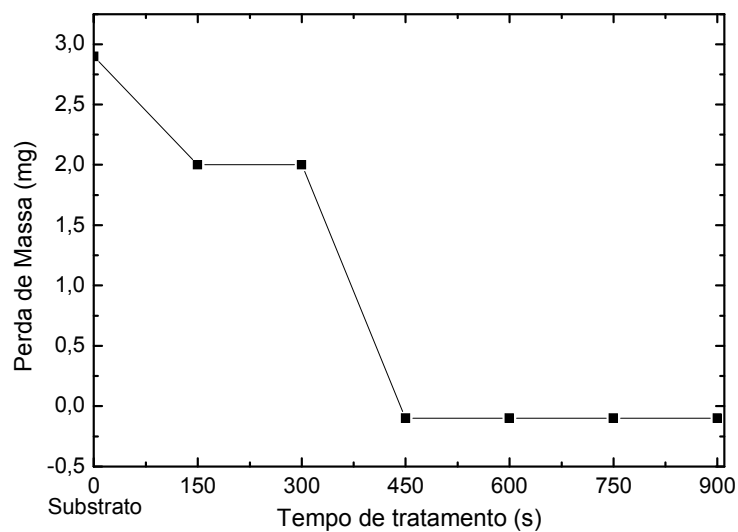


Figura 48 - Perda de massa das amostras tratada por 150 a 900 s e a amostra não tratada, obtidas no ensaio pino-sobre-disco com pino AISI H13.

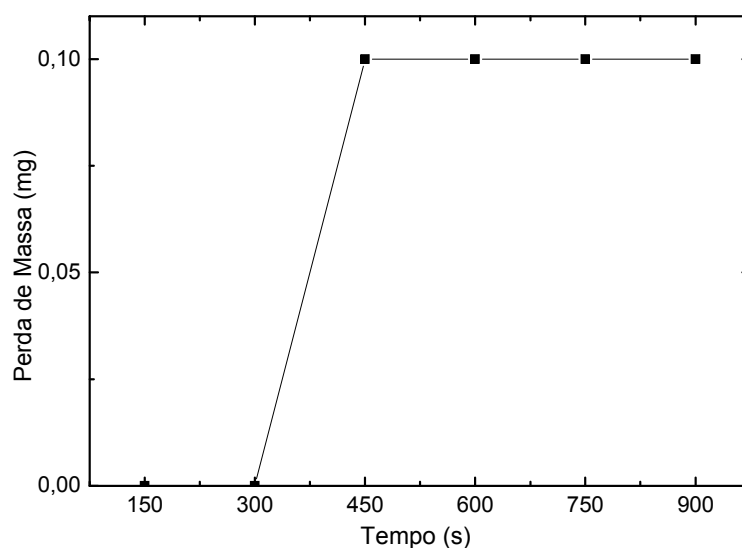


Figura 49 - Perda de massa do pino AISI H13, obtidos pelo ensaio pino-sobre-disco de amostras tratadas com diferentes tempos de exposição.

Na amostra tratada por 450 s foi obtida imagem por MEV da trilha com detector de elétrons retro-espalhados, como mostra a Figura 50 (a). Esta amostra apresentou um ganho de 0,1 mg em sua massa. Porém, nota-se na imagem que o revestimento apresentou falhas. Na imagem da Figura 50 (b), com ampliação de 1000x, o revestimento apresenta regiões com trincas e amassamentos indicando que não suportou a tensão aplicada. Porém não houve

remoção de material. Sua massa aumentou 0,1 mg com deposição de pequenas quantidades de material proveniente do pino.

Na imagem da Figura 50 (b) são notáveis alguns pontos brancos que caracterizam a presença de elementos de diferentes composições químicas. A análise por EDS desses pontos, apresentada Figura 49, indica que são elementos provenientes do desgaste do pino AISI H13, que incorporou no revestimento.

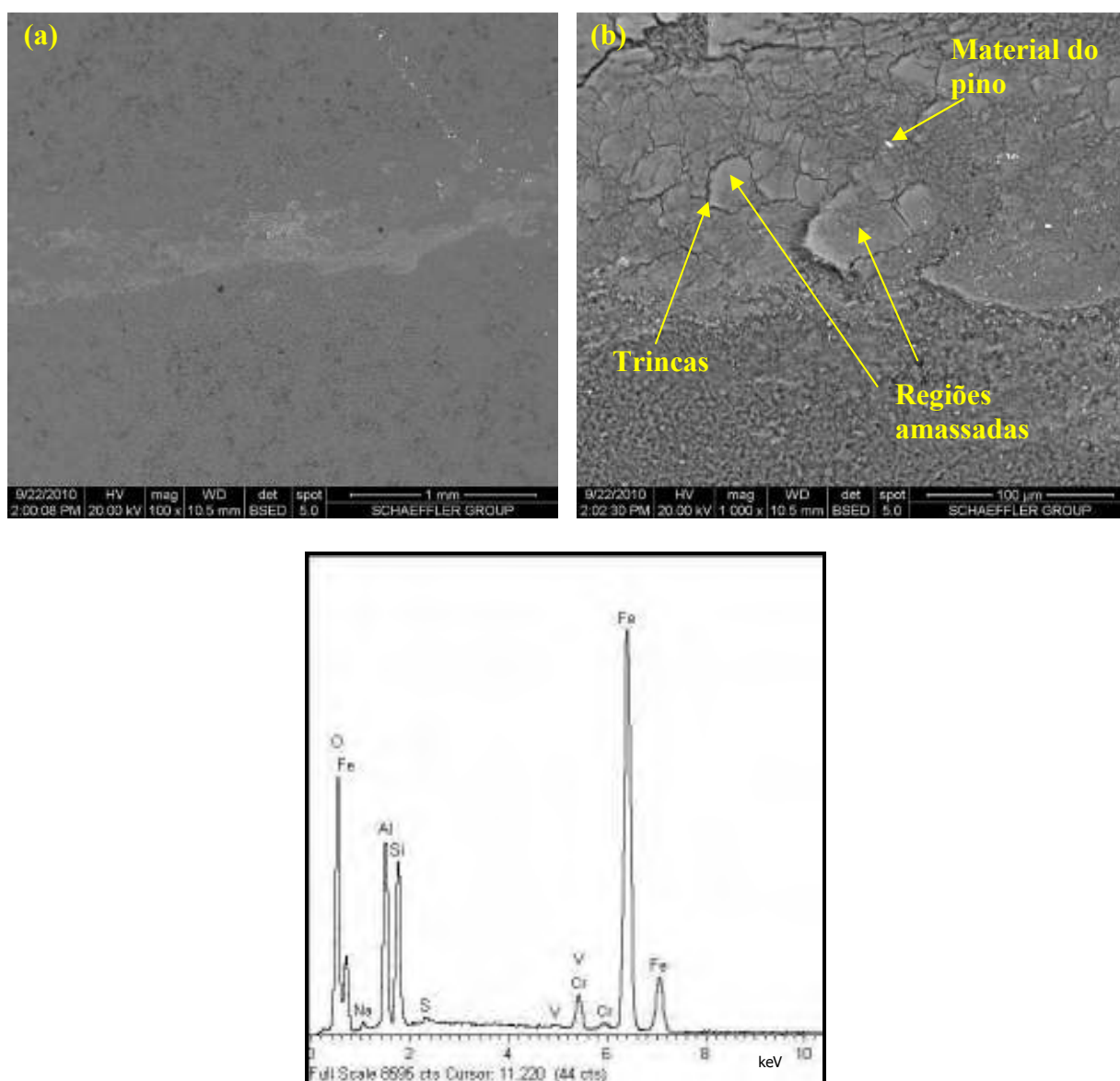


Figura 50 - Micrografias obtidas por MEV com ampliação de a) 100x e b) 1000 x através de elétrons retro-espalhados na trilha na amostras tratadas por PEO com períodos de tempo de 450 s e espectros de energia dispersiva dos pontos brancos.

A trilha da amostra tratada por 600 s pode ser visualizada na imagem da Figura 51. Com ampliação de 1000 x, nota-se na Figura 51 (b) que o revestimento apresentou regiões de amassamento, porém em menor quantidade e tamanho, se comparado com a amostra tratada por 450 s, ilustrada pela Figura 50 (b).

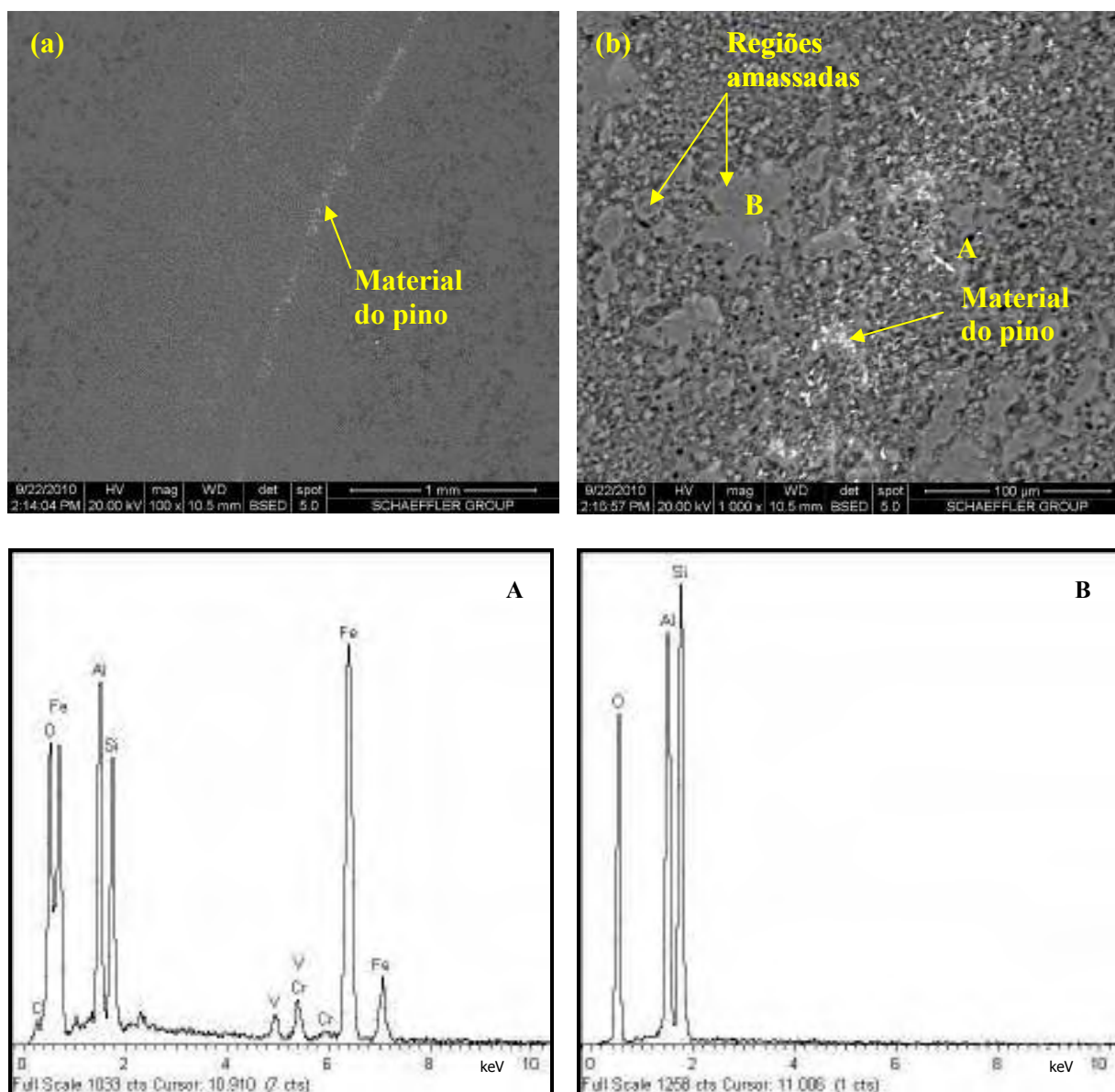


Figura 51 - Micrografias obtidas por MEV com ampliação de a) 100x e b) 1000 x através de elétrons retro-espalhados e os respectivos espectros de energia dispersiva das regiões A e B na trilha de desgaste na amostras tratadas a PEO por 600 s.

Os espectros de EDS das regiões “A” revelam que os pontos brancos são elementos provenientes do desgaste ocorrido no pino. Isto comprova que material desprendido do pino provocou o aumento da massa da amostra. O espectro na região de amassamento “B” reflete a composição original do revestimento.

Uma imagem da trilha formada na amostra tratada por 900 s está apresentada pela Figura 52 (a) e (b).

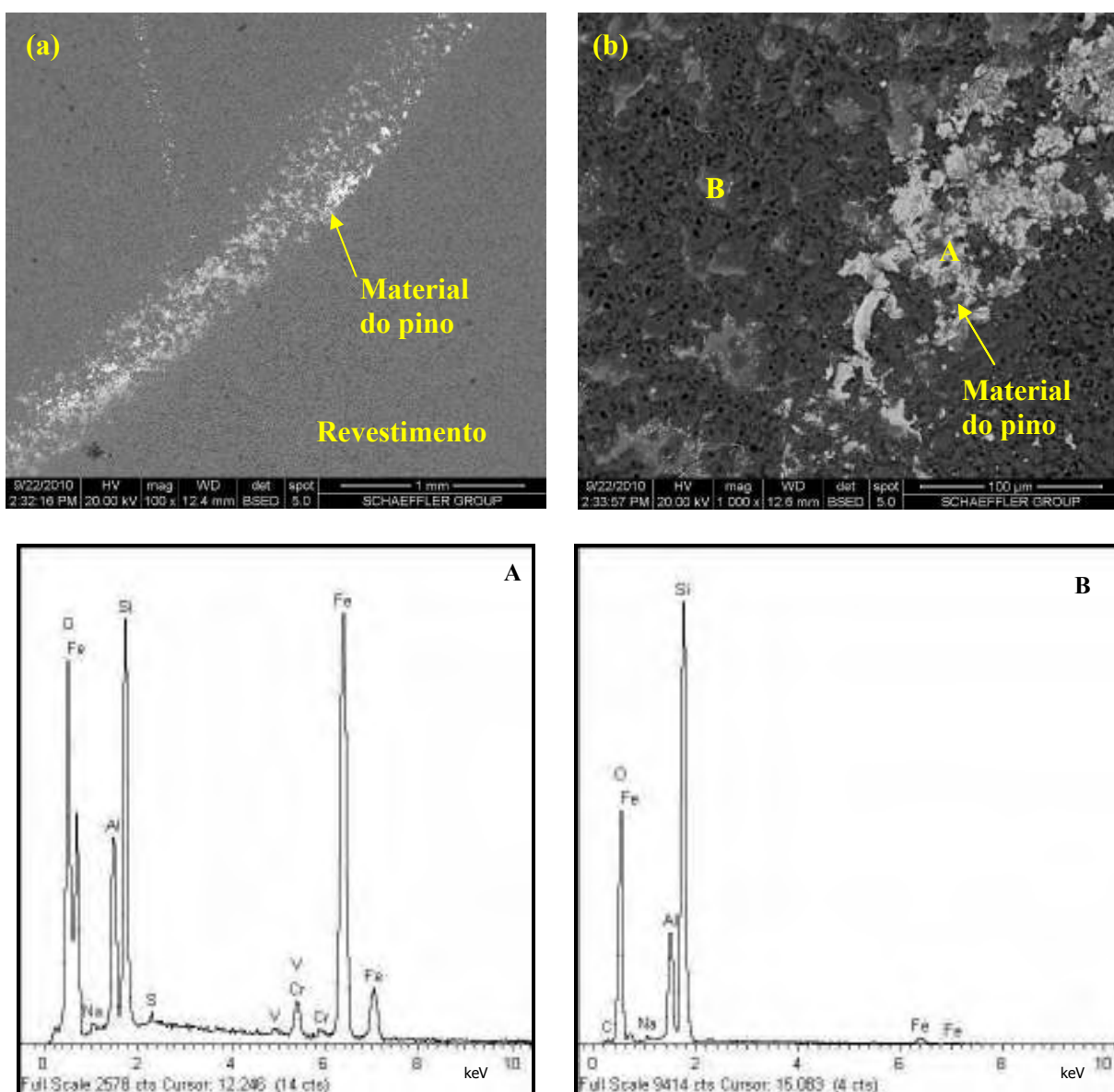


Figura 52 - Micrografias obtidas por MEV com ampliação de a) 100x e b) 1000 x através de elétrons retro-espalhados e os respectivos espectros de energia dispersiva das regiões A e B na trilha de desgaste na amostras tratadas por PEO por 900 s.

Nota-se na Figura 52 (b) que as regiões de amassamentos diminuíram consideravelmente em comparação com o observado na amostra tratada por 450 s e não foi constatado o aparecimento de trincas ou outras avarias provocadas pelo atrito do pino contra a amostra.

No espectro de EDS da região “A” nota-se a presença dos elementos proveniente da liga do pino. Também foram detectados elementos do revestimento, tais como Al, Si e O. A região que sofreu amassamento, indicada por “B”, foram encontrados elementos do revestimento e, em menor quantidade os elementos provenientes do pino, tais como ferro e o carbono.

A amostra tratada por um período de tempo de 900 s apresentou melhor desempenho ao desgaste. O revestimento não se desgastou, alguns pontos apresentaram pequenos amassamentos e, também, como está visível na Figura 52 (b), região porosa não foi danificada pelo contato do pino.

Com base nisto, optou-se por realizar o ensaio na amostra tratada por 900 s pela perda de massa versus distância percorrida. Com a mesma pressão de contato, 0,242 MPa, a massa da amostra foi medida em 200, 400 e 600 m. O gráfico da Figura 53 mostra que até 600 m de comprimento de deslização, a variação da massa foi somente de 0,1 mg. Este ensaio foi realizado em três amostras, portanto o resultado apresentado é a média dos valores medidos com seus respectivos desvios padrões.

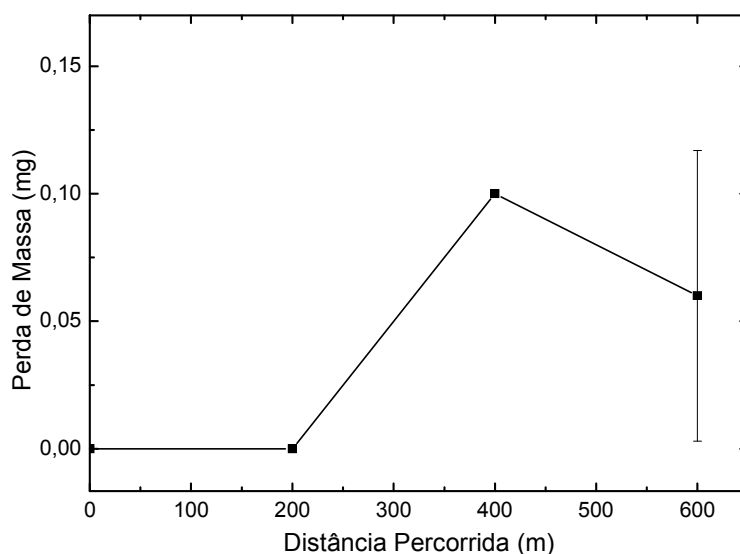


Figura 53 – Perda de massa da amostra tratada por 900 s em função da distância percorrida.

Algumas características favoreceram este fato. Estas amostras tiveram espessura de 9,0 μm , com rugosidade Ra em torno de 2,4 μm , elevando a resistência mecânica do revestimento. Os espectros de absorção no infravermelho dessas amostras mostraram bandas mais acentuadas de grupos de alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e de ligações de Si-O. A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) denotou presença significativa de Si, Al e O que provavelmente formam estruturas de óxidos. Estes elementos possuem elevadas dureza, portanto contribuiu para que a amostra suportasse o desgaste provocado pelo pino.

5 CONCLUSÃO.

Empregando a oxidação por plasma eletrolítico foi possível depositar um revestimento cerâmico sobre substratos de alumínio AA 5052.

O revestimento cresceu na amostra pelo processo de oxidação e por incorporação de elementos contidos na solução, atingindo uma espessura máxima de 9,2 μm .

Espectros de EDS indicaram a presença de Si, Al e O, o que foi confirmado pelas análises da estrutura molecular por espectroscopia de absorção no infravermelho. Reações no plasma eletrolítico produziram um revestimento com estrutura complexa.

O revestimento obtido neste estudo apresentou uma estrutura formada por nódulos compostos principalmente por óxido de silício em uma matriz de óxido de alumínio. A topografia acidentada e porosa promoveu o aumento da rugosidade superficial.

Resultados do ensaio pino-sobre-disco mostraram que as amostras tratadas por mais de 450 s apresentaram elevada resistência ao desgaste. Os revestimentos suportaram a carga de teste sem apresentar desgaste. As imagens obtidas por MEV da amostra tratada por 900 s mostraram que, nesta amostra, a carga aplicada não provocou danos à superfície do revestimento. Nesta situação os espectros de EDS revelaram a presença de elementos químicos provenientes do pino. Em comparação com a amostra sem tratamento, as amostras com revestimentos suportaram uma carga 13,44 vezes maior.

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que os substratos tratados pelo processo PEO apresentaram alta resistência ao desgaste.

TRABALHOS FUTUROS.

No decorrer da pesquisa foi notado a necessidade investigar os seguintes itens, que ficam como sugestões de futuras pesquisas:

- Realizar tratamentos com outros tipos de solução;
- Estudar o tratamento com a solução eletrolítica em temperatura próxima à temperatura ambiente;
- Investigar o tratamento em outras metais, tais como, Ti, Nb, Mg e aço;
- Investigar a adesão do revestimento ao substrato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RICKERBY, D.S., et al. 1991 apud Paulmier, T.J., Bell M., Fredericks 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.
- [2] VAN, T.B., et al. 1977; SLOVETSKII, D.I., et al 2003; BUTYAGIN, P.I., et al. 2003; YEROKHIN, A.L., et al. 2003; DEARNLEY, P.A., 1999 apud Wei-Chao Gu. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy, **Materials Science and Engineering**, v. A 447, p.158–162, 2007.
- [3] RYABKOV D.V., 2003 apud GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.8746- 8760, 2007.
- [4] KELLOGG, H.H, 1950 apud GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.8746- 8760, 2007.
- [5] GARBARZ-OLIVIER, J., et al. 1979; CALANDRA, A. J., et al. 1992; TYURIN, Y.N., et al. 2002; YEROKHIN, A.L., et al. 1999 apud GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.8746- 8760, 2007.
- [6] Aluminum Now. **Aluminum Association Inc.** v. 8, n. 3. May/June, 2006.
- [7] HICKLING, A., et al. 1971; CALANDRA, A.J., et al. 1992 apud GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering - An overview, **Surface and Coatings Technology**, v.201, p.8746- 8760, 2007.
- [8] ZANIN, A.Y., et al. 1983 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122. p.73-93, 1999.
- [9] DURADZHY, V.N., et al. 1988 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122. p.73-93, 1999.
- [10] DURADGY, V.N., et al. 1986 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122. p.73-93, 1999.
- [11] MARKOV, G.A. et al. 1983; TCHERNENKO, V.I., et al. 1991; DURADGY, V.N., 1979; LAZARENKO, B.R., et al. 1979; KUZENKOV S.Y., et al. 1997; BAKOVETS, V.V., et al. 1991 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [12] LAZARENKO, B.R., et al. 1979 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.

- [13] KUZENKOV S.Y. et al. 1997 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [14] VAN, T. B. et al. 1977; SLOVETSKII, D. I. et al. 2003; BUTYAGIN, P. I. et al. 2003; YEROKHIN, A. L. et al. 2003; DEARNLEY, P. A. et al. 1999 apud WEI-CHAO GU.; et al. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy, **Materials Science and Engineering** v.A 447, p.158–162 2007.
- [15] VOEVODIN, A. A.; et al. 1996; TIAN, J. et al. 2002; NIE, X.; et al. 2002; RAMAKRISHNA L. et al. 2003; BARIK R. et al. 2003; WEI, T. et al. 2004; YEROKHIN, A. L. et al. 2000; BUTYAGIN, P. I. et al 2003; GNEDENKOV, S. V. et al. 2000; CURRAN, J. A et al. 2005 apud CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W., Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, **Acta Materialia**, v.54, P.1985-1993, 2006.
- [16] YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [17] SLUGINOV, N. P. 1880 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [18] GÜNTERSCHULTZE, A.; Betz H. 1937 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [19] McNIELL, W. 1958 qpuud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [20] McNIELL, W. 1966 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [21] MARKOV, G. A. et al. 1976 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [22] NIKOLAEV A.V. et al. 1977 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [23] SNEZHKO, L. A. et al. 1980; SNEZHKO, L. A. et al. 1981; SNEZHKO, L. A. et al. 1983a; SNEZHKO, L. A. et al. 1983b; TCHERNENKO, V. et al.1984; SNEZHKO, L.A. 1984 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [24] SAAKIAN, L.S. et al. 1986; FYEDOROV, V.A. et al. 1989; MARKOV, G.A. et al. 1982; SNEZHKO, L.A. et al. 1982; KURZE, P. et al. DDR Patent DD-WP C25 D/236 988(5) apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [25] GRADKOVSKY, R.J. et al 1974; BROWN, S.D. et al 1971; VAN, T.B. et al 1977; XUE, W. et al. 1998 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [26] MARKOV, G. A. et al. 1983 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.

- [27] TCHERNENKO, V.I. et al.1991 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [28] KRYSMANN, W. et al. 1984 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [29] YEROKHIN, A. L. et al. Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium, **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.36. p. 2110-2120, 2003.
- [30] HICKLING A. et al.1964 apud YEROKHIN, A. L. et al. Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium, **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.36. p. 2110-2120, 2003.
- [31] BAKOVETS, V, V. et al. 1991; TREININ A. 1964 apud YEROKHIN, A. L. et al. Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium, **Journal of Physics D: Applied Physics**. v.36. p. 2110-2120, 2003.
- [32] CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, **Acta Materialia**, v.54, p.1985-1993, 2006.
- [33] MARKOV, G. A.; et al.1992 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [34] JEOL Serving Advanced Technology. Invitation to the SEM world. JEOL Ltda, Tokyo, Japan.
- [35] ASTM Committee. **Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus – G 99-5**. West Conshohocken, PA. United States. 2005.
- [36] MORRIS, V.J.; KRYBY, A.R.; GUNNING, A.P. Atomic Force Microscopy for Biologists. Norwich, UK: Imperial College Press, 2004.
- [37]. MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAH, R. W. **Course Notes on the interpretation of Infrared and Raman Spectra**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.
- [38]. PINE, S. H. et al. **Organic Chemistry**. Tokyo: Mc Graw-Hill, 1960.
- [39]. SCHEINMANN, F. **An Introduction to Spectroscopy Methods for Identifications of Organic Compounds**. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [40]. VILLAS BOAS, N.; DOCA, R. H.; BISCUOLA, G. J. **Tópicos de Física - Vol. 3 - Eletricidade**. 17ª ed. Rio de Janeiro: Saraiva, 2007.
- [41] The Institute for Electronics and Measurement Technology Helmut Fischer. Disponível em www.helmut-fischer.com/globalfiles/DE_FMP10-40_EN.pdf. Acesso em 9/12/2010.
- [42] VOEVODIN, A.A. et al. 1996 apud YEROKHIN, A.L. et al. Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, **Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.
- [43] XUE W. et al. 2000; SUNDARARAJAN, G. et al. 2003 apud Wei-Chao Gu et al. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy, **Materials Science and Engineering**, v.A 447, p.158–162, 2007.

- [44] MOON, S.; JEONG, Y. Generation mechanism of micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v.51, P.1506-15012, 2009.
- [45] WEI-CHAO, G.; et al. Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy. **Materials Science and Engineering**, v.A 447, p.158–162, 2007.
- [46] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Guia técnico do alumínio – Laminação**. 2º ed. 2004.
- [47] MILEKHIN, A. et al. Infrared study of Si surfaces and bonded Si wafers, **Semicond. Sci. Technol.** v.14, p.70–73, 1999.
- [48] KRAPF, D. Infrared photo-induced absorption spectroscopy of porous silicon, **Phys. Stat. Sol.** v.(a) 197, nº 2, p.566– 571, 2003.
- [49] TARTE, P. 1967 apud SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina, **Materials Letters**, v.22, p.109-113, 1995.
- [50] SANIGER J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. **Materials Letters**, v.22, p.109-113, 1995.

APÊNDICE

Imagens das amostras tratadas por PEO em diferentes períodos de tempo:

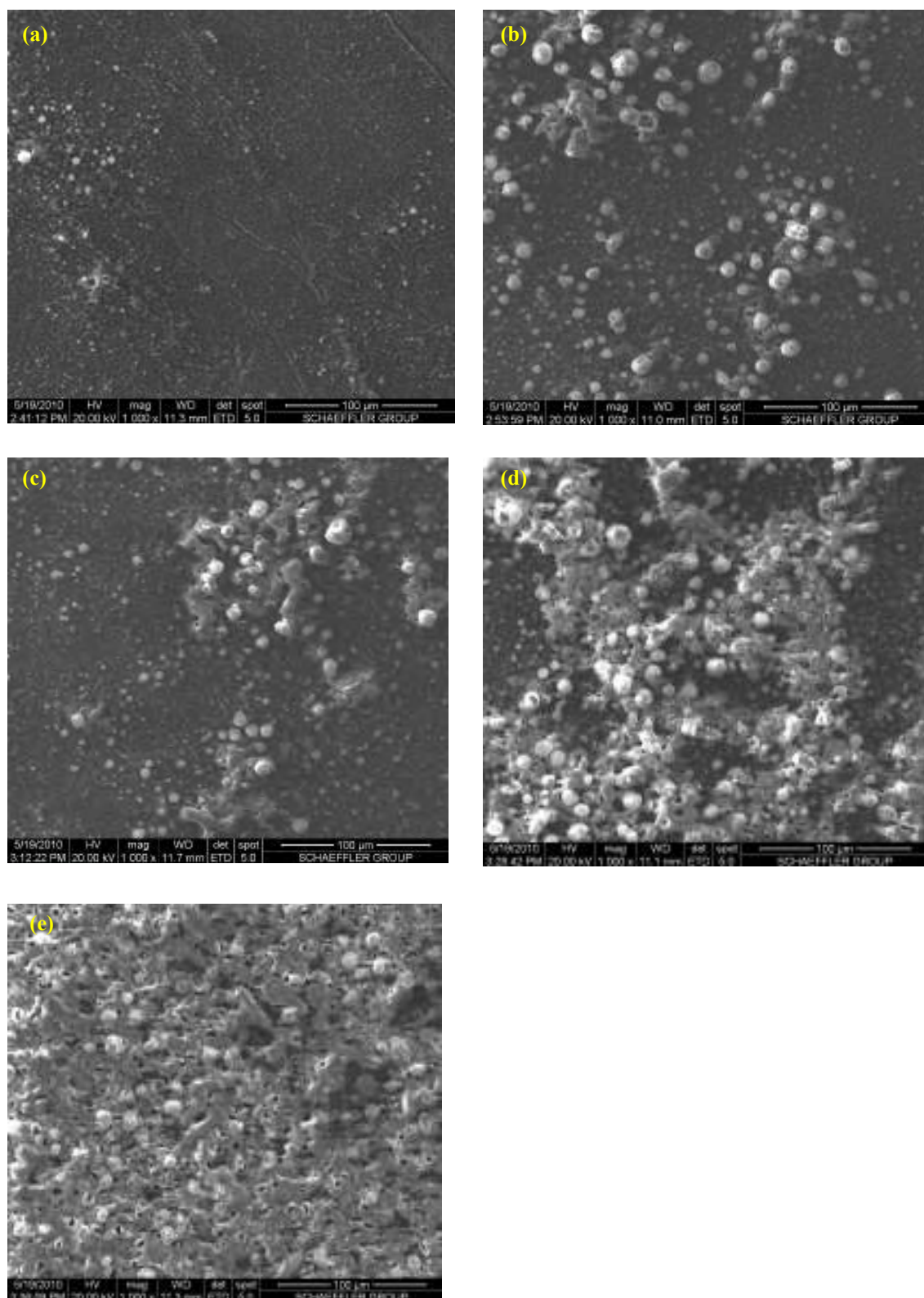


Figura (Apêndice) - Imagens obtidas por MEV, com ampliação de 1000x das amostras tratadas a plasma eletrolítico por (a) 150 s, (b) 300 s, (c) 450 s, (d) 750 s e (e) 900 s.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

ANTONIO, C. A.; CRUZ, N. C.; OLIVEIRA, C. R.; RANGEL, E. C.; RANGEL, R. C. C.; BENETELLO, T. **Coating Produced by Plasma Electrolytic On Aluminum Alloy**, 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Filmes Finos; 2010.

ANTONIO, C. A.; CRUZ, N. C.; OLIVEIRA, C. R.; RANGEL, E. C.; RANGEL, R. C. C.; BENETELLO, T. **Modification of The Corrosion Resistance of 2024 Alloy Treated by Plasma Electrolysis**, 1º Workshop em Ciência e Tecnologia de Filmes Finos; 2010.

OLIVEIRA, C. R.; ANTONIO, C. A.; CRUZ, N. C.; RANGEL, R.C.C.; RANGEL, E. C.; CONSTANTINO, C. J. L.; AGOSTINI, D. L. S..Thin films deposited from hexametildisiloxane and oxygen plasmas for corrosion protection. **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia. 2008.