

CONTROLE DA MORFOLOGIA DE FILMES FINOS EM SUPERFÍCIE DE ALUMÍNIO POR OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

H. F. M. DA SILVA¹, D.S. PAIVA², T.D. TOSCANO³, F.L.G. MENEZES², C. ALVES JR.², F.A. COSTA¹.

hugofernandes20@hotmail.com

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica;

²Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Exatas e Naturais;

³Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas.

RESUMO

Coletores solares de elevado desempenho são aqueles em que as suas superfícies apresentam elevada seletividade, absorvendo praticamente toda radiação solar incidente e não a reemitindo termicamente ao ambiente externo. Superfícies com porosidade controlada pode ser uma solução para essa necessidade. Neste trabalho, uma técnica de tratamento a plasma, denominada Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) foi testada para produzir superfícies porosas, de maneira controlada, em alumínio. O controle da porosidade se fez através da intensidade, frequência e ciclo de trabalho dos pulsos de tensão aplicados. O alumínio foi colocado em banho de eletrólito de 1g/l de Na₂SiO₃. Aplicou-se uma tensão média de 500 V e corrente de 0,5A. Utilizou-se três ciclos de trabalho: 33,33%, 50% e 66,67%. Verificou-se que a porosidade varia com o ciclo de trabalho, onde a menor porosidade superficial ocorre no maior ciclo de trabalho.

Palavras chaves: Oxidação por plasma eletrolítico, ciclo de trabalho, filmes finos, porosidade.

1. INTRODUÇÃO

Problemas ambientais e crises energéticas têm ocorrido em todo mundo, exigindo a exploração de novas fontes de energia. Sabemos que a energia solar é considerada uma fonte de energia promissora, pois é renovável e virtualmente inesgotável. Uma forma de utilizar essa fonte de energia se dá através da conversão da radiação solar em térmica ^(1,2).

Atualmente isto é possível através da utilização de coletores solares. Nesse tipo de equipamento, a radiação solar incide sobre a superfície dos coletores onde ocorre a absorção da radiação pela sua superfície. Em paralelo ocorre a transferência dessa radiação na forma de calor para um fluido. Por isso, faz-se necessário que os coletores possuam boa absorbância do espectro solar e baixa emissividade no infravermelho, para garantir que essa conversão de energia seja mais eficiente na superfície ⁽¹⁾.

Levando em consideração que a absorção da radiação é um fenômeno que ocorre nas superfícies dos materiais, muitas técnicas e tipos de superfícies estão sendo estudadas para a produção desses coletores. Esse tipo de superfície desejada é conhecido como “superfície seletiva”. Vários processos são utilizados objetivando essa melhoria. Dentre os processos destacam-se a eletrodeposição, deposição por laser, pulverização por plasma catódico (Sputtering) e métodos por via úmida. Porém, muitos desses métodos consistem em processos caros que envolvem altas temperaturas e vácuo. Em outros casos, são considerados ineficientes, como na submersão do substrato em tinta para formação de filmes por via úmida. Além disso, também podem agredir o meio ambiente, como na conversão química ⁽³⁾.

A oxidação por plasma eletrolítico (plasma electrolytic oxidation – PEO) é uma tecnologia que vem sendo utilizada na produção de óxidos em metais leves como Al, Mg, Ti e etc. ^(4,6). O processo se baseia na combinação dos efeitos da eletrólise convencional e de plasmas atmosféricos gerados em torno da amostra imersa em uma solução aquosa. Nesse processo, o substrato que será tratado é submerso em uma solução eletrolítica alcalina, como eletrodo de potencial anódico. Após isso, uma tensão é aplicada e então o processo inicia. O ânodo é coberto pelo seu próprio óxido através do processo de oxidação convencional. Em seguida, essa camada se comporta como uma barreira dielétrica, dificultando a passagem dos elétrons no

sistema e aumentando a tensão. Quando a tensão se torna mais elevada, ocorre a ruptura da rigidez dielétrica nessa camada. Com isso, nessa região são obtidas temperaturas extremamente altas na ordem de 2×10^4 °C e pressão 2×10^2 Mpa. Isso ocorre, onde surgem numerosas micro descargas de vida curta, fazendo com que aconteça diversos fenômenos. Como, difusão de material e aquecimento. Esse aquecimento é gerado pela fundição pontual do substrato e pela depleção de material fundido. Esse material fundido é lançado para fora do substrato através dos canais onde ocorrem as descargas. Esse metal aquecido é rapidamente resfriado pelo eletrólito, fazendo com que reaja efetivamente com o eletrólito ^(4,7). As superfícies formadas por essa técnica podem ser controladas variando tanto a composição do eletrólito, como os parâmetros elétricos utilizados na fonte ⁽⁷⁾.

No presente trabalho foi utilizada a técnica de oxidação por plasma eletrolítico, utilizando uma fonte de tensão pulsada, a fim de criar diferentes superfícies porosas em substrato de alumínio. Com isso objetiva-se observar as diferenças nas superfícies porosas obtidas quando o ciclo de trabalho foi modificado, definido como a porcentagem do tempo que a fonte fica ligada. Estuda-se a influência do ciclo de trabalho no número, tamanho e distribuição de poros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo das amostras e eletrólito

Discos com 3 mm de diâmetro e 29,5 mm de espessura foram produzidos de um tarugo de alumínio com esse mesmo diâmetro. Em seguida o substrato passou pelo o processo metalográfico convencional até o polimento com pano de algodão e alumina em suspensão 0,05 μ . Em seguida as amostras foram mergulhadas em uma solução de detergente enzimático e expostas a vibrações ultrassônicas por 660 segundos, para desengorduramento e limpeza. Em seguida foi enxaguada com água destilada e álcool 70%. Após o término deste processo, as amostras foram secadas utilizando um soprador térmico. Em paralelo, a solução eletrolítica foi preparada utilizando silicato de sódio (Na_2SiO_3), com uma concentração de 1g/L. Para cada tratamento foi utilizado 500 ml de solução. A solução eletrolítica foi trocada a cada novo ensaio para que as condições de igualdade fossem garantidas.

2.2 Oxidação por plasma eletrolítico

Cada tratamento teve a duração de 900s, nas mesmas condições de tensão e corrente, 500V e 0,5 A, respectivamente. Dividindo esse valor de corrente pela área da superfície exposta, tem-se que uma densidade de corrente de $0,17\text{A}/\text{cm}^2$. Foram utilizadas três ciclos de trabalho diferentes, mantendo as demais variáveis do processo fixas. Na figura 1a são apresentados os valores dos ciclos de trabalho e a relação T_{on} e T_{off} para o respectivo ciclo. As amostras foram representadas pela notação $T_{\text{on/off}}$. O substrato de interesse do estudo foi fixado no anodo, onde ocorrem os fenômenos do plasma e posterior formação da camada de óxido na superfície da amostra. O aparato experimental utilizado para a realização dos tratamentos consiste, principalmente, em uma fonte de alta tensão pulsada (Plasma – LIITS) (tensão máxima de 700 V e potência de 5 Kw) ligada a uma célula eletrolítica(Figura 1).

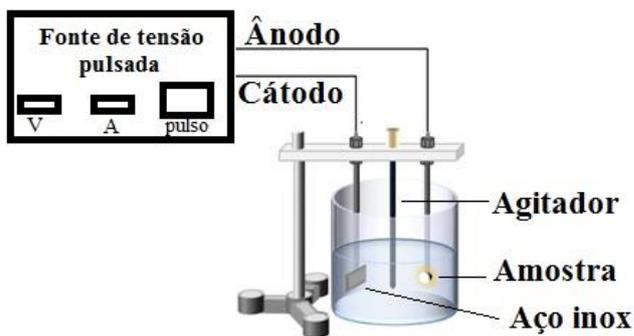


Figura 1 - Modelo esquemático do modelo esquemático do aparato experimental utilizado.

2.3 Caracterização das superfícies tratadas

Após o tratamento, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, modelo VEGA3 TESCAN. Em seguida, as imagens foram processadas e analisadas utilizando o aplicativo ImageJ. Inicialmente, foi determinada uma área de $2500\ \mu\text{m}^2$ de cada imagem. Em seguida, para quantificar a porosidade foi utilizado o seguinte algoritmo: *filtro Sigma Filter Plus* e *threshold* (limiarização). Esses processos consistem na segmentação da imagem, que se baseia na diferença dos níveis de cinza que compõe diferentes objetos de uma imagem. Foi analisada 1 imagem de cada amostra com e o tratamento dos dados foi feito conforme proposto em ⁽⁸⁾. A fim de determinar o volume de poros interligados de

cada superfície e estimar o tamanho dos poros, gotejou-se cada superfície com água destilada e avaliou-se o tempo para a gota ser absorvida. Sabendo o volume da calota semiesférica produzida pela gota, foi possível estimar o volume absorvido pela superfície aplicando a diferença da equação (A) em dois instantes consecutivos.

$$\frac{1}{6} \pi h(3a^2 + h^2) \quad (A)$$

Onde a é o raio da calota e h a altura.

Foram realizadas 3 medidas e monitoramento da gota para cada amostra. As gotas tinham volume conhecido e igual a 7,5 μl . Conhecendo-se o raio e altura da calota da gota séssil para diferentes instantes, determinou-se a taxa de absorção e o volume total absorvido pela amostra. Esse último foi determinado somente 25 segundos da acomodação completa da gota (Figura 2)

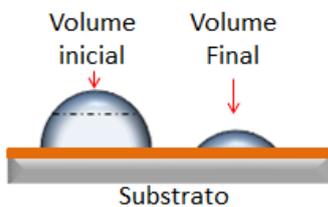


Figura 2 - Modelo esquemático da variação de volume pela ação da absorção de parte do volume da calota semiesférica produzida pela gota.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente as amostras foram analisadas por MEV. Foram obtidas imagens com aumento de 2000x, nas três amostras, $T_{50,100}$, $T_{100,100}$ e $T_{100,50}$, respectivamente (Figura 3). Após isso, a fim de analisar a porosidade foram geradas imagens limiarizadas que ampliam o contraste para os poros. As diferenças apresentadas na morfologia das amostras foram atribuídas à variação do ciclo de trabalho.

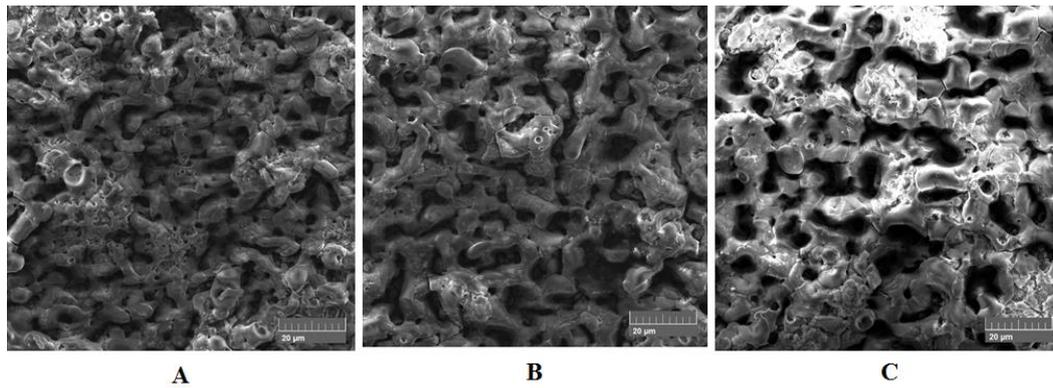


Figura 1 - Imagens do MEV (canto superior esquerdo) e respectivas limiarizações em destaque com aumento de 2000x, para as amostras (A) T_{50,100}; (B) T_{100,100} e (C) T_{100,50}

A partir das imagens obtidas por MEV e analisadas pelo ImagJ, foram determinados o tamanho médio e número de poros para uma área de 2500 µm² (Tabela 1). Pode-se observar que com o aumento do ciclo de trabalho ocorre menor nucleação de poros, porém o tamanho dos poros tende a aumentar. Isso indica que aumentando o ciclo de trabalho obtém-se um menor número de descargas, que possuem maior intensidade. Em contra partida, em um menor ciclo de trabalho obtém-se um maior número de descargas de menor intensidade. Pois o menor ciclo de trabalho apresentou poros menores em maior quantidade ⁽⁷⁾.

Tabela 1 - Distribuição acumulada percentual de tamanho de poros.

Amostra	Ciclo de trabalho	Tamanho médio do poro	N° de poros
T_{50, 100}	33,33%	2,56	317
T_{100, 100}	50%	5,03	134
T_{100, 50}	66,67%	10,63	57

Além do resultado do tamanho médio e do número de poros, foi possível obter as curvas de distribuição percentual de tamanho de poros (Figura 4). Em seguida, esse resultado pode ser confrontado com o resultado de absorção de gotas pela medida do volume da calota esférica, a fim de avaliar a sua porosidade. No gráfico de distribuição percentual de tamanho de poros observar-se que para ciclos de trabalho menores, T_{50, 100} e T_{100, 100} demonstraram um maior número de poros e uma tendência a ter poros com menor área. Já a amostra T_{100, 50} demonstra menor número de poros e uma tendência a ter poros com maior área. Com isso, as

amostras com numero maior de poros, por ter uma superfície específica livre maior acabam absorvendo mais as gotas em sua superfície.

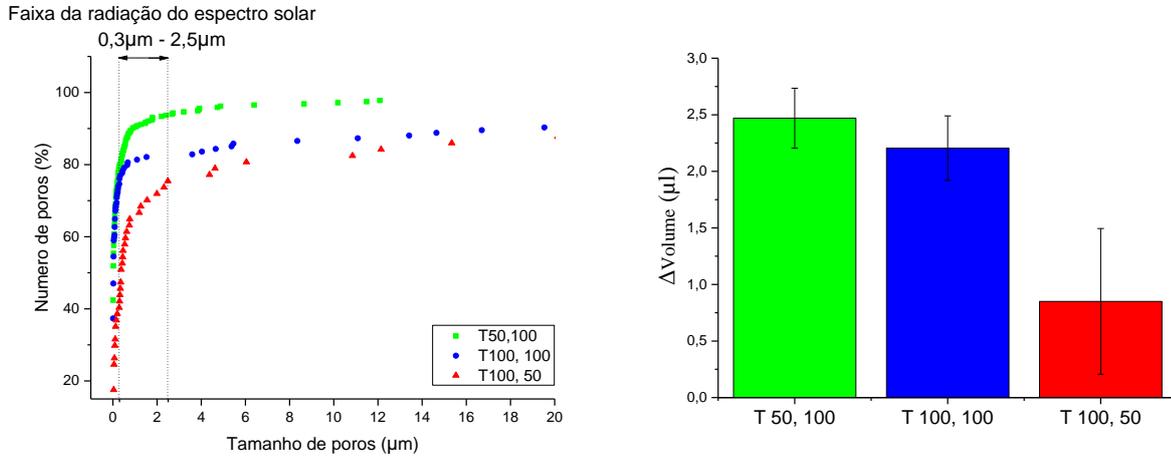


Figura 4. Distribuição acumulada percentual de tamanho de poros (a). Medida da absorção de gota, pelo método do volume da calota esférica.

Outro resultado observado, é que segundo a distribuição acumulada percentual de porosidade, uma parte da porcentagem dos poros de cada amostras está dentro da faixa da radiação da luz solar. Essa faixa de radiação consiste na faixa de comprimentos de onda que vão de 0,3µm a 2,5µm. Onde, a radiação solar é formada por parte da região ultravioleta, passando por toda a faixa da radiação visível e indo até o início da região de infravermelho, chamada de infravermelho próximo que está entre 0,78 à 1,5⁽⁹⁾. As amostras apresentaram os seguintes resultados para essa faixa de porosidade desejada, T_{50, 100} (14,55%), T_{100, 100} (5,97%) e T_{100, 50} (35,09%) da sua porcentagem total, respectivamente. Logo, apesar de T_{50, 100} e T_{100, 100} terem poros em maior quantidade, podem não ser eficiente. Pois, possuem um numero de poros menores nessa faixa, e com isso possibilitariam menos a ocorrência do efeito de armadilha ótica. Nesse caso a melhor dentre as 3 seria a T_{100, 50}, pois tem um maior numero de poros desejados, a pesar de possuir menos poros em sua superfície.

4. CONCLUSÕES

Segundo a distribuição acumulada de poros e MEV, as amostras T_{50, 100} e T_{100, 100} apresentaram maior nucleação de poros, de menor tamanho. Contudo, a T_{100, 50} apresentou poros maiores em menor numero. Quanto ao controle da porosidade, Pode-se observar que com o aumento do ciclo de trabalho ocorre menor nucleação de poros, porem o tamanho dos poros tende a aumentar. Isso indica que aumentando o ciclo de trabalho obtém-se um menor numero de descargas, que possuem maior intensidade. Em contra partida, em um menor ciclo de trabalho obtém-se um maior numero de descargas de menor intensidade. Pois o menor ciclo de trabalho apresentou porros menores em maior quantidade.

3. AGRADECIMENTOS

Agradecemos as agências de fomento CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro. E ao Laboratorio de Processamento de Materiais por Plasma (LABPLASMA – UFERSA) pelas analises e processos realizados.

4. REFERÊNCIAS

1. Gelin, K.; Boström, T.; Wäckelgård, E., Thermal emittance of sputter deposited infrared reflectors in spectrally selective tandem solar absorbers. **2004**, *77* (1), 115–119. DOI: 10.1016/j.solener.2004.02.009.
2. Sathiaraj, T. S.; Thangaraj, R.; Agnihotri, O. P., High absorptance and low emittance AR-coated Ni-Al₂O₃ solar absorbers - IOPscience. **1990**. DOI: doi:10.1088/0022-3727/23/2/019.
3. Granqvist, C. G., Preparation of thin films and nanostructured coatings for clean tech applications: A primer. **2012**, *99*, 166–175. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.11.048.
4. Yerokhin, A., L.; Nieb, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; Doweyc, S. J., Plasma electrolysis for surface engineering. **1999**, *122* (Issues 2–3), 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
5. Dehnavi, V. Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation. Western University, 2014.
6. Mécuson, F.; Czerwicz, T.; Belmonte, T.; Dujardin, L.; Viola, A.; Henrion, G., Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation. **2005**, *200* (Issues 1–4), 804–808. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.076.
7. Dehnavi, V.; Luan, B. L.; Shoesmith, D. W.; Liub, X. Y.; Rohania, S., Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. **2013**, *226*, 100–107. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.041.

8. Marcomini, R. F.; Souza, D. M. P. F., Microstructural characterization of ceramic materials using the image digital processing software Image J. *Cerâmica* **2011**, 57 (341), 100-105. DOI: 10.1590/S0366-69132011000100013.
9. ASTM, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. In *G173*, United States, 2012; pp 19428-2959.