

AVALIAÇÃO DA POROSIDADE DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO INFLUENCIADA PELA VARIAÇÃO DA TENSÃO E DA INTENSIDADE DA CORRENTE APLICADOS DURANTE O PROCESSO DE OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO

M. M. Tavares¹; H. F. M. Silva²; J. O. Vitoriano¹; J. A. P. da Costa³; C. Alves Jr¹.

matheusdemedeiros90@gmail.com

Universidade Federal Rural do Semi-Árido¹

Universidade Federal do Rio Grande do Norte²

Universidade Estadual do Rio Grande do Norte³

RESUMO

Porosidades em superfícies de alumínio foram controladas através da oxidação eletrolítica por plasma pulsado. Para isso utilizou-se uma fonte de tensão pulsada variável até 1500 V e 2 A. As amostras foram polarizadas anodicamente e colocadas num eletrólito de silicato de sódio. Um pulso de tensão com largura de 70 μ s e altura dependente da corrente aplicada. Foram fixados o pulso e concentração do eletrólito e variados o tempo de oxidação e intensidade de corrente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Verificou-se que é possível controlar o tamanho e distribuição de poros variando a corrente e tempo de oxidação. De um modo geral essas variáveis são proporcionais, com exceção apenas para a menor corrente e maior tempo de oxidação, onde obteve-se menor tamanho de poros e maior porosidade. Discute-se esses resultados à luz da dinâmica de oxidação e sítios de nucleação.

Palavras-chave: porosidade, tamanho de poro, intensidade de corrente, tempo de oxidação, oxidação por plasma eletrolítico.

INTRODUÇÃO

Coletores solares são dispositivos utilizados em sistemas de aquecimento residenciais, industriais e hospitalares. Esses aparelhos trabalham convertendo a radiação solar pela transferência do fluxo de energia, advindo da radiação incidente, para um fluido que circula em seu interior. Os principais materiais utilizados nos coletores solares convencionais são alumínio e o cobre, por serem metais com boa condutividade térmica, leves e de baixo custo. No entanto, um dos grandes problemas apresentados por esses dispositivos é que esses materiais apresentam altas perdas térmicas, não conseguindo reter o calor convertido por muito tempo^(1,2).

A realização de um tratamento superficial onde é possível o revestimento desses materiais com uma superfície cerâmica porosa, surge como uma solução promissora para esse problema. Os poros atuam como armadilhas para a luz que, quando incidida em suas paredes internas, é absorvida e refletida inúmeras vezes, aumentando a absorbância do material⁽³⁾.

O tratamento superficial em metais, através da técnica de oxidação por plasma eletrolítico (PEO), permite a formação de revestimentos cerâmicos pela oxidação de sua superfície⁽⁴⁾. Essa técnica confere aos materiais uma maior resistência a corrosão, dureza superficial e proteção térmica, além de possibilitar o controle da porosidade e tamanho de poros⁽⁵⁻⁷⁾, pela manipulação dos parâmetros de corrente e tempo de tratamento⁽¹⁶⁾. A técnica consiste na imersão do substrato metálico em uma solução eletrolítica, seguido da aplicação de uma descarga elétrica, controlada por uma fonte de corrente, pulsada ou contínua. As descargas possibilitam o crescimento de camadas (ou filmes) de óxido com espessura micrométrica^(8,9).

Diversos estudos afirmam que o tamanho do pulso, a intensidade da corrente, a tensão aplicada e tempo de tratamento, são os parâmetros que influenciam diretamente as características morfológicas dos materiais tratados por PEO. Portanto, a variação desses parâmetros são determinantes para o controle do tamanho de poro e da porosidade das superfícies oxidas^(10-15,16). Esse trabalho tem como objetivo a avaliação das características morfológicas, principalmente no que se refere à porosidade, de superfícies de alumínio tratadas por plasma eletrolítico com diferentes intensidades de corrente e tensão, observando-se também, o efeito do tempo de tratamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras

Para a confecção das amostras, foi utilizado um tarugo de alumínio comercial puro (99,9%), com 3cm de diâmetro, que foi cortado em discos de até 5mm de espessura. Então, foi conectado um fio de cobre de 3mm em cada amostra, e realizado um embutimento em resina epóxi. A superfície de alumínio exposta foi lixada em diferentes granulometrias (200, 400, 600, 1200 e 1500 μm) a fim de se eliminar possíveis imperfeições superficiais. O tratamento metalográfico foi finalizado com um polimento utilizando alumina em suspensão, para proporcionar uma aparência espelhada à superfície. As amostras foram imersas em uma solução de detergente e colocadas em uma cuba ultrassônica, durante 10 minutos, para a limpeza e remoção de partículas residuais do tratamento metalográfico que pudessem estar presentes na superfície. Para finalizar, foi realizada uma secagem utilizando um soprador térmico.

Tratamento por PEO

Uma solução eletrolítica com concentração de 1g de Na_2SiO_3 para 1 litro de água destilada foi preparada. A solução foi colocada em um Becker de 500ml para ser utilizada como eletrólito. Com o auxílio do fio de cobre embutido, a amostra foi conectada ao ânodo (saída positiva da fonte) e para o cátodo (saída negativa da fonte), foi utilizada uma placa de aço inoxidável. Foi utilizada uma fonte pulsada modelo Plasma-LIITS Pulsa 6. A Figura 1 mostra uma representação esquemática simples do aparato experimental utilizado.

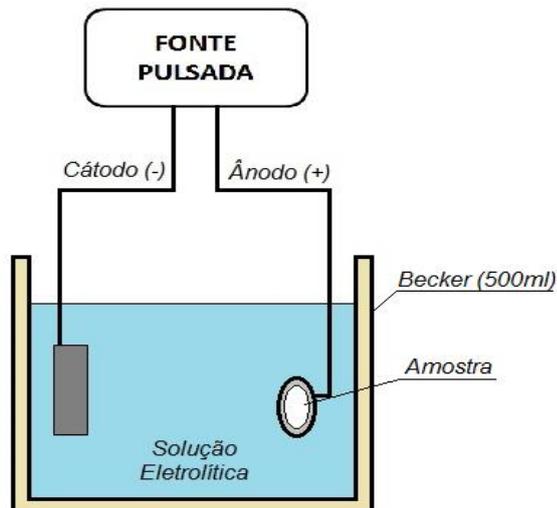


Figura 1. Representação esquemática do aparato experimental utilizado para o tratamento das amostras por PEO.

Ao todo foram tratadas 9 amostras, adotando-se três intensidades de corrente distintas (0,8, 1,0 e 1,2 Ampére), sendo mantidas fixas durante todo o processo, com valores de pulso $T_{on} = 70\mu s$ e $T_{off} = 30\mu s$. Para cada valor de corrente foram realizados três tratamentos com períodos de duração de 2, 4 e 6 minutos, respectivamente. A tensão não foi uma variável controlada durante o tratamento, sendo função da intensidade de corrente e tendo os seus valores de variação registrados a cada 20 segundos para o estudo de sua influência nas características morfológicas do material. A Tabela 1 apresenta a numeração das amostras para cada configuração de tratamento.

Tabela 1. Numeração das amostras para cada configuração de tratamento.

Intensidade de corrente (A)	2 Minutos	4 Minutos	6 Minutos
0.8	08T2	08T4	08T6
1.0	10T2	10T4	10T6
1.2	12T2	12T4	12T6

Caracterização das superfícies

As superfícies tratadas foram caracterizadas através de um Difratorômetro XRD 6000 da Shimadzu, adotando-se um raio de escaneamento na faixa 10° a 110° com

uma velocidade de 2.0 graus/min. Para a verificação da morfologia e seções das amostras tratadas por PEO, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo VEGA3 TESCAN.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 é apresentada a variação da tensão em função do tempo de oxidação para os três valores de corrente utilizados. Percebe-se que inicialmente a tensão aumenta abruptamente. Nesse estágio, uma fina película de óxido é formada na superfície do alumínio, ocorrendo uma anodização convencional e presença de gás, causado pelo processo de eletrólise. A tensão atinge seu valor crítico e ocorre o colapso dielétrico em locais fracos através da película. Em seguida, há a formação de micro-descargas (ou micro-arcos), características do processo de PEO, na superfície da amostra. Esses micro-arcos de plasma promovem a oxidação da superfície e o crescimento do filme cerâmico de alumina durante o tratamento. A partir desse momento, a tensão aumenta lentamente, ao passo em que há uma redução da taxa de crescimento do filme. Isso acontece em resposta à camada de revestimento óxido já presente na superfície da amostra. Após um curto período de tempo, a tensão volta a apresentar um leve aumento⁽¹⁶⁾. Essa nova elevação da tensão só pôde ser observada na amostra tratada com intensidade de corrente de 1,2 Ampére. Isso se deve às características isolantes do filme cerâmico de alumina, que eleva a resistência à passagem de corrente elétrica na superfície do material. Dessa forma, o sistema é obrigado a aumentar a tensão para manter a corrente constante durante todo o tratamento. Isso pode indicar que o aumento da intensidade de corrente foi mais favorável ao crescimento da camada de óxido de alumínio na superfície do metal.

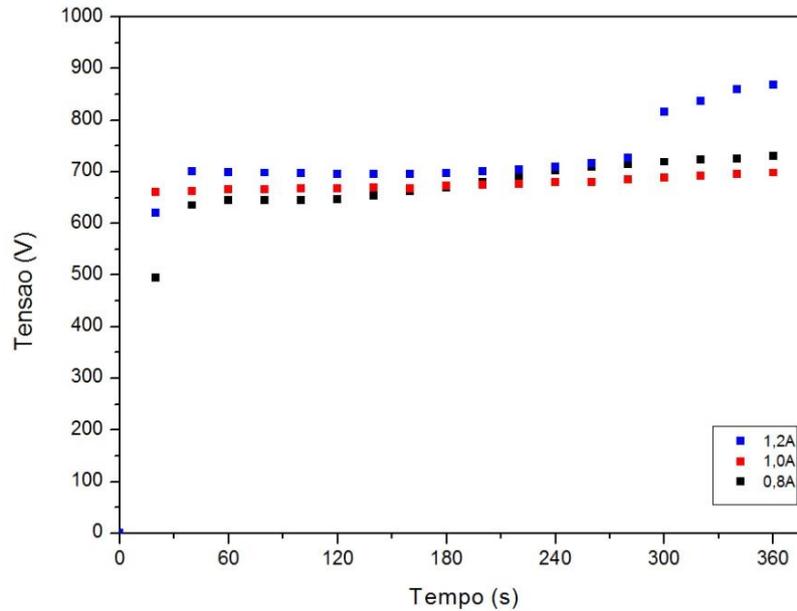


Figura 2. Variação da tensão aplicada em função do tempo para diferentes intensidades de corrente aplicadas ao processo de PEO.

Para a identificação das fases presentes na superfície do alumínio tratado por plasma eletrolítico, utilizou-se análise por difração de raios-X⁽¹²⁾. A análise por DRX, representada na Figura 3, revelou que a principal fase que compõe a superfície das amostras é a $g\text{-Al}_2\text{O}_3$, que consiste em uma fase metaestável da alumina, formada por camadas cúbicas de ânions de oxigênio com cátions nos sítios tetraedrais e octaedrais. Apesar de aplicadas diferentes condições de processamento, não foram identificadas grandes variações nas composições.

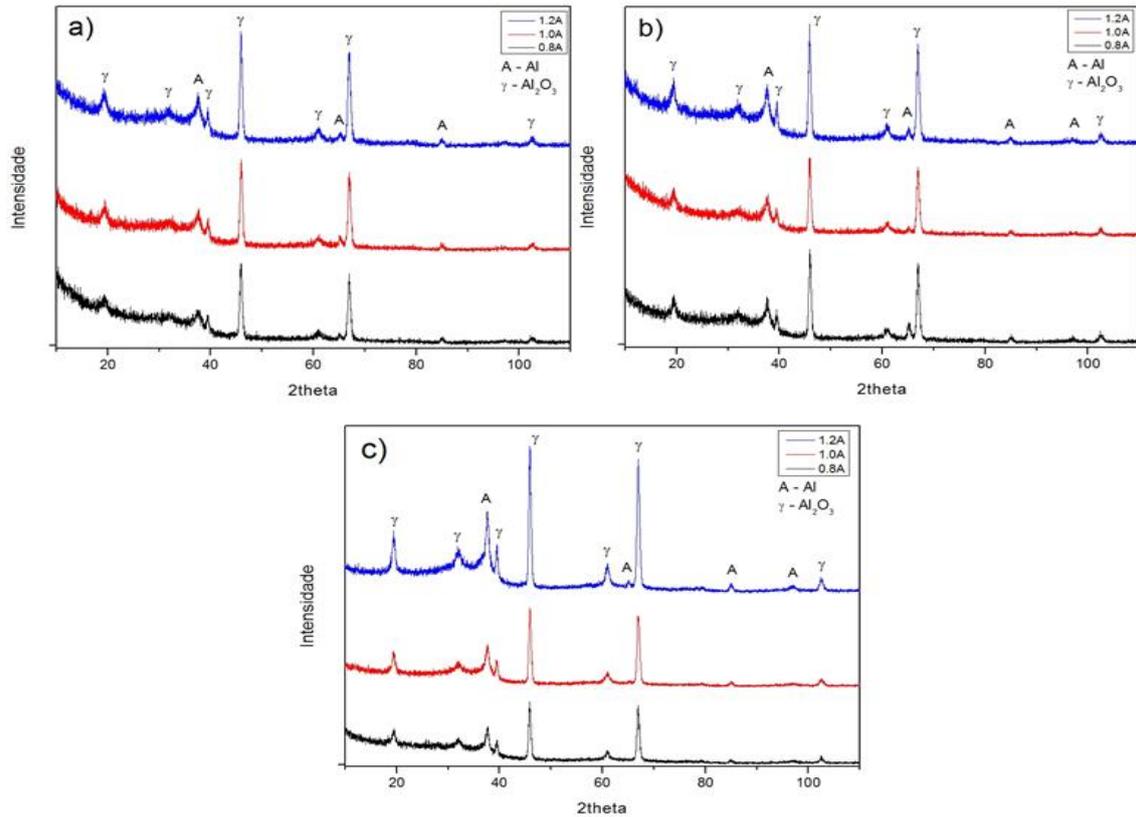


Figura 3. Difratoigramas das amostras para a) 2 minutos b) 4 minutos c) 6 minutos de tratamento por plasma eletrolítico.

A análise de imagem feita pelo microscópio eletrônico de varredura revelou que a morfologia das superfícies das amostras foi bastante modificada com variação dos parâmetros de tratamento, como mostra a Figura 4. É possível observar que, embora com intensidades de corrente distintas, as amostras 08T2, 10T2 e 12T2, tratadas por 2 minutos, apresentaram uma morfologia bastante similar, com superfícies rugosas e poros pequenos e dispersos. Por outro lado, as amostras 08T6, 10T6 e 12T6, tratadas durante 6 minutos, apresentaram características bastante distintas, a depender da intensidade de corrente aplicada. A amostra 12T6, destaca-se das demais, por apresentar uma superfície irregular, com poros maiores e, aparentemente, com diâmetro da abertura menor que o diâmetro interno. Essa diferença na morfologia da amostra pode ter sido ocasionada pela duração do tratamento, bem como pela maior intensidade de corrente aplicada ao sistema. Ambos são parâmetros que influenciam o mecanismo de formação de poros^(16,17).

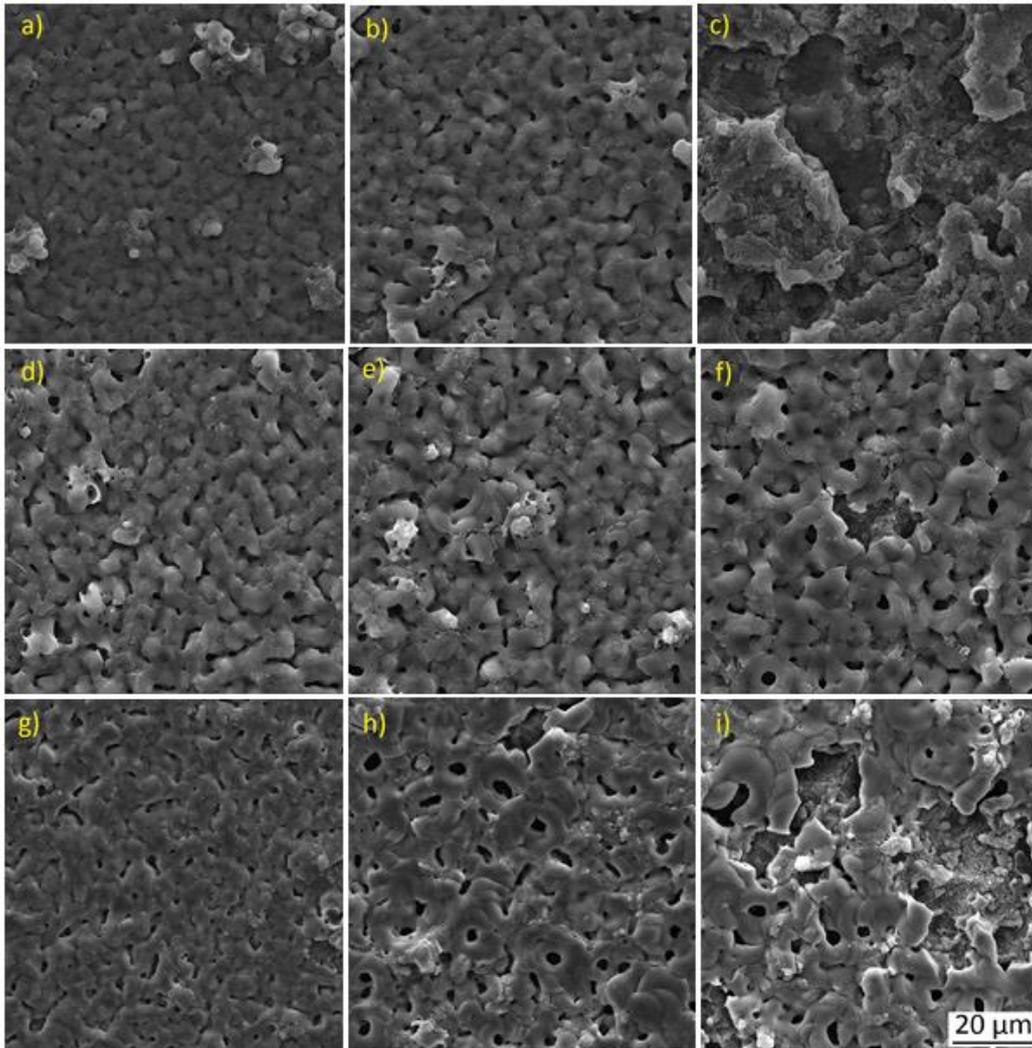


Figura 4. Imagens realizadas por MEV das amostras a) 08T2 b) 08T4 c) 08T6 d) 10T2 e) 10T4 f) 10T6 g) 12T2 h) 12T4 e i) 12T6.

O oxigênio é o principal responsável pela formação dos poros.⁽¹⁰⁾ Durante a ocorrência de plasma na superfície do metal, as altas pressão e temperatura provocam a fusão do metal na superfície, então o oxigênio presente acaba se dissolvendo e ficando aprisionado no alumínio fundido. À medida que a superfície é oxidada, o oxigênio aprisionado cria espaços na alumina, que logo após o rápido resfriamento, ao término do tratamento, apresenta esse aspecto poroso observado nas micrografias.

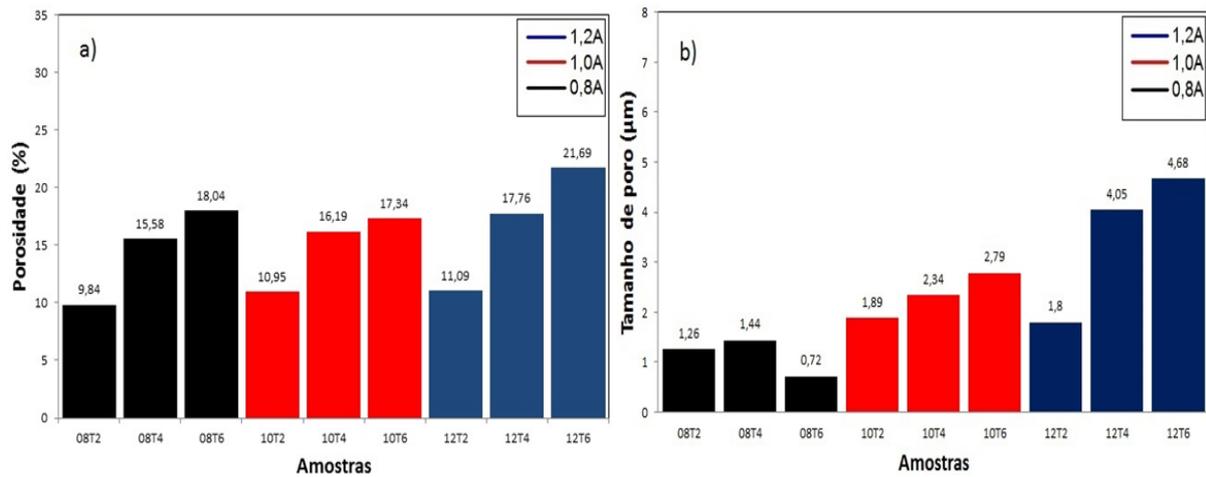


Figura 5. Medidas de a) porosidade e b) tamanho de poro.

A corrente é um dos fatores mais importantes para o revestimento de superfícies por PEO, devendo ser aplicada de forma que seja suficiente para prover as condições necessárias para esse processo. Em ligas de alumínio, o aumento da intensidade de corrente melhora a taxa de crescimento do revestimento. Com relação ao tempo de tratamento, a literatura afirma que quanto maior a sua duração mais intensas e espaçadas serão as micro-descargas na superfície do material. O resultado disso é a formação de poros maiores, na medida em que se prolonga o tempo de tratamento^(10,16,17). Os resultados apresentados na Figura 5 evidenciam isso. Percebe-se que a elevação da intensidade de corrente nos tratamentos mais longos, favoreceu a formação de poros grandes e o aumento da porosidade da superfície. Com exceção da amostra 08T6, onde foi observada uma redução no tamanhos dos poros e um aumento em sua distribuição. Esse comportamento não é relatado na literatura e deve ser investigado posteriormente. A maior intensidade das micro-descargas na superfície do alumínio eleva a temperatura e provoca a sua fusão com maior facilidade. Com isso, uma maior quantidade de oxigênio se dissolve e fica aprisionado. O processo de oxidação superficial ocorre e esse oxigênio, aprisionado em maior quantidade, gera vazios que formam poros maiores, após o rápido resfriamento com o término do tratamento.

CONCLUSÕES

O tratamento superficial em alumínio através da técnica de oxidação por plasma eletrolítico possibilita o controle da porosidade e do tamanho de poros, a

medida em que se varia a intensidade de corrente e o tempo de tratamento. Concluiu-se que as intensidades de corrente acima de 0,8A, em tratamentos a partir de 4 minutos de duração, favoreceram o aumento do tamanho de poro. Com exceção da amostra 08T6, onde foi observada uma diminuição do tamanho de poros e aumento da porosidade. A amostra 12T6, tratada com o maior valor de intensidade de corrente (1,2A) e maior tempo de tratamento (6 minutos), apresentou os maiores valores de tensão durante o tratamento. Em resposta disso, mostrou ser a amostra com a maior porosidade e tamanho de poros. Isso prova que mecanismo de formação dos poros, durante o tratamento de oxidação por plasma eletrolítico, é diretamente afetado por esses parâmetros. Para trabalhos futuros, é planejado um estudo aprofundado da influência dos parâmetros de tratamento por PEO nas propriedades morfológicas e óticas do alumínio, para aplicações tecnológicas em coletores solares.

REFERÊNCIAS

1. TIAN, Y.; ZHAO, C.Y. A review of solar collectors and thermal energy storage in solar thermal applications. *Applied Energy*. v. 104, p. 538–553, 2013.
2. SEKHAR, Y.R.; SHARMA, K. V.; RAO, M. B. Evaluation of heat loss coefficients in solar flat plate collectors. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. v. 4, p. 15–19, 2009.
3. FAN, Z.; YANG, J.; DING, J. N.; N. Y. YUAN, N, Y. Influence of microstructured substrate on solar selective absorbing films. *Surface Engineering*. v. 29, p. 484–488, 2013.
4. CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W.T. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. *Surface & Coatings Technology*. v. 199, p.168–176, 2005.
5. DEHNAVI, V.; SHOESMITH, D.W.; LI, B.; YARI, M.; YANG, X. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage. *Mater Chemistry and Physics*. v. 161, p. 49–58, 2015.
6. MARTIN, J.; MELHEM, A.; SHCHEDRINA, I.; DUCHANOY, T.; NOMINÉ, A.; HENRION, G. et al. *Surface & Coatings Technology Effects of electrical parameters*

- on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface & Coatings Technology*. v. 221, p. 70–76, 2013.
7. WANG, L.; HU, X.; NIE, X. Surface & Coatings Technology Deposition and properties of zirconia coatings on a zirconium alloy produced by pulsed DC plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*. v. 221, p. 150–157, 2013.
8. NURU, Z.Y.; ARENDSE, C.J.; MONGWAKETSI, N.; GOHSHAL, S.K.; NKOSI, M.; MAAZA, M. Effects of substrate temperatures on the thermal stability of AlxOy/Pt/AlxOy multilayered selective solar absorber coatings. *Renew Energy*. v. 75, p. 590–597, 2015.
9. KATZEN, D.; LEVY, E.; MASTAI, Y. Thin films of silica-carbon nanocomposites for selective solar absorbers. *Applied Surface Science*. v. 248(1-4) p. 514–517, 2005.
10. CURRAN, J.A.; CLYNE, T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*. v. 54, p. 1985–1993, 2006.
11. YEROKHIN, A.L.; SHATROV, A.; SAMSONOV, V.; SHASHKOV, P.; PILKINGTON, A. Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process. *Surface & Coatings Technology*. v. 199, p. 150–7, 2005.
12. DEHNAVI, V.; YANG, X.; LI, B.; SHOESMITH, D.W.; ROHANI, S. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. *Surface & Coatings Technology*. v. 251, p.106–114, 2014.
13. HUSSEIN, R.O.; ZHANG, P.; NIE, X.; XIA, Y.; NORTHWOOD, D.O. The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62. *Surface & Coatings Technology*. v. 206, p. 1990–1997, 2011.
14. CHENG, Y.; WU, F.; MATYKINA, E.; SKELDON, P.; THOMPSON, GE. The influences of microdischarge types and silicate on the morphologies and phase compositions of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-2. *Corrosion Science*. v. 59, p. 307–315, 2012.
15. SHEN, X.; NIE, X.; HU, H.; TJONG, J. Effects of coating thickness on thermal conductivities of alumina coatings and alumina / aluminum hybrid materials prepared using plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*. v. 207, p. 96–101, 2012.

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

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

POROSITY EVALUATION OF ALUMINIUM OXIDE THIN FILMS INFLUENCED BY VARIATION OF VOLTAGE AND CURRENT INTENSITY APPLIED DURING THE PROCESS OF PLASMA ELETROLYTIC OXIDATION

ABSTRACT

Porosity on aluminium surfaces were controlled by pulsed plasma electrolytic oxidation. For this, it was used a variable pulsed voltage source up to 1500V and 2A. The samples were polarized anodically and placed in electrolyte sodium silicate. A voltage pulse with 70 μ s of width and a dependent height of the applied current. Pulse and electrolyte concentration were set and varying oxidation time and current intensity. The samples were characterized by diffraction of X-ray (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It was found that it is possible to control the size and distribution of pores varying current and oxidation time. In general these variables are proportional, except only for shortest current and longest oxidation time, which caused smaller pore size and higher porosity. These results are discussed in light of the dynamic oxidation and nucleation sites.

Key-words: porosity, pore size, current intensity, oxidation time, plasma electrolytic oxidation.