

ESTUDO DOS EFEITOS DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA NA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS NA SUPERFÍCIE DO NIÓBIO COM APLICAÇÕES NA ÁREA DOS BIOMATERIAIS

Felipe Leite Paterniani Rita¹,
Prof. Dr: Jorge Luiz Rosa^{1,2},
Prof. Doutorando: Cristian Cley Paterniani Rita^{1,3}

¹Fatec – Pindamonhangaba; felipe.rita@fatec.sp.gov.br

²USP – Lorena; jorge.rosa2@fatec.sp.gov.br

³ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica; cristian.paterniani@fatec.sp.gov.br

Área de Conhecimento: Física de Plasma, Engenharia de Superfícies

Palavra-chave: Oxidação Eletrolítica a Plasma, Engenharia de Superfícies, Biomateriais, Nióbio, Revestimentos

INTRODUÇÃO

O tratamento de superfície dos materiais tem por finalidade conferir ao material novas características sem alterar suas propriedades internas, ou seja, aumentar o campo de suas aplicações. A utilização de revestimentos cerâmicos em metais tem se mostrado uma técnica inovadora e bastante eficiente e atrativa para a indústria por promover excelente resistência ao desgaste, a corrosão e apresentam outras propriedades intrigantes como materiais com alta condutividade elétrica e/ou térmica se tornam isolantes elétricos e/ou térmicos [1,2].

O Nióbio (Nb) ($Z=41$), tem como primeiras aplicações comerciais desse elemento o começo do século XX. Existem poucas minas de nióbio com viabilidade econômica e o Brasil possui 98% das reservas mundiais de nióbio, metal usado principalmente na composição de ligas metálicas com altas propriedades mecânicas destinadas à produção de automóveis, oleodutos e turbinas de avião, entre outros [3, 4]. É muito utilizado nas ligas metálicas, em especial na produção de aços especiais utilizados em tubos de gasodutos. Embora essas ligas contenham no máximo 0,1 % de nióbio, essa pequena porcentagem confere uma grande resistência mecânica ao aço. A estabilidade térmica das superligas que contêm nióbio é importante para a produção de motores de aeroplanos, na propulsão de foguetes e jatos e em vários materiais supercondutores. As ligas supercondutoras do tipo II, contendo titânio e estanho possui na sua composição o nióbio e são geralmente usadas nos ímãs supercondutores na obtenção das imagens por ressonância magnética. Outras aplicações incluem a soldagem, a indústria nuclear, a eletrônica, a óptica, a numismática e a produção de Jóias. Nestas duas últimas aplicações é utilizado pela sua baixa toxicidade e pela possibilidade de coloração por anodização [5, 6]. O nióbio possui compatibilidade com outros metais possibilita avanços também na área da medicina, como exemplo desenvolvido com a mistura do nióbio e do titânio [7, 8]. A liga é fundamental para que a prótese não seja rejeitada pelo corpo humano. O nióbio é biocompatível e possui menor rigidez que o titânio. Quando combinados, os dois formam uma liga que se assemelha ao osso e, portanto, não causa efeitos colaterais aos usuários. Juntos, nióbio e titânio criam um coeficiente de calcificação entre 40 e 50. O osso tem coeficiente de 30. Uma prótese de outro material pode calcificar mais facilmente e causar prejuízo aos humanos [9, 10].

O tratamento de superfície dos materiais tem por finalidade conferir ao material novas características sem alterar suas propriedades internas, e como consequência disso, aumentar o campo de suas aplicações. A utilização de revestimentos cerâmicos em metais tem se mostrado uma técnica bastante atrativa para a indústria por promover excelente resistência ao desgaste e a corrosão entre outras propriedades.

No mundo tecnológico de hoje, sabemos que desenvolvimento tecnológico está diretamente relacionado com produtividade e redução de custos no processo industrial, proporcionando aumento nos lucros e consciência ambiental. Devemos inovar nos conceitos, posturas e caminhos que possam contribuir para o desenvolvimento sustentável e economicamente viável.

OBJETIVOS

- Estudar o comportamento da superfície de Nióbio submetido ao Processo de Oxidação Eletrolítica a Plasma.
- Estudar a influência do tempo de deposição, da corrente aplicada e da concentração dos solutos propostos para a formação da camada formada;
- Caracterizar o revestimento aplicado, através da análise microestrutural, composição química dos revestimentos por análise metalográfica e fractografia, MEV, EDS, Raio X, FTIR, Raman, Ângulo de Contato, Perfilometria, Ensaio de Corrosão

METODOLOGIA

O material usado neste trabalho é formado de placas de Nióbio retangular (20 mm X 10 mm) ou quadrada (20 mm X 20 mm) de 2 mm de espessura. As amostras foram submetidas a polimento com lixas d'água com granulometria de 220, 400, 600, 1200 e 2000. Sendo que, todas as superfícies das amostras foram polidas. A cada lixa utilizada, foi verificada a superfície da amostra através do estereoscópio óptico Zeiss para verificar suas condições. Após o processo de polimento foi medida a massa de todas as amostras em uma balança de precisão. Para o melhor resultado possível, a superfície da amostra deve estar isenta de contaminantes, manchas e outros. Então, em uma Cuba Ultrassônica a amostra é submetida a seis banhos de 600 segundos cada, inicialmente a amostra mergulhada em solução de água destilada e detergente neutro, na sequência a amostra mergulhada somente em água destilada (para retirada do detergente); e finalmente a amostra mergulhada em álcool isopropílico. A Solução Eletrolítica utilizada neste projeto, Volume = 1000 ml: (Glicerol) $C_3H_8O_3$ (50%vol) + H_2O (50%vol)(Dest) + (Fluoreto de Amônia) $NH_4 F$ (1g), O desenvolvimento desta ICTI acontece nas dependências do Laboratório de Plasma Eletrolítico (LaPE), instalado na FATEC – Pindamonhangaba. O sistema eletrolítico utilizado nos processos de anodização a plasma é constituído por uma Fonte de tensão estabilizada CTRLTECH, com tensão variável de 0 a 1000 V CC, e corrente variável 0 a 20 A CC. Um agitador mecânico, Multímetros MINIPA modelo ET2030A, para medidas de tensões e correntes. Termômetro MINIPA modelo ET401A, para medidas da temperatura da solução. Cuba eletrolítica de aço inoxidável ou béquer vidro. Haste fina de Titânio com 3,25 mm de diâmetro, usada para segurar os substratos dentro da célula eletrolítica. Esta haste é isolada por uma fita de teflon para não participar do processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os fenômenos dos Processos Eletrolíticos a Plasma PEO geram alterações na superfície de materiais metálicos e podem ser empregados na limpeza de superfícies, tratamentos térmicos excitados por plasma, alterações das características superficiais como decapagem, polimento e texturização e processos de deposições. Os revestimentos depositados por PEO conferem à amostra maior resistência ao desgaste e a corrosão, promove proteção térmica e apresenta boa adesão interfacial. São de grandes interesses das indústrias de máquinas, componentes aeroespaciais, extração de óleo e gás, máquinas de refinarias, entre outros. Para o processo PEO, os fenômenos da eletrólise a plasma acontecem no anodo. Como em todos os processos eletrolíticos, no anodo ocorre a oxidação, logo, forma-se de um revestimento de óxido sobre a superfície da amostra tratada. 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. 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 400 V.

No desenvolvimento deste projeto de ICTI ocorreu poucas alterações no cronograma e na sequência das atividades até o final de Abril / 2020 onde foi possível executar a pesquisa bibliográfica da referência básica, a elaboração e proposta de ensaios de PEO para este projeto, onde já havíamos começamos a preparação de amostras e testar algumas condições de concentração de eletrólito na solução eletrolítica de $C_3H_8O_3$ (50%vol) + H_2O (50%vol)_(Dest) + $NH_4 F$ (1g), e também estabelecemos algumas condições de potência da descarga elétrica em arco no processo PEO relacionados a corrente, tensão fornecido pela fonte. Conseguimos testar algumas distâncias entre os eletrodos para o estudo da otimização do processo PEO, onde a deposição das camadas de óxido na superfície do Nb está relacionado diretamente à distância entre eletrodos, e foram feitas algumas análises por MEV / RaioX / FEG-MEV, mais não foi possível executar os seguintes diagnósticos FTIR, Raman, Ângulo de Contato, Perfilometria, Ensaios de Corrosão, pois foi quando surgiu e disseminou o processo da pandemia do COVID-19 no Brasil e no mundo todo, criando uma nova situação de impedimento de frequentar a faculdade, o laboratório de pesquisa e o desenvolvimento tecnológico. Neste momento tudo parou, e fomos forçados por necessidade de saúde pública “Ficar em Casa”. Por esse motivo esse relatório final possui o mesmo conteúdo praticamente, do conteúdo do relatório parcial, pois a partir daí não foi possível desenvolver as atividades propostas no cronograma de atividades deste projeto de ICTI.

CONCLUSÕES

O projeto foi obrigado a ser interrompido e tivemos que seguir novas restrições muito duras para garantir a saúde de nossa família e entes queridos.

Na sequência apresento os resultados que concluíram os resultados parciais:

Os resultados atingidos no desenvolvimento deste projeto de ICTI desenvolvido no LaPE – FATEC – PINDAMONHANGABA são:

- a. Levantamento Bibliográfico sobre os processos convencionais de anodização e do processo de anodização a plasma como:
- b. Artigos, textos na internet, teses de mestrado e doutorado relacionados ao tema. Ter determinado os principais parâmetros do processo de oxidação a plasma para o Nióbio gerando óxido de Nióbio Nb_2O_5 .

Foram realizados 3 ensaios preliminares para determinar os melhores parâmetros para o PEO no Nióbio e verificamos em análises iniciais dos dados obtidos por MEV / EDS a formação de óxido de Nióbio Nb_2O_5 , resultados que deveram ser confirmados nos próximos trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PEREIRA, B. L. **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA ADESÃO DE FILMES DE ÓXIDOS OBTIDOS POR ANODIZAÇÃO EM SUBSTRATO DE NIÓBIO**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2015.
- [2] MINATI, L. et al. **Plasma Assisted surface Treatments of Biomaterials**. Biophys. Chem. Elsevier, v. 229, p. 151 – 164, ISSN 18734200.
- [3] Santos, G. R. M. **Modificação da Superfície da Liga Experimental Ti25Ta25Nb3Sn por meio de Oxidação Anódica**. Trabalho de Graduação de Curso. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2016.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.

- [7] 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.
- [8] YEROKHIN, A.L. et al. **Review - Plasma Electrolysis for Surface Engineering, Surface and Coating Technology**, v.122, p.73-93, 1999.,
- [9] 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.
- [10] 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.