



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DENISE LEMOS CARDOSO

ALTERAÇÃO SUPERFICIAL POR ANODIZAÇÃO:
PROCESSO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE
TITÂNIO E NIÓBIO.

BELO HORIZONTE

2018

DENISE LEMOS CARDOSO

**ALTERAÇÃO SUPERFICIAL POR ANODIZAÇÃO:
PROCESSO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE
TITÂNIO E NIÓBIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção de título de Bacharel em
Engenharia de Materiais.

Orientador: Ivan J. de Santana

BELO HORIZONTE

2018

DENISE LEMOS CARDOSO

**ALTERAÇÃO SUPERFICIAL POR ANODIZAÇÃO:
PROCESSO, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DO REVESTIMENTO DE ÓXIDO DE
TITÂNIO E NIÓBIO.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado no Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais do Centro
Federal de Educação Tecnológica de
Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção de título de Bacharel em
Engenharia de Materiais

Aprovado em __/__/____

BANCA EXAMINADORA

Professor: Ivan J. de Santana – Orientador

Professora: Roberta Viana Ferreira

Professor: Carlos Eduardo dos Santos

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, à minha mãe, por ser uma pessoa incrível que cuida de mim e me apoia em tudo que preciso. Aos meus irmãos e amigos, por toda ajuda e incentivo.

Ao CEFET, lugar que passei grande parte da minha vida e que me fez crescer como pessoa e desenvolver profissionalmente. Ao Departamento de Engenharia de Materiais, que sempre zela pelo desenvolvimento do aluno no curso e abre portas para novas oportunidades. Ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Departamento de Engenharia Elétrica, por me permitirem utilizar seus laboratórios e equipamentos.

Aos professores e servidores de todo CEFET, que se dedicam em transmitir o conhecimento aos alunos da melhor forma possível. Em especial, agradeço às professoras Roberta e Elaine, aos professores Carlos, Victor e João Bosco por se prontificarem em me ajudar na execução deste trabalho.

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor Ivan, que não só orientou o TCC e trabalhos de pesquisa, como me orientou para a vida.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

RESUMO

O processo de anodização é frequentemente utilizado para a produção de óxido de alguns metais. O titânio, o nióbio, o zircônio e outros metais de transição alteram a coloração superficial com o crescimento da camada de óxido a partir deste processo. A alteração de cores pode ser utilizada para fins estéticos, como no ramo da joalheria ou para diferenciação de dimensões e fabricantes de peças e ferramentas. No entanto, algumas variáveis, tais como a rugosidade superficial e o tempo no processo de anodização ainda demandam estudos, principalmente para processos que focam na mudança da coloração destes metais. No trabalho realizado, foi abordado o processo de anodização de titânio e de nióbio com o intuito de variar a cor da superfície em função da tensão e do tempo, com isso verificar a alteração de propriedades físicas e mecânicas da superfície. Foi feito controle de rugosidade para os corpos de prova de titânio, com a finalidade de verificar a influência da rugosidade na formação do óxido. Para o processo de anodização, foi utilizado o Na_3PO_4 [5g/l] como eletrólito. Os tempos de anodização foram de 5 e 60 segundos. As tensões elétricas aplicadas foram de 20, 45, 70, 95 e 120V para o titânio e 15, 20, 45, 70, 95 e 120V para o nióbio. Foram avaliadas as colorações formadas, a rugosidade com parâmetro Ra e a dureza Vickers após os processos de anodização. A partir dos resultados, foi possível perceber que as superfícies sofreram alterações de cores em função da tensão e em função do tempo. Nos corpos de prova menos rugosos a estrutura do óxido se apresentava mais uniforme. Foi verificada redução na rugosidade para todos os casos examinados após o processo de anodização. Foi constatada uma tendência de aumento da dureza nos corpos de prova anodizados em relação aos corpos de prova não anodizados.

Palavras chave: Anodização; titânio; nióbio; óxido; rugosidade.

ABSTRACT

The anodizing process is often used for oxide production of some metals. Titanium, niobium, zirconium and other transition metals change their surface color by growing their oxide layer on this process. The color change can be used for aesthetic purposes, such as in the jewelry industry or for the differentiation of dimensions and manufacturers of tools and small tools. However, some variables, such as surface roughness and time of anodizing process still requires study, mainly for processes that focus on metal color change. In this work, the process of titanium and niobium anodization was approached by varying the surface color as a function of voltage and time, thus verifying the change of the surface physical and mechanical properties. Roughness control was done for the titanium specimens to verify the influence of roughness on the formation of the oxide. For the anodizing process, Na_3PO_4 [5g/l] was used as an electrolyte. The anodization durations were 5 and 60 seconds. The applied voltages were 20, 45, 70, 95 and 120V for titanium and 15, 20, 45, 70, 95 and 120V for niobium. After the anodizing processes the colorations formed, the roughness Ra parameter and the Vickers hardness were evaluated. From the results it was possible to perceive that the achieved colors on the surfaces change in function of the voltage and time. On less rugged specimens the oxide structure was more uniform. Reduction in roughness was verified for all cases examined after the anodizing process. It was observed a hardness increase tendency for the anodized specimens compared to non-anodized specimens.

Keywords: Anodization; Titanium; Niobium; oxide; roughness.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação da camada de óxido	18
Figura 2 – Representação esquemática do transporte de massa através da camada de óxido..	18
Figura 3 – Esquema do processo de anodização.	20
Figura 4 – Camada de Óxido compacta e porosa.	21
Figura 5 – Esquema de condução eletrônica e iônica.....	22
Figura 6 - Comportamento da luz na camada de óxido.....	24
Figura 7 – Estrutura cristalina da fase α e β do titânio.	26
Figura 8 – Fluxograma de atividades realizadas.	30
Figura 9 – Forma e dimensões dos corpos de prova usinados de titânio.....	31
Figura 10 – Corpo de prova de titânio.....	31
Figura 11 – Rugosímetro Tesa RUGOSURF 20.	33
Figura 12 – Equipamento de microdureza Shimadzu HVM-2T E.	34
Figura 13 - Forma e dimensões dos corpos de prova de nióbio.	35
Figura 14 – Circuito do processo de anodização.....	36
Figura 15 – Fonte Minipa MPL-3303.....	36
Figura 16 – Esquema de marcação dos corpos de prova para análise no MEV.....	38
Figura 17 – Nióbio com região anodizada e região como recebida.	39
Figura 18 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh e tempo de 5s.	47
Figura 19 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.	47
Figura 20 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3μ e tempo de 5s.....	48
Figura 21 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh e 60s de contato na anodização.	48
Figura 22 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 60s.....	49
Figura 23 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3μ e tempo de 60s.	49
Figura 24 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.	50

Figura 25 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.	50
Figura 26 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3 μ e tempo de 5s.....	50
Figura 27 – Imagens realizadas na borda da região de corte da broca	54
Figura 28 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-16, CP-18 e CP-20.....	55
Figura 29 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-13 e CP-18.	55
Figura 30 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-9, CP-19 e CP-29.....	56
Figura 31 – Região a ser analisada no MEV do corpo de prova de nióbio.	57
Figura 32 – Região de mudança de colorações do nióbio anodizado, aumento de 200 vezes.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Experimentos realizados nos corpos de prova de titânio.....	32
Tabela 2 – Experimentos para ajuste de rugosidade dos corpos de prova.	33
Tabela 3 – Medidas de dureza dos corpos de prova de titânio não anodizados.	34
Tabela 4 – Corpos de prova de nióbio.....	35
Tabela 5 – Amostras para análise da espessura do óxido após a anodização.....	37
Tabela 6 – Composição das amostras de titânio.....	40
Tabela 7 – Rugosidades medidas do grupo de corpos de prova lixados na lixa de 240 mesh antes do processo de anodização.	44
Tabela 8 – Rugosidades medidas do grupo de corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh antes do processo de anodização.	44
Tabela 9 – Rugosidades do grupo de corpos de prova polidos com pasta de diamante de 3µm antes do processo de anodização.	44
Tabela 11 – Rugosidades medidas dos corpos de prova lixadas na lixa de 240 mesh após o processo de anodização.	45
Tabela 12 – Rugosidades medidas dos corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh após o processo de anodização	45
Tabela 13 – Rugosidades medidas dos corpos de prova polidos com pasta de diamante de 3µm após o processo de anodização.	45
Tabela 14 – Comparação entre as médias de rugosidade.	46
Tabela 10 – Dureza dos corpos de prova de sem anodização.	51
Tabela 15 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh após o processo de anodização.....	51
Tabela 16 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh após o processo de anodização.....	52
Tabela 17 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova polidos com pasta de diamante de 3µm após o processo de anodização.....	52
Tabela 18 – Dureza nos corpos de prova de não anodizados comparada à dureza média dos corpos de prova anodizados.....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Imagens dos corpos de prova de titânio anodizados, em função do tempo, da rugosidade média e da tensão.	40
Quadro 2 – Imagens dos corpos de prova de titânio anodizados, em função do tempo, da rugosidade média e da tensão, aumento de 400 vezes.....	42
Quadro 3 – Imagens dos corpos de prova de nióbio anodizados, em função do tempo e da tensão.	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral	15
2.2 Objetivo específico	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Tratamentos superficiais.....	16
3.2 Formação de Óxido	17
3.3 Anodização	19
3.4 Reações químicas no processo de anodização.....	22
3.5 Variação de cor com alteração de óxido.....	23
3.6 Características do titânio metálico.....	24
3.7 Características do nióbio metálico.....	26
3.8 Preparação da superfície	27
4 ESTADO-DA-ARTE	28
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
5.1 Materiais utilizados	30
5.2 Métodos	30
5.3 Preparação dos corpos de prova	31
5.3.1 Corpos de prova de titânio.....	31
5.3.1.1 Análise química dos corpos de prova de titânio	32
5.3.1.2 Processo de lixamento e polimento dos corpos de prova de titânio	32
5.3.1.3 Medição da rugosidade dos corpos de prova de titânio antes e depois da anodização	33
5.3.1.4 Avaliação da microdureza para os corpos de prova de titânio antes e depois da anodização	34
5.3.2 Corpos de prova de nióbio.....	34
5.4 Preparação do processo de anodização.....	35
5.5 Visualização superficial dos corpos de prova ensaiados	37
5.6 Avaliação da camada de óxido após anodização no microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	37
5.6.1 Titânio.....	37

5.6.2 Medição da camada de óxido nos corpos de titânio após a anodização	37
5.6.3 Experimento para avaliação da transição entre o metal base e a camada anodizada do nióbio	39
6 DISCUSSÕES E RESULTADOS	40
6.1 Análise química dos corpos de prova de titânio	40
6.2 Avaliação superficial dos corpos de prova anodizados	40
6.2.1 Colorações atingidas pelos corpos de prova de titânio	40
6.2.2 Avaliação superficial dos corpos de prova de titânio: Estrutura da superfície	41
6.2.3 Colorações atingidas pelos corpos de prova de nióbio	43
6.3 Rugosidade dos corpos de prova de titânio antes do processo de anodização	44
6.4 Rugosidade dos corpos de prova de titânio após o processo de anodização	45
6.5 Comparação entre a rugosidade antes e depois do processo de anodização dos corpos de prova de titânio	46
6.6 Microdureza dos corpos de prova de titânio antes do processo de anodização	51
6.7 Medidas de microdureza após o processo de anodização dos corpos de prova de titânio	51
6.8 Análise da camada de óxido no MEV	54
6.8.1 Dimensionamento da camada de óxido no titânio	54
6.8.2 Análise do óxido em função da tensão aplicada no processo de anodização	55
6.8.3 Análise do óxido de titânio em função do tempo aplicado no processo de anodização	55
6.8.4 Comparação do óxido de titânio em função da rugosidade	56
6.8.5 Comparação entre as regiões anodizada e não anodizada do nióbio	56
7 CONCLUSÃO	58
8 REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

No ramo tecnológico industrial, o acabamento superficial dos materiais é de grande importância quando se trata de interação entre superfícies distintas. Tratamentos térmicos e químicos, assim como estudos tribológicos da superfície auxiliam para que o contato entre materiais ocorra da maneira desejada. Em caso de superfícies metálicas em contato com superfícies orgânicas, como por exemplo em próteses e joias, a superfície necessita ser também biocompatível. Dentre os metais que apresentam boa resistência mecânica, (alto módulo de elasticidade, alta tenacidade e alta dureza em relação a outros metais) e são biocompatíveis estão o titânio e o nióbio, que por tais características são muito utilizados em ferramentas e implantes cirúrgicos na medicina e na odontologia. Outra característica importante que estes metais apresentam é que a camada passiva de óxido em sua superfície é também biocompatível além de possibilitar melhor adesão celular que o substrato. Com isso é interessante o estudo de processos que controlam a espessura, uniformidade, rugosidade e outras propriedades dessa camada de óxido, como o processo de anodização. Neste processo são alteradas características do óxido em função das variáveis alteradas. No processo de anodização por via eletrolítica a camada de óxido é modificada pela tensão elétrica aplicada nos corpos de prova submersos em um banho ácido. Alterando a espessura da camada de óxido, que, por consequência, altera a cor do metal.

A alteração da cor de metais sem adição de pigmentação é possibilitada para uma grande quantidade de distintos comprimentos de ondas do espectro visível devido a alteração da superfície na anodização. Esse processo é muito utilizado com fins estéticos, como na confecção de joias e para auxiliar identificação de peças de diferentes dimensões e diferentes fabricantes. Uma das vantagens deste tratamento superficial está na facilidade de execução, pois não necessita de atmosfera controlada e pode ser realizado sob temperatura ambiente. Entretanto, esse campo ainda demanda estudos, principalmente no que diz respeito à influência da rugosidade superficial no processo de anodização para alterações de cores.

No presente trabalho, foram realizados experimentos de anodização em corpos de prova de titânio e nióbio com o intuito de alterar a coloração dos mesmos, avaliar a influência das tensões elétricas aplicadas, do tempo de anodização nas propriedades físicas e mecânicas da superfície dos corpos de prova.

Para o titânio, foi feito um controle a três diferentes rugosidades com finalidade de verificar se a mesma interfere na coloração e estrutura do óxido. Foram medidas a rugosidade Ra e a dureza Vickers nos corpos de prova de titânio antes e depois do processo de anodização. Para o processo de anodização foram avaliadas 05 tensões diferentes: 20, 45, 70, 95 e 120V em diferentes corpos de prova, para os tempos de anodização de 05 e 60 segundos. O processo de anodização foi realizado em um banho ácido de Na_3PO_4 com concentração de 5g/l.

Para o nióbio, foi feito o processo de anodização variando em 06 tensões diferentes (15, 20, 45, 70, 95 e 120V), tempo de anodização de 05 e 60 segundos e banho ácido de Na_3PO_4 com concentração de 5g/l.

Os resultados possibilitaram avaliar a mudança de coloração em função da tensão elétrica no processo de anodização, assim como mudança de propriedades mecânicas. Foi possível verificar uma redução da rugosidade média após a anodização. Assim como uma tendência de aumento de dureza, em função da rugosidade, após a anodização.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Realizar processo de anodização em titânio e nióbio no intuito de alterar a cor da superfície dos metais, e verificar a alteração de propriedades físicas e mecânicas.

2.2 Objetivo específico

- Avaliar a influência da tensão elétrica na formação da camada de óxido no processo de anodização;
- Avaliar a influência do tempo na formação da camada de óxido no processo de anodização;
- Avaliar a influência da rugosidade na formação da camada de óxido no processo de anodização;
- Avaliar as propriedades de rugosidade e dureza dos óxidos formados no processo de anodização do titânio e do nióbio;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tratamentos superficiais

Os tratamentos realizados na superfície de um determinado metal têm papel fundamental na prevenção da corrosão, no aumento da vida útil dos materiais, na promoção da aderência à pintura e em adição de melhorias de propriedades superficiais do mesmo. Uma forma, muito utilizada, de proteção superficial é a adição de um filme metálico na superfície do mesmo (ZARO, 2013).

Os tratamentos de alteração de superfície são geralmente realizados pelos motivos citados abaixo (KENNETH, 2003).

- a) visual, decorativo e/ou estético;
- b) alterar a dureza (ou outra propriedade) superficial;
- c) prevenir e evitar ações corrosivas.

Uma das áreas mais beneficiadas pelo desenvolvimento das técnicas de tratamento superficial na década de 1960 foi a microeletrônica, que demanda componentes com alta condutividade e alta resistência a corrosão. O que pode ser feito pela aplicação de filmes de metais nobres na superfície de metais de baixo custo (ZARO, 2013).

Os processos de deposição de filmes são constantemente melhorados e modificados. Muitos processos de deposição também têm sido utilizados pela comunidade científica para depositar filmes, tais como: anodização eletroquímica, pirólise térmica, pulverização química (*spray*), evaporação a vácuo, bombardeamento iônico (*sputtering*), processo sol-gel, entre outros (COSTA, 2008). A anodização eletroquímica é um importante processo de deposição de camada de óxido e seu processo será realizado no presente trabalho em titânio e nióbio.

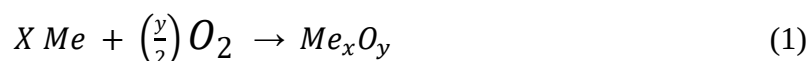
Tratamentos químicos e eletroquímicos de titânio e ligas de titânio incluem passivação, coloração por anodização e eletrodeposição. Um dos objetivos do tratamento superficial eletroquímico de coloração por anodização é a identificação de componentes ou diferenciação de fabricantes e dimensões (PUIPPE, 2003).

Tratamentos químicos e eletroquímicos são apropriados para modificar a topografia da superfície e controlar a composição química da camada mais externa o que é relevante para a performance biológica do material (PUIPPE, 2003).

3.2 Formação de Óxido

Uma camada de óxido é formada na superfície de um metal quando o mesmo se encontra em contato com o oxigênio do meio. Esse fenômeno depende de algumas condições de reação, por exemplo: a temperatura, o tempo, a composição do gás e a afinidade do metal com o oxigênio. Essa camada também varia em sua forma e estrutura dependendo destes mesmos fatores (KOFSTAD, 1995).

Essa oxidação pode ser descrita como uma reação simples que o metal (Me) reage com o oxigênio puro (O₂) formando um óxido do metal. A Equação 1 descreve a reação de oxidação, sendo x e y os índices de metal e de oxigênio, respectivamente (LEYENS, 2003).



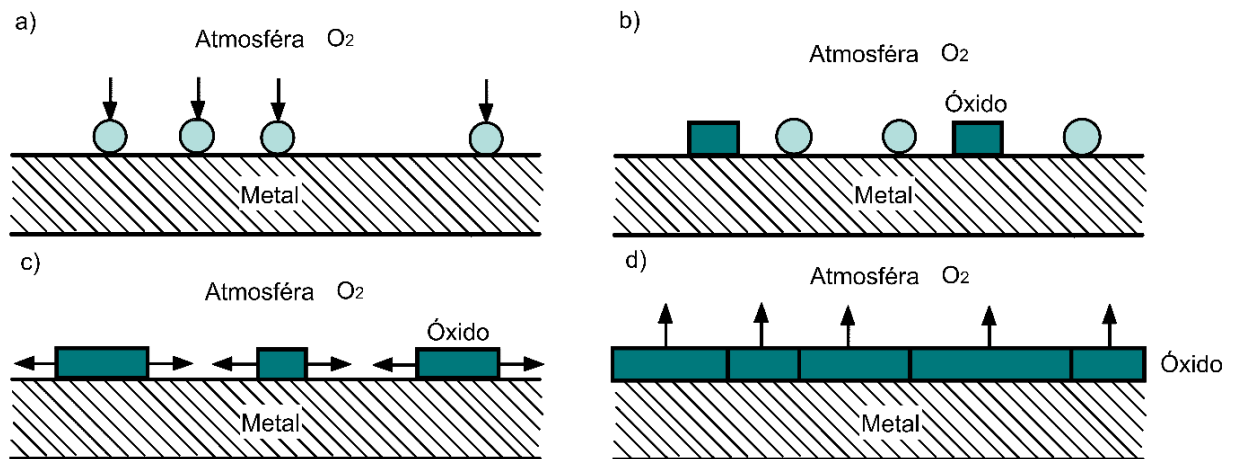
Essa reação define o processo de forma simplificada, pois deve-se levar em consideração outros fatores que alteram o resultado da camada formada.

Considerando um metal puro, a formação de uma camada de óxido na atmosfera pode ser dividida em quatro etapas (LEYENS, 2003).

- a) A adsorção de oxigênio na superfície: quando o metal puro entra em contato com as moléculas de oxigênio do meio.
- b) A nucleação do óxido: A formação das primeiras regiões do óxido do metal.
- c) Crescimento lateral dos núcleos: Os núcleos de óxido começam a crescer lateralmente até que cubra toda a superfície exposta do metal.
- d) Formação da camada de óxido: Quando a superfície está completamente coberta e a camada de óxido começa a aumentar sua espessura.

Essas etapas podem ser representadas no esquema da figura 1.

Figura 1 – Formação da camada de óxido

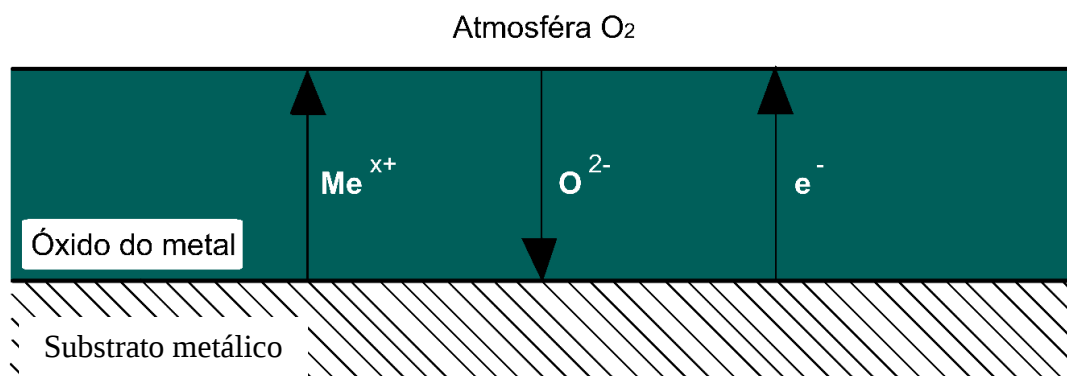


Fonte: Adaptado de LEYENS, 2003.

Quando o crescimento lateral dos óxidos está completo todo o metal está coberto de óxido, a velocidade dessa reação depende de determinadas condições (concentração de oxigênio disponível no meio e a temperatura do sistema). Durante o crescimento da camada de óxido no substrato os mecanismos que auxiliam no transporte de massa são:

- a) transporte de gás, através da camada de óxido ou através de trincas.
- b) difusão de gás pelo contorno de grão;
- c) volume da difusão no sistema.

Figura 2 – Representação esquemática do transporte de massa através da camada de óxido.



Fonte: Adaptado de LEYENS, 2003.

O crescimento de uma camada de óxido compacta só é possível a partir do transporte de massas causado pela difusão de íons. O esquema de transporte de massas de uma camada de óxido está representado no esquema da figura 2 (KOFSTAD, 1995).

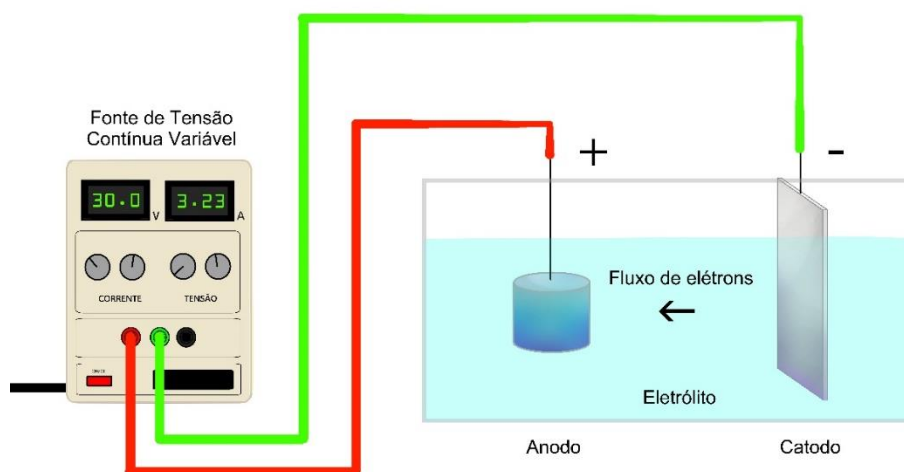
O íon do metal, a partir de difusão tende a se movimentar para a superfície mais externa da camada de óxido, já o íon de oxigênio tende a difundir em direção ao metal puro. No entanto a mobilidade de elétrons ocorre em maior escala que a movimentação de íons (LEYENS, 2003).

3.3 Anodização

A oxidação anódica, também chamada de anodização eletroquímica ou simplesmente anodização, é um processo eletroquímico que trata da formação de uma camada de óxido sobre a superfície de um metal (RENZ, 2015). A anodização é considerada um processo de tratamento de superfície que permite preservar todas as qualidades do metal, possibilitando uma proteção a um ambiente agressivo, a partir da criação de uma película de óxido sobre sua superfície. É realizada geralmente em metais que formam facilmente óxidos em contato com o oxigênio do ar. Industrialmente, a anodização é feita em larga escala no alumínio e suas ligas. Mas existem outros metais que também são anodizados, tais como: titânio, nióbio, tântalo, tungstênio, magnésio, zircônio e vanádio (ZARO, 2013).

O processo, baseado em reações de oxirredução, consiste de uma célula eletroquímica contendo um eletrodo positivo (anodo – metal a ser anodizado) e um eletrodo negativo (catodo – material inerte ao meio eletroquímico que será tomado como referência), imersos em uma solução ácida (eletrólito). Aplica-se uma diferença de potencial entre os eletrodos, resultando na formação de um campo elétrico entre eles, o qual será responsável pela dissolução do metal e formação da camada de óxido na sua superfície (RENZ, 2015). Esquema representado na figura 3.

Figura 3 – Esquema do processo de anodização.



Fonte: Adaptado de RENZ, 2015.

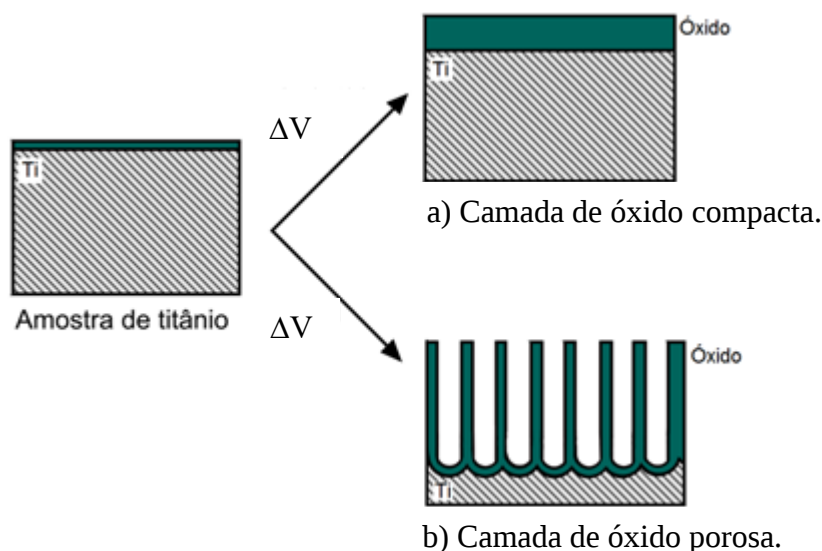
Pelo processo de coloração por anodização o metal é imerso em um eletrólito e conectado como um anodo que inicia um processo de formação de um filme de óxido na superfície. (PUIPPE, 2003). A anodização torna o metal colorido devido à formação desta camada. A variação das cores se dá em virtude da espessura da camada de óxido, que está relacionada com o potencial aplicado na célula eletroquímica.

É um processo complexo que não envolve apenas o estudo dos metais utilizados e da natureza do eletrólito. Outros parâmetros devem ser considerados, como a concentração do meio (oxigênio e íons livres), a temperatura do sistema, o valor da corrente aplicada e a dispersão da solução (BERTOL, TESSEMANN, *et al.*, 2009).

A estrutura da camada crescente de óxido pode ser amorfa ou cristalina, dependendo dos parâmetros eletroquímicos, assim como a tensão elétrica aplicada durante o processo e o eletrólito utilizado. No caso da anodização do titânio, pode resultar na formação de uma camada de óxido compacta (figura 4a) estruturas de nanotubos ou nanoporos de metais de transição, como por exemplo, o TiO_2 como está demonstrado na figura 4b. Em geral, a morfologia e a estrutura da camada de poros são afetadas fortemente pelas condições eletroquímicas (tensão elétrica de anodização), e características da solução (em particular a concentração e o pH do eletrólito) (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007).

A anodização induz a oxidação em determinados tipos de metais que formam uma camada sólida ou porosa de óxido na superfície. Dependendo das condições de anodização, a camada de óxido pode ser compacta ou nanotubular (nanoporos) para a mesma tensão (ΔV) aplicada no processo. (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007).

Figura 4 – Camada de Óxido compacta e porosa.



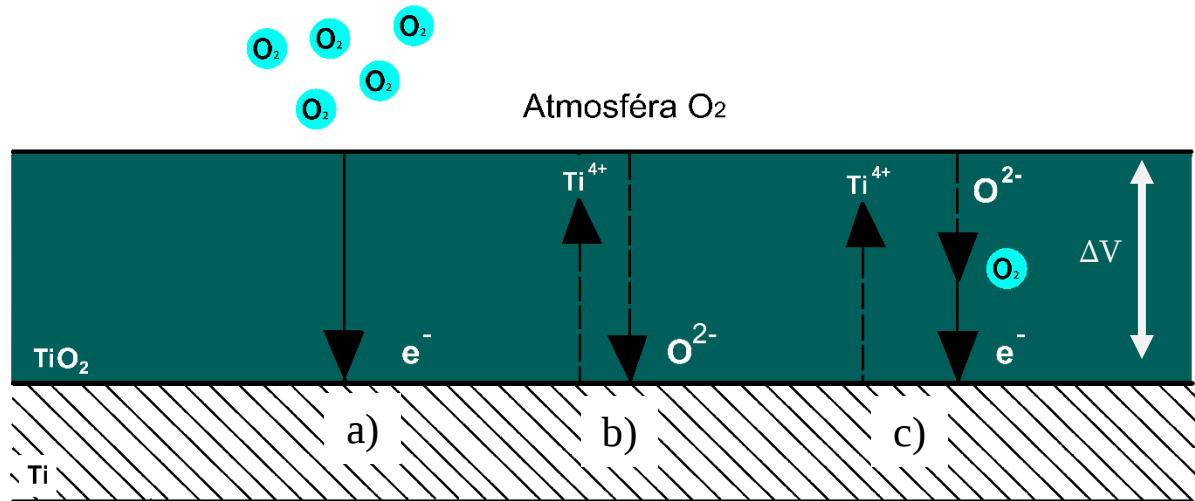
Fonte: Adaptado de (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007).

Durante o processo de formação de óxido são ativados dois mecanismos de condução: migração iônica e condução eletrônica, como exibe o esquema da figura 5. A migração iônica é responsável pelo crescimento do óxido, nessa etapa ocorre a condução iônica, o que resulta em uma migração de íons de oxigênio do eletrólito para o titânio metálico e uma movimentação de íons de titânio da parte interna da camada de óxido à parte externa da mesma. No caso do titânio, a alteração da cor ocorre pela espessura da camada de óxido e pela reflexão e difração da luz ao incidir com a superfície (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007).

Na condução eletrônica resulta principalmente na associação do oxigênio da interface óxido-eletrólito, essa etapa não influencia na espessura da camada. O óxido formado depende da intensidade da corrente e do campo elétrico aplicado associados com os dois processos de condução. (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007).

A ativação simultânea da migração iônica e da condução elétrica é também responsável pela liberação de gás no processo. Os íons de oxigênio podem perder elétrons e se associarem como gás oxigênio, O_2 , e serem liberados em forma de bolhas de gás (MAZZAROLO, CURIONI, *et al.*, 2012).

Figura 5 – Esquema de condução eletrônica e iônica.

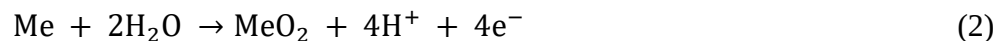


Fonte: Adaptado de MAZZAROLO, CURIONI, *et al.*, 2012.

a) Condução eletrônica orientando a evolução do oxigênio. b) Condução Iônica conduzindo o crescimento da camada de óxido. c) Parcialmente condução iônica – parcialmente condução eletrônica: que acarreta na evolução do oxigênio concomitante à formação do filme.

3.4 Reações químicas no processo de anodização.

O crescimento da camada de óxido compacto na superfície do metal ou da formação de nanotubos de titânio é governado pela reação que ocorre na reação 2. Sendo que Me é o metal anodizado e MeO_2 é o óxido do mesmo metal.



A equação 2 descreve a reação de crescimento da camada de óxido em um eletrólito onde o metal oxidado reage com os íons de O^{2-} provenientes da água. Ainda o crescimento é controlado pelo campo no transporte de íons (O^{2-} e Ti^{4+}) através da camada de óxido, ou seja, o potencial de movimentação das cargas através da camada (MACAK, TSUCHIYA, *et al.*, 2007; ABELLÁN, CONDE, *et al.*, 2012).

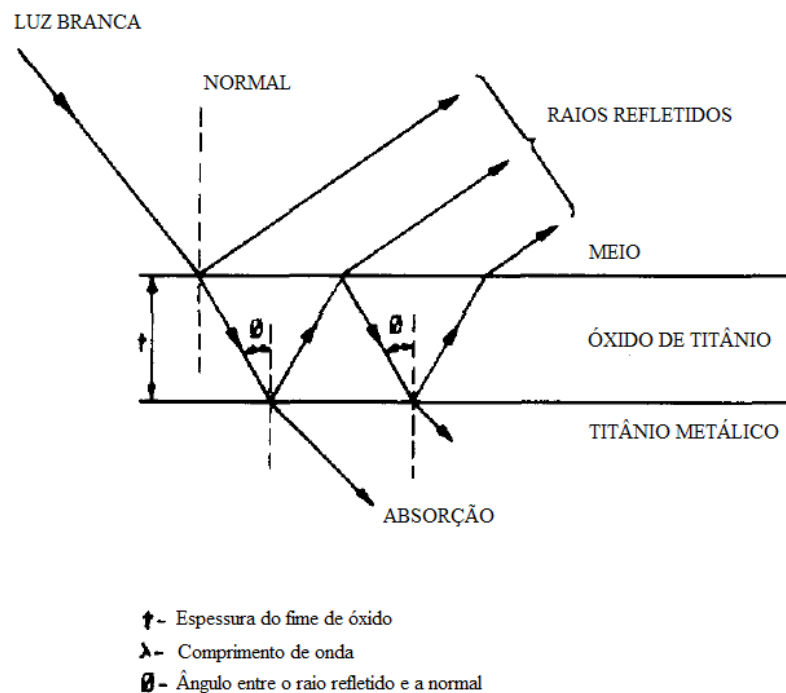
3.5 Variação de cor com alteração de óxido

Quando o titânio é imerso em uma solução eletrolítica como um anodo e é aplicada uma diferença de potencial, o oxigênio gerado na superfície anódica se combina com o titânio reativo para formar o óxido de titânio. À medida que o óxido se torna espesso, sua resistência à passagem da corrente também aumenta. Para qualquer tensão determinada, este filme de óxido cresce até uma espessura específica e para quando a resistência aumenta até um ponto em que a corrente decai para um valor no qual apenas alguns íons OH ficam disponíveis para suportar o crescimento contínuo do filme. Este fenômeno de espessura de óxido controlado por tensão indica que a cor também é controlada por tensão.

Essa relação de espessura e resistência determina que o óxido produzido por uma tensão específica não permitirá passagem de corrente com uma tensão mais baixa. Com isso, um metal que teve sua superfície alterada apenas poderá ser anodizado novamente com uma tensão maior, ou terá que ser submetido a um arrancamento do óxido formado. As cores que são produzidas em titânio após a anodização são conhecidas como cores de interferência. As cores são geradas em um filme de óxido transparente que cresce na superfície do metal. As cores de interferência são produzidas por filmes finos em uma superfície refletora. O filme de óxido tem capacidade de refletir, refratar e absorver luz. A luz branca que incide sobre o filme de óxido é parcialmente refletida e parcialmente transmitida. A fração transmitida que atinge a superfície metálica é novamente parcialmente absorvida, mas largamente refletida de volta para o filme de óxido.

O grau de absorção e reflexão múltipla depende da espessura do filme. Os raios refletidos resultam da interferência ótica das ondas de luz, gerando assim a alteração da cor visível. O processo é demonstrado esquematicamente na figura 6 (SHARMA, 1992; KHAFAJI, DEMIR, *et al.*, 2017).

Figura 6 - Comportamento da luz na camada de óxido.



Fonte: Adaptado de Sharma, 1992.

3.6 Características do titânio metálico

O titânio é um metal reativo, com um potencial padrão de -1,63 volts, aproximadamente quatro vezes maior do que o potencial negativo de ferro. Este não é um metal nobre, no entanto muitas vezes se comporta como um devido a proteção causada pela camada de óxido de titânio na superfície. O titânio é altamente reativo, espontaneamente óxido de titânio é formado na superfície em contato com o ar, sem a presença de água. (BUIJS, 2008) A excepcional resistência à corrosão do titânio é derivada deste filme de óxido de proteção. Isso motiva sua extensa aplicação em ambientes de condições corrosivas severas, assim como ambientes marinhos, ambientes industriais e como biomaterial em implantes, próteses e materiais cirúrgicos (CHIAVERINI, 1986; HOLZ e WALKER, 2011).

O titânio é um metal relativamente abundante na crosta terrestre, embora ainda de custo elevado devido às técnicas empregadas na sua produção. Possui, sobretudo quando em ligas, qualidades excepcionais de resistência mecânica, resistência à corrosão e baixa densidade se comparado ao do ferro e ao cobre, o que indica uma grande utilização quando se necessita um melhor desempenho e menor massa (PETER WILLIAM ATKINS, 2000).

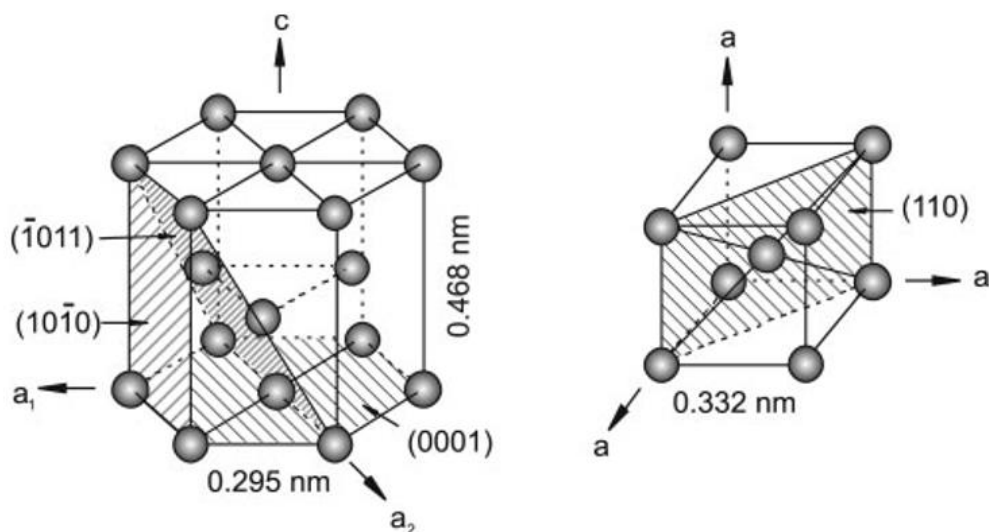
Outra característica importante é a biocompatibilidade que permite a fabricação de componentes para implantes e próteses, pois apresentam alta interação com tecidos vivos e menor risco de alergia e reações adversas com o organismo em relação a outros materiais metálicos (BUIJS, 2008; BANSI DHAR MALHOTRA, 2018).

O titânio, assim como alguns outros metais pode se cristalizar em várias estruturas cristalinas, mas essa alteração depende de especificidades da taxa de variação da temperatura. Esse metal possui estrutura hexagonal compacta (HC) à temperatura ambiente, esta fase é denominada fase alfa (α) e é termodinamicamente estável até a temperatura de 882 ° C, na qual se transforma numa estrutura cúbica de corpo centrado (C), conhecida como fase beta (β), que se mantém estável até ser atingida a temperatura de fusão mencionada. A figura 7 exhibe as fases α e β . (AZEVEDO, 2003).

No caso do titânio comercialmente puro, a microestrutura, incluindo o tamanho de grão, e as propriedades mecânicas só podem ser modificadas por sequências de encruamento e recozimento. O resfriamento rápido a partir do campo beta não suprime a formação de fase alfa, mas forma contornos mais irregulares, resultando em maior resistência mecânica (AZEVEDO, 2003).

As ligas de titânio comerciais para biomateriais podem ser classificadas, em termos de microestrutura, como: α , $\alpha+\beta$ e β . A fase Ti- α possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta, enquanto a fase Ti- β apresenta uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (AZEVEDO, 2003).

Figura 7 – Estrutura cristalina da fase α e β do titânio.



Fonte: Adaptado de AZEVEDO, 2003.

O titânio é recoberto espontaneamente por um filme fino de TiO_2 devido à sua alta afinidade com o oxigênio, sendo a anodização um processo eletroquímico utilizado para aumentar a espessura do filme de óxido. Um filme de óxido cristalino se desenvolve formando um plano de separação entre o óxido e o metal. Esse filme é formado pela migração de metal e espécies de oxigênio (CIUCCIO e PASTOUKHOV, 2012).

3.7 Características do nióbio metálico

O nióbio (Nb) é um metal de densidade 8570 Kg/m^3 a 20°C . Esse metal possui, relativamente, um alto ponto de fusão a 2468°C se comparado a outros metais. Ele é o elemento de transição, seu número atômico é 41 e sua massa atômica é 92.91u (PEREIRA, 2015).

Em temperatura ambiente é encontrado na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). O nióbio possui uma excelente resistência à corrosão de ácidos concentrados. É um metal dúctil e de fácil processamento (PEREIRA, 2015). Em temperaturas muito baixas (abaixo de 9.26 Kelvin) se comporta como um supercondutor. Comercialmente ele é encontrado em sua forma metálica pura (99.8% ou mais) ou em forma de ligas (geralmente com titânio, zircônio ou tântalo) (OSMANDO, VAGNER, *et al.*, 2015).

O nióbio é ligeiramente mais eletronegativo e menor do que o seu predecessor na tabela periódica, ao mesmo tempo em que é praticamente idêntico em tamanho ao tântalo (Ta), que

possui maior massa. O elétron adicional contribui para a ligação metal-metal mais forte nos metais mais comercializados, que conduz a um ponto de fusão mais elevado (OSMANDO , VAGNER , *et al.*, 2015).

O nióbio exibe todos os estados de oxidação formal de +5 até -1, mas seu estado mais estável é +5. Com óxidos de nióbio existem em diferentes estequiometrias, como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO) (OSMANDO , VAGNER , *et al.*, 2015).

3.8 Preparação da superfície

Para a obtenção dessa mudança na coloração e para formação dessa camada protetora deve-se tomar alguns cuidados quanto: ao acabamento de superfície do material, à estrutura metalúrgica do material utilizado, ao pré-tratamento, à anodização, e à selagem da camada anódica. Essa camada por ser uma oxidação eletrolítica do próprio metal, tenderá a salientar os defeitos existentes ou mesmo amplificar algumas irregularidades ou defeitos que não eram tão visíveis (BERTOL, TESSEMANN, *et al.*, 2009).

Materiais metálicos que terão a superfície tratada devem estar limpos de qualquer partícula que pode prejudicar o processo (poeiras, cavacos, partes corroídas). Essa limpeza deve ser feita para garantir uma aplicação uniforme e boa aderência do tratamento de superfície. Alguns materiais são recobertos de óleo para evitar a corrosão em mudança de operação. O material deve ter rugosidade suficiente para facilitar a adesão do óxido, no entanto não muito alta para produzir um acabamento liso de alta qualidade (IPPC DIRECTIVE, 2006).

Para evitar problemas na aderência do óxido deve-se realizar um acabamento superficial de maneira a retirar irregularidades que implicariam em uma má distribuição dessa camada de óxido formada. Assim como impurezas na superfície podem interferir as reações e danificar o filme, fazendo com que seja necessária uma decapagem do metal, melhorando o aspecto da camada resultante (BERTOL, TESSEMANN, *et al.*, 2009). A remoção da camada de óxido pode ser por via química: com a imersão em solução ácida e após lavagem em uma solução fortemente alcalina de soda cáustica que fará dissolução da camada de óxido. E por via mecânica, com o auxílio de uma lixadeira que fará a remoção mecânica do filme e uniformização da superfície (MENEHES, 2006). Neste trabalho a preparação será realizada através da via mecânica, para as amostras de titânio, ou seja, para realizar o controle

da rugosidade serão feitos lixamento e polimento de diferentes granulações. Assim como o método mecânico, processos electrolíticos e químicos são também muito utilizados na produção de superfícies lisas. (IPPC DIRECTIVE, 2006).

4 ESTADO-DA-ARTE

Existem muitos estudos acerca da evolução de óxido por via do processo de anodização. Os processos de anodização do titânio e do nióbio são frequentemente analisados devido ao fato de que os mesmos possuem boa compatibilidade com o tecido humano. O processo com o titânio é ainda mais comum na literatura devido sua menor densidade e sua capacidade de formação de poros na camada de óxido. Alguns pesquisadores aliam este processo à produção de nanotubos de titânio.

Os autores alteraram algumas variáveis do processo e analisaram o crescimento óxido. Kumari e Mohan (2017) variaram o eletrólito utilizado no processo e foi obtida morfologia tubular em todas as amostras em que a composição do eletrólito existem íons de fluoreto. Cely, Toro, et Al. (2014), utilizaram como eletrólito o ácido H_3PO_4 e como resultado foi obtido alteração na espessura do óxido, na rugosidade e na taxa de desgaste. Silva (2017) utilizou o ácido H_3PO_4 alterando a concentração e tempo de contato, foi observada a influência da alteração dos parâmetros na formação do filme, na porosidade e espessura. Fan e Wan (2017) variaram a distância entre o eletrodo positivo e o corpo de prova e para as determinadas condições utilizadas encontrou que diminuir a distância do corpo de prova e do eletrodo aumenta a taxa de crescimento de óxido. Alves, Wenger, et Al. (2017) avaliaram a propensão a corrosão no óxido de titânio, nas determinadas condições de processo obteve que a morfologia, a composição e a estrutura da camada porosa auxiliam na proteção contra corrosão comparando com o titânio sem tratamento.

A anodização de titânio com o intuito de alteração de cor é também largamente estudada para sua utilização como joias devido a ampla escala cromática atingida no processo e também como diferenciação de componentes cirúrgicos ou protéticos. Alguns autores analisaram a mudança cor formada pelo óxido a partir da alteração de determinadas variáveis. Cridling, Charriere, et Al. (2017) variaram a tensão e mediram a rugosidade antes e depois, observaram que tanto a rugosidade do substrato quanto o processo de anodização influenciam a rugosidade superficial do titânio anodizado e que para as condições estudadas, as amostras

mais rugosas exibiram cores menos saturada. Napoli, Paura, et Al. (2018) utilizaram titânio grade 2 e grade 5, variaram a tensão e comparou as cores formadas no padrão *CIELAB color space*, foi encontrado que o titânio grade 5 a partir de 150V produz um óxido cinza altamente resistivo. Hwang, Choi, et Al., (2017) utilizaram ligas de Ti-Au, Ti-Cr, Ti-Cu, Ti-Mn, Ti-Mo, Ti-Nb, Ti-V e Ti-Zr; observaram que as ligas de Ti-Au, Ti-Cr, Ti-Cu, Ti-Mn, Ti-V exibiram um padrão de cores distintas em relação ao titânio puro anodizado e as ligas com os metais de transição Ti-Mo, Ti-Nb, e Ti-Zr não alteram a escala cromática. Balaji e Pradhan (2017) variaram a tensão, a concentração do eletrólito e a temperatura, obtiveram que a espessura da camada de óxido foi influenciada pelos três parâmetros; e desenvolveu um modelo matemático de combinações de parâmetros otimizados para uma determinada espessura de óxido desejada. Tsanka (2014) variou o tempo no procedimento e verificou que para tempos maiores que 3 horas a rugosidade aumenta pois ocorre surgimento de crateras na superfície.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais utilizados

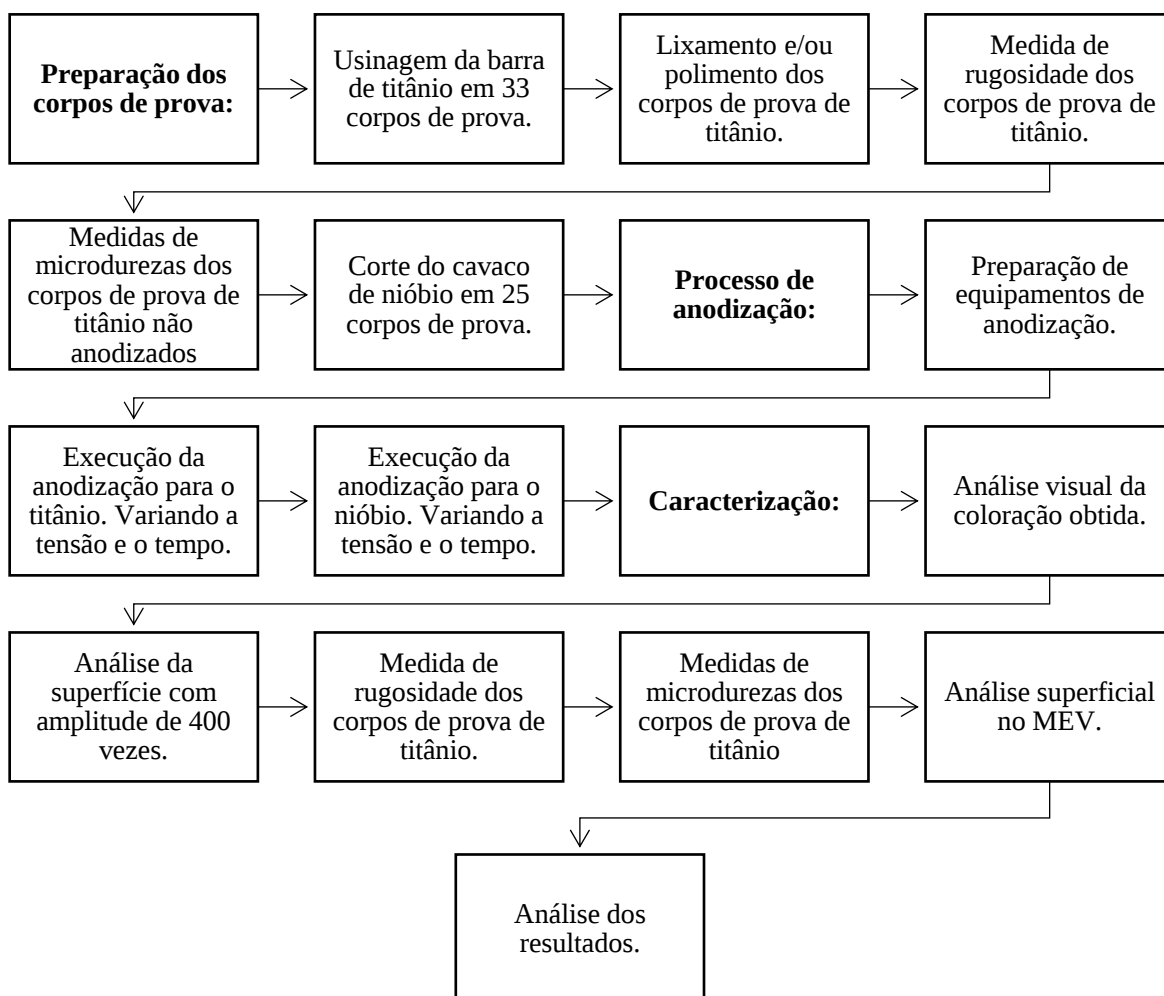
Para a realização deste trabalho, foram utilizados como materiais os itens a seguir:

- Barra de titânio – para confecção de corpos de prova;
- Cavaco de nióbio – para confecção de corpos de prova;
- Malha de aço inoxidável – utilizada na montagem do sistema de anodização;
- Solução de fosfato trissódico de concentração 5g/l – utilizada na montagem do sistema de anodização;

5.2 Métodos

As atividades para a realização do presente trabalho estão representadas no fluxograma da figura 8. Cada região representa uma etapa da preparação, execução e caracterização dos corpos de prova.

Figura 8 – Fluxograma de atividades realizadas.



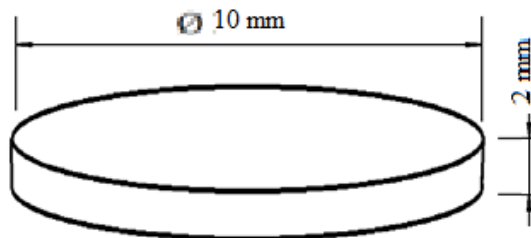
Fonte: Própria (2018).

5.3 Preparação dos corpos de prova

5.3.1 Corpos de prova de titânio

Para o experimento com titânio foi utilizada uma barra de 100 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro. Os corpos de prova foram usinados em um torno mecânico Romi modelo PRN 320 em 33 corpos de prova com dimensões de 10 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, como ilustrado na figura 9. O corpo de prova usinado está representado na figura 10.

Figura 9 – Forma e dimensões dos corpos de prova usinados de titânio.



Fonte: Própria (2018).

Figura 10 – Corpo de prova de titânio.



Fonte: Própria (2018).

Os procedimentos de anodização de 30 corpos de prova de titânio foram realizados conforme os parâmetros ilustrados na tabela 1. Aplicou-se 05 tensões diferentes (20, 45, 70, 95 e 120V), três valores de rugosidade e com tempos de 5 e 60 segundos.

Tabela 1 – Experimentos realizados nos corpos de prova de titânio.

Procedimento	Tempo (s)	Tensão (V)				
		20	40	60	80	100
Lixa 240 mesh	5	CP-1	CP-2	CP-3	CP-4	CP-5
	60	CP-6	CP-7	CP-8	CP-9	CP-10
Lixa 600 mesh	5	CP-11	CP-12	CP-13	CP-14	CP-15
	60	CP-16	CP-17	CP-18	CP-19	CP-20
Pasta de diamante 3µm	5	CP-21	CP-22	CP-23	CP-24	CP-25
	60	CP-26	CP-27	CP-28	CP-29	CP-30

Fonte: Própria (2018).

Três corpos de prova (CP-31, CP-32 e CP-33) foram separados para serem utilizados como referência de caracterização de microdureza entre os corpos de prova anodizados e não-anodizados.

5.3.1.1 Análise química dos corpos de prova de titânio

Para verificar a composição dos corpos de prova de titânio, foi utilizado um equipamento de espectrometria de emissão ótica, modelo *FOUNDRY-MASTER Xpert*. Neste procedimento ocorre a aplicação de energia elétrica na forma de um arco elétrico gerado entre um eletrodo e o corpo de prova, em que os átomos vaporizados são levados a um estado de alta energia. Esses átomos criam um espectro de emissão específico para cada elemento. Assim, a partir de um banco de dados, o equipamento identifica quais os materiais presentes no corpo prova. Para realização da análise é necessária que a superfície seja plana, com uma espessura maior que 1mm e largura maior do que 5mm. Os corpos de prova de nióbio não tiveram sua composição analisada com este método devido suas dimensões serem inferiores às dimensões necessárias.

5.3.1.2 Processo de lixamento e polimento dos corpos de prova de titânio

Para que se pudessem obter corpos de provas de rugosidade controlada, realizou-se lixamento e polimento nos corpos de prova como descrito na tabela 2. Foram utilizadas lixas de 240 mesh (#240), 600 mesh (#600) em lixadeiras automáticas, modelo *Struers Grinding* e pano de polimento com pasta de diamante 3µm em uma politriz *Struers Polishing*.

Tabela 2 – Experimentos para ajuste de rugosidade dos corpos de prova.

Procedimento	Corpos de prova
Lixa 240 mesh	CP-1, CP-2, CP-3, CP-4, CP-5, CP-6, CP-7, CP-8, CP-9, CP-10.
Lixa 600 mesh	CP-11, CP-12, CP-13, CP-14, CP-15, CP-16, CP-17, CP-18, CP-19, CP-20.
Pano de polimento pasta de diamante 3 μ m	CP-21, CP-22, CP-23, CP-24, CP-25, CP-26, CP-27, CP-28, CP-29, CP-30.

Fonte: Própria (2018).

Os corpos de prova CP-31, CP-32 e CP-33 foram respectivamente, lixados com lixa 240 mesh, lixa 600 mesh e polidos com pasta de diamante 3 μ m.

5.3.1.3 Medição da rugosidade dos corpos de prova de titânio antes e depois da anodização

As rugosidades dos corpos de prova foram medidas com um rugosímetro de contato da marca Tesa, modelo *Portable roughness tester* RUOSURF 20 com ponta de diamante, figura 11. Foram feitas duas medições em cada corpo de prova. O Parâmetro de análise utilizado é o Ra e cut-off de 0,8mm.

Figura 11 – Rugosímetro Tesa RUGOSURF 20.



Fonte: Própria (2018).

5.3.1.4 Avaliação da microdureza para os corpos de prova de titânio antes e depois da anodização

Para verificar a microdureza Vickers (HV) da superfície dos corpos de prova foi utilizado o equipamento de microdureza da marca *Shimadzu*, modelo HMV-2T-E (Figura 12). Foi utilizado carga de 245,2 mN (25gf) e tempo de endentação de 15 segundos. Foram executados 03 ensaios em cada corpo de prova (tabela 3) e em seguida calculada a média de cada. As medidas foram realizadas nos corpos de prova CP-31, CP-32 e CP-33.

Figura 12 – Equipamento de microdureza Shimadzu HMV-2T E.



Fonte: Própria (2018).

Tabela 3 – Medidas de dureza dos corpos de prova de titânio não anodizados.

Procedimento de ajuste de rugosidade	Corpo de prova	Medidas de dureza
Lixa 240 mesh	CP-31	03 medidas
Lixa 600 mesh	CP-32	03 medidas
Pasta de diamante 3 μ m	CP-33	03 medidas

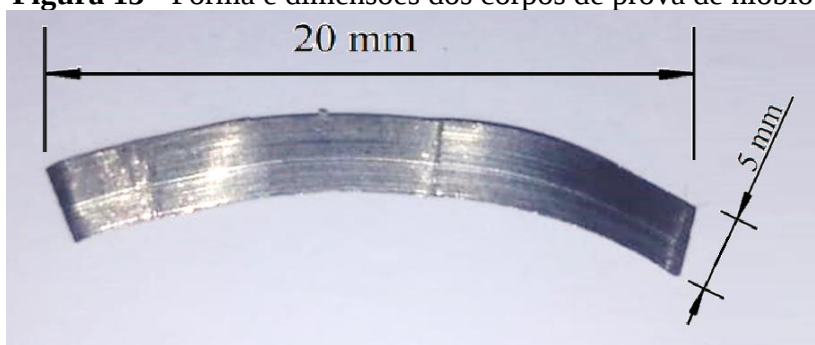
Fonte: Própria (2018).

5.3.2 Corpos de prova de nióbio

Foram utilizados corpos de prova de nióbio metálico em forma de cavaco obtido como uma doação para pesquisas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O cavaco foi cortado em segmentos de dimensões de aproximadamente 20 mm, largura de 5 mm

e espessura de 0,5 mm (Figura 13). De acordo com o fornecedor, a composição do nióbio é de pureza maior que 99,8 (CAS 7440-03-1). Foram confeccionados 25 corpos de prova de nióbio, 24 para comparar em função do tempo e tensão e 01 para verificar a camada de óxido em região de fronteira entre a região anodizada e a região não anodizada.

Figura 13 - Forma e dimensões dos corpos de prova de nióbio.



Fonte: Própria (2018).

Para o nióbio metálico foram feitas comparações da intensidade da cor em função da tensão (15, 20, 45, 70, 95 e 120V) e do tempo (5 e 60 segundos), como exhibe a tabela 4. Em relação ao nióbio, não se avaliou a rugosidade, pois o mesmo estava em forma de cavaco com espessura muito fina, o que inviabiliza o ajuste de rugosidade por lixamento.

Tabela 4 – Corpos de prova de nióbio.

Tempo (s)	Tensão (V)					
	15	20	45	70	95	120
5	CP-A	CP-B	CP-C	CP-D	CP-E	CP-F
5	CP-G	CP-H	CP-I	CP-J	CP-K	CP-L
60	CP-M	CP-N	CP-O	CP-P	CP-Q	CP-R
60	CP-S	CP-T	CP-U	CP-V	CP-W	CP-X

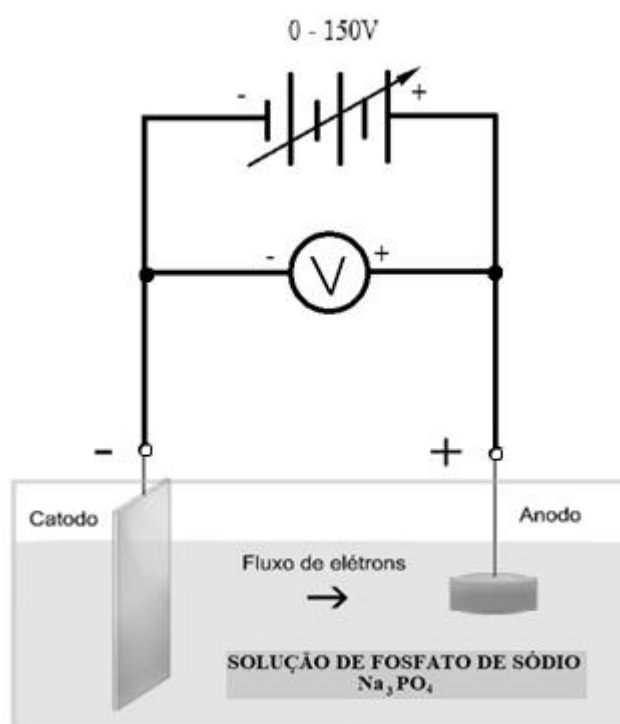
Fonte: Própria (2018).

5.4 Preparação do processo de anodização

Nesta etapa, os corpos de prova de titânio e de nióbio foram submergidos em um banho de sal ácido de solução de fosfato trissódico (Na_3PO_4) e foi aplicada uma corrente com tensões controladas, figura 14. A concentração da solução aquosa de fosfato trissódico foi de 5g/l (WADKWANI, 2016). A montagem dos equipamentos utilizados foi uma associação de três fontes de tensão contínua controlável da marca Minipa e modelo MPL-3303 (Figura 15) em

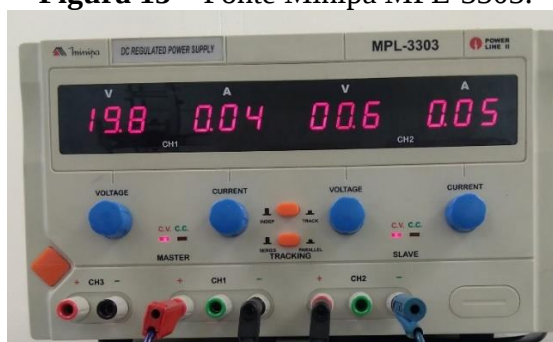
série ligando o polo positivo ao corpo de prova e o negativo um catodo de malha de aço inoxidável, figura 14. A associação das fontes foi necessária, pois cada uma possibilitava apenas uma tensão máxima de 50V, assim, para atingir o valor de 120V foi feita a associação. Para o controle da corrente e tensão foi utilizado um multímetro da marca *Fluke* modelo *True RMS FLUKE-179*. As ligações do circuito foram feitas por cabos com pinos banana e garras jacaré.

Figura 14 – Circuito do processo de anodização.



Fonte: Própria (2018).

Figura 15 – Fonte Minipa MPL-3303.



Fonte: Própria (2018).

5.5 Visualização superficial dos corpos de prova ensaiados

Após os experimentos, as superfícies dos corpos de prova foram visualizadas com a utilização de uma câmera de 13 megapixels e registradas para verificar a alteração das cores e a uniformidade do óxido nos corpos de prova. A estrutura da superfície também foi analisada com um aumento de 400 vezes no próprio equipamento onde foram realizados os testes de microdureza (microdurômetro *Shimadzu* HMV-2T E), figura 12. Essa análise foi feita para verificar descontinuidades na camada de óxido obtida.

5.6 Avaliação da camada de óxido após anodização no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

5.6.1 Titânio

Os corpos de prova de titânio avaliados foram os referentes aos experimentos na tabela 5.

Tabela 5 – Amostras para análise da espessura do óxido após a anodização.

Experimento realizado	Parâmetros fixos	Variável	Corpo de prova
Avaliação do tempo de anodização	Lixa de #600 70V	5s	CP-13
		60s	CP-18
Avaliação da rugosidade	95V 60s	#240	CP-9
		#600	CP-19
		3 μ m	CP-29
Avaliação da tensão	Lixa de #600 60s	20V	CP-16
		70V	CP-18
		120V	CP-20

Fonte: Própria (2018).

O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN. Pretendia-se, com isso, comparar alterações na superfície em função do tempo, da rugosidade e da tensão.

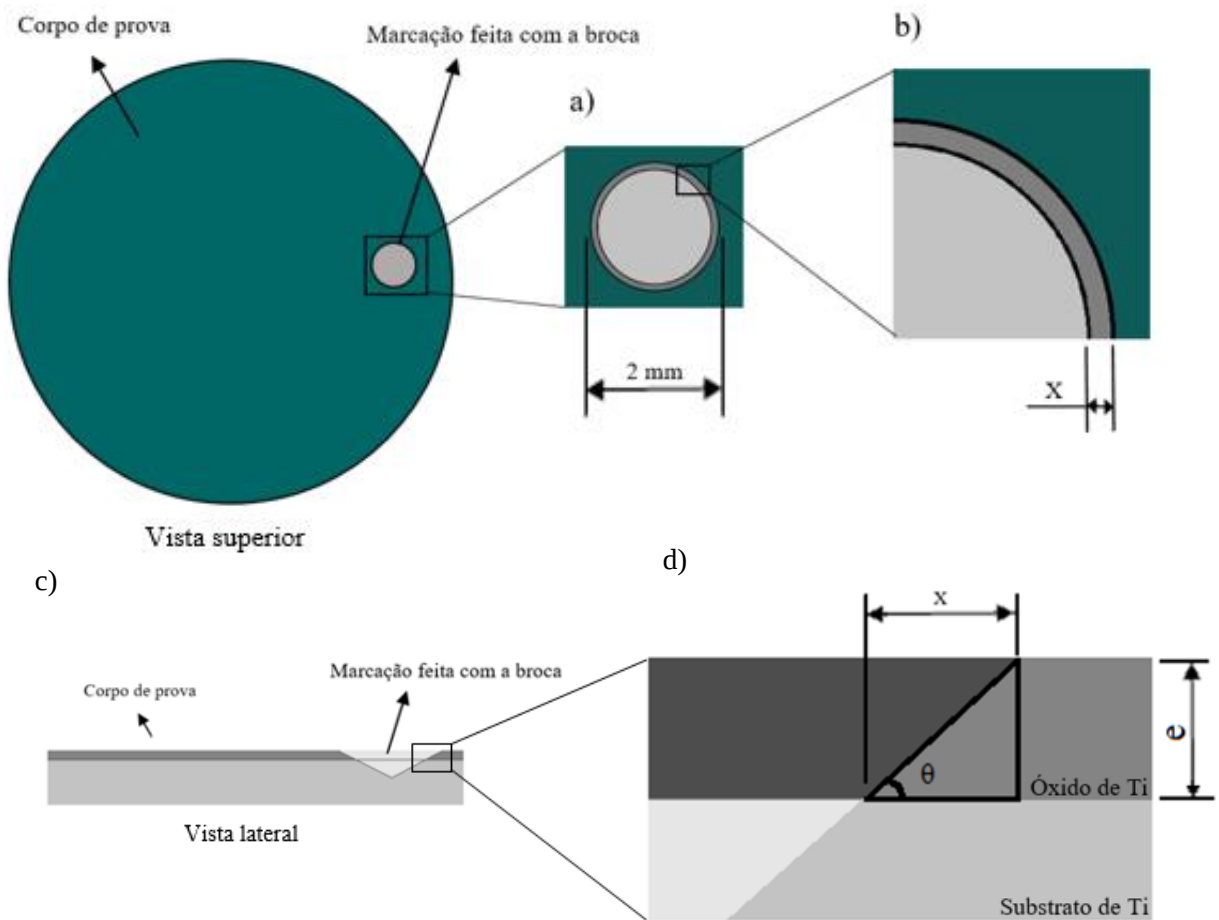
5.6.2 Medição da camada de óxido nos corpos de titânio após a anodização

Para realizar a medição da espessura da camada de óxido, foram feitas marcações cônicas de aproximadamente 2 mm de diâmetro, como demonstrado na figura 16a com uma broca de aço rápido e ponta com ângulo de 118° em uma furadeira vertical. A partir da diferença dos diâmetros que serão visualizadas no MEV pretendia-se identificar a dimensão X da camada de óxido, como demonstra a figura 16b e com isso calcular a espessura da camada de óxido de

acordo com a relação trigonométrica representada nas figuras 16c e 16d. O valor da espessura (e) é igual a X vezes a tangente de θ .

$$e = X \cdot \tan\theta \quad (2)$$

Figura 16 – Esquema de marcação dos corpos de prova para análise no MEV.



X → valor a ser medido

e → espessura da camada de óxido

$\theta = 59^\circ$ → ângulo referente à retirada de material pela broca.

Fonte: Própria (2018).

5.6.3 Experimento para avaliação da transição entre o metal base e a camada anodizada do nióbio

Foi realizada também análise no MEV em um corpo de prova de nióbio que foi anodizado em uma parte e não sofreu anodização outra, como esquematizado na figura 17. A área a ser analisada é a divisa entre as duas partes, com o intuito de verificar a estrutura do óxido nessa região.

Figura 17 – Nióbio com região anodizada e região como recebida.



Fonte: Própria (2018).

6 DISCUSSÕES E RESULTADOS

6.1 Análise química dos corpos de prova de titânio

A análise química obtida pelo equipamento de espectrometria de emissão ótica está representada na tabela 6. Esse resultado confirma que o material possui em maior quantidade o titânio. Sendo assim, o grau de pureza dos corpos de prova de titânio é de 89,3%.

Tabela 6 – Composição das amostras de titânio.

Ti (%)	Al (%)	V (%)	Fe (%)	W (%)	Nb (%)	Outros (%)
89,3	6,25	4,08	0,165	0,0688	0,05	0,0862

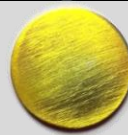
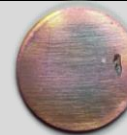
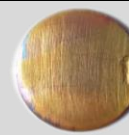
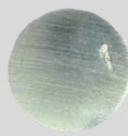
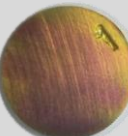
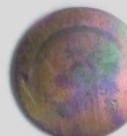
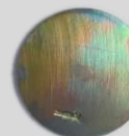
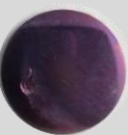
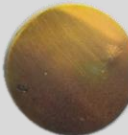
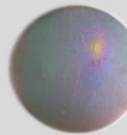
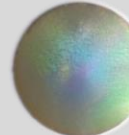
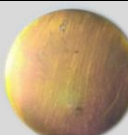
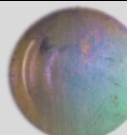
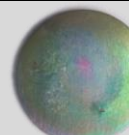
Fonte: Própria (2018).

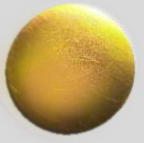
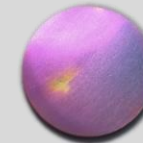
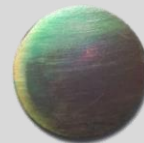
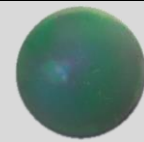
6.2 Avaliação superficial dos corpos de prova anodizados

6.2.1 Colorações atingidas pelos corpos de prova de titânio

Para os corpos de prova de titânio, no quadro 1, os corpos de prova apresentaram a propriedade furta-cor, ou seja, a cor é alterada conforme a luz que se projeta sobre a superfície. Ainda assim, as cores variaram de acordo com a tensão de maneira condizente à bibliografia.

Quadro 1 – Imagens dos corpos de prova de titânio anodizados, em função do tempo, da rugosidade média e da tensão.

Rugosidade	Tempo	Tensão				
		20V	45V	70V	95V	120V
(0,17 ±0,03) µm (Lixa de #240)	5s					
		CP-01	CP-02	CP-03	CP-04	CP-05
	60s					
		CP-06	CP-07	CP-08	CP-09	CP-10
(0,09 ±0,02) µm (Lixa de #600)	5s					
		CP-11	CP-12	CP-13	CP-14	CP-15
	60s					

		CP-16	CP-17	CP-18	CP-19	CP-20
(0,06 ±0,01) µm (Past a de diamante 3µm)	5s					
		CP-21	CP-22	CP-23	CP-24	CP-25
	60s					
		CP-26	CP-27	CP-28	CP-29	CP-30

Fonte: Própria (2018).

Em função da comparação entre os tempos de anodização foram observadas diferenças de tonalidade da cor para a menor tensão (20V), em que os corpos de prova de 5s possuíam coloração roseada/cobre e as de 60 segundos, coloração predominantemente roxa.

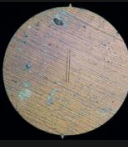
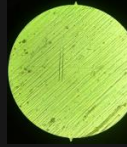
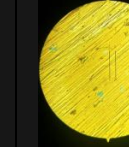
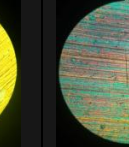
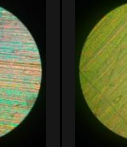
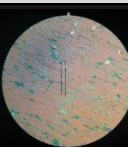
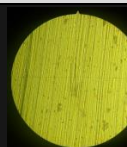
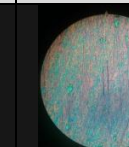
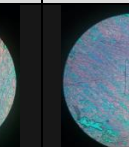
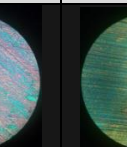
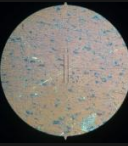
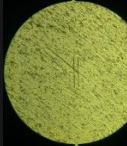
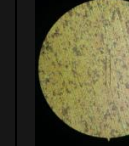
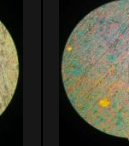
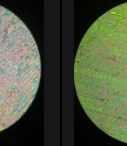
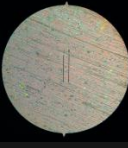
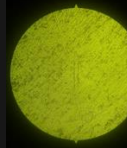
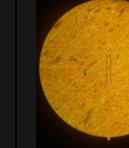
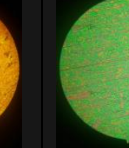
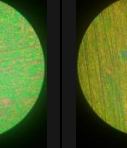
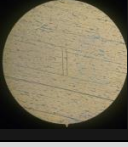
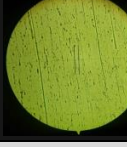
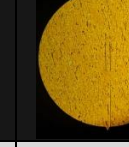
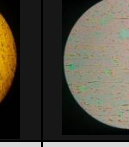
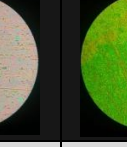
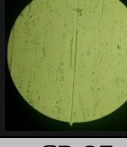
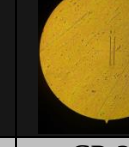
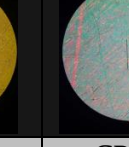
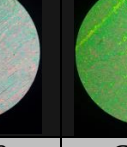
Em função da tensão elétrica de anodização, os corpos de prova anodizados a 20V apresentaram a propriedade furta-cor entre as cores roxo, rosa e bronze. Os corpos de prova anodizados com 45V obtiveram coloração sempre em tons de azul, o CP-02 e o CP-22 obtiveram uma coloração de azul mais escuro devido à uma leve alteração na tensão durante o processo. Os corpos de prova anodizados a 70V obtiveram constância de cor na superfície, além de apresentar a coloração mais forte e brilhante, a propriedade furta-cor foi entre o amarelo e o rosa, sendo o amarelo predominante. Os corpos de prova anodizados a 95V e 120V as cores variaram entre o verde, roxo e amarelo, a propriedade-furta cor foi entre as regiões verdes e roxas, sendo a cor roxa predominante para as tensões de 95V e verde para as tensões de 120V.

Em função da rugosidade, os corpos de prova polidos obtiveram aspectos com menos descontinuidades em relação aos corpos de prova lixados para todas as tensões, assim como os que foram lixados com a lixa de 600 mesh obtiveram menos descontinuidades que os lixados com a lixa de 240 mesh.

6.2.2 Avaliação superficial dos corpos de prova de titânio: Estrutura da superfície

Com ampliação de 400 vezes foi possível verificar a estrutura da superfície de óxido. Uma imagem de cada corpo de prova está representada no quadro 2.

Quadro 2 – Imagens dos corpos de prova de titânio anodizados, em função do tempo, da rugosidade média e da tensão, aumento de 400 vezes.

Rugosidade	Tempo	Tensão				
		20V	45V	70V	95V	120V
(0,17 ±0,03) µm (Lixa de #240)	5s					
		CP-01	CP-02	CP-03	CP-04	CP-05
	60s					
		CP-06	CP-07	CP-08	CP-09	CP-10
(0,09 ±0,02) µm (Lixa de #600)	5s					
		CP-11	CP-12	CP-13	CP-14	CP-15
	60s					
		CP-16	CP-17	CP-18	CP-19	CP-20
(0,06 ±0,01) µm (Past a de diamante 3µm)	5s					
		CP-21	CP-22	CP-23	CP-24	CP-25
	60s					
		CP-26	CP-27	CP-28	CP-29	CP-30

Fonte: Própria (2018).

Foi possível perceber algumas características a partir de comparações. Primeiramente que em função do tempo, os corpos de prova anodizados com 5 segundos apresentaram mais descontinuidades tanto para baixas tensões (20V) quanto para altas tensões (95V e 120V).

Outra observação foi que em função da tensão elétrica aplicada, os corpos de prova anodizados com baixos valores de tensão, no caso 20V, as camadas possuem muitas

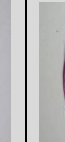
descontinuidades, visíveis nos corpos de prova: CP-01, CP-06, CP-11 e CP-16, no entanto, para os corpos de prova CP-21 e CP-26 não é tão visível devido ao polimento sofrido anteriormente ao processo. Os corpos de prova anodizados com valores de tensões, 95V e 120V apresentaram uma superfície com variação de cores, nestes casos ainda pode ser observado que os corpos de prova anodizados com 60 segundos ficaram com a superfície mais constantes do que com 5 segundos.

Quanto à rugosidade, os corpos de prova polidos possuíram um acabamento mais uniforme que os corpos de prova lixados, assim como os que foram lixados com a lixa de 600 mesh possuem, no geral ranhuras menores que os corpos de prova lixados com a lixa de 240 mesh.

6.2.3 Colorações atingidas pelos corpos de prova de nióbio

No quadro 3 estão representados os corpos de prova de nióbio e suas respectivas colorações.

Quadro 3 – Imagens dos corpos de prova de nióbio anodizados, em função do tempo e da tensão.

Tempo	Tensão											
	15V		20V		45V		70V		95V		120V	
5s												
	CP-A	CP-B	CP-C	CP-D	CP-E	CP-F	CP-G	CP-H	CP-I	CP-J	CP-K	CP-L
60s												
	CP-M	CP-N	CP-O	CP-P	CP-Q	CP-R	CP-S	CP-T	CP-U	CP-V	CP-W	CP-X

Fonte: Própria (2018).

Para mesmas tensões e tempos diferentes também foram observadas alterações na coloração. Essa alteração é visível para todas as tensões analisadas, as cores alteradas em tempos diferentes e mesmas tensões se diferem majoritariamente em relação a intensidade da cor. No caso dos corpos de prova de Nb anodizados a 15V a diferença de tempos alterou não só a intensidade da cor como alterou a própria cor, com o tempo de 5 segundos a cor atingida foi o bronze e para o tempo de 60 segundos a cor atingida foi a púrpura. Essa diferença pode ser justificada pelo tempo de reação da camada óxida com o meio, possibilitando, no caso de 60

segundos, um maior desenvolvimento da camada e melhor uniformidade do óxido. Comparativamente aos corpos de prova de titânio, para os mesmos parâmetros, as cores dos corpos de prova de nióbio apresentaram-se diferentes. Os corpos de prova de nióbio não apresentaram manchas de cores na superfície como nos corpos de prova de titânio em altas tensões (95 e 120V).

6.3 Rugosidade dos corpos de prova de titânio antes do processo de anodização

As medidas de rugosidade Ra antes do processo de anodização estão indicadas nas tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7 – Rugosidades medidas do grupo de corpos de prova lixados na lixa de 240 mesh antes do processo de anodização.

240 mesh										
Rugosidade Ra (μm)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,154	0,131	0,157	0,125	0,139	0,118	0,188	0,149	0,169	0,199
2ª medição	0,186	0,197	0,177	0,147	0,284	0,141	0,179	0,13	0,164	0,169
Média	0,170	0,164	0,167	0,136	0,212	0,130	0,184	0,140	0,167	0,184

Fonte: Própria (2018).

Tabela 8 – Rugosidades medidas do grupo de corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh antes do processo de anodização.

600 mesh										
Rugosidade Ra (μm)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,064	0,082	0,1	0,104	0,114	0,074	0,157	0,109	0,086	0,08
2ª medição	0,061	0,09	0,104	0,112	0,079	0,084	0,116	0,084	0,092	0,088
Média	0,0625	0,086	0,102	0,108	0,0965	0,079	0,1365	0,0965	0,089	0,084

Fonte: Própria (2018).

Tabela 9 – Rugosidades do grupo de corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ antes do processo de anodização.

$3\mu\text{m}$										
Rugosidade Ra (μm)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,068	0,072	0,059	0,073	0,057	0,076	0,065	0,06	0,069	0,12
2ª medição	0,061	0,046	0,053	0,042	0,061	0,062	0,076	0,062	0,08	0,048
Média	0,0645	0,059	0,056	0,0575	0,059	0,069	0,0705	0,061	0,0745	0,084

Fonte: Própria (2018).

Assim foi possível separar as amostras em três médias distintas de rugosidades. Para os corpos de prova lixados na lixa de 240 mesh foi obtida a média de $(0,17 \pm 0,03) \mu\text{m}$, para os corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh foi obtida a média de $(0,09 \pm 0,02) \mu\text{m}$ e para os corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ foi obtida a média de $(0,06 \pm 0,01) \mu\text{m}$.

6.4 Rugosidade dos corpos de prova de titânio após o processo de anodização

A rugosidade após o processo de anodização foi medida da mesma maneira que antes da anodização. Os valores encontrados podem ser observados nas tabelas 11, 12 e 13.

Tabela 10 – Rugosidades medidas dos corpos de prova lixadas na lixa de 240 mesh após o processo de anodização.

240 mesh										
Rugosidade Ra (μm)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,155	0,119	0,139	0,141	0,152	0,163	0,163	0,121	0,14	0,174
2ª medição	0,214	0,118	0,213	0,12	0,152	0,121	0,197	0,127	0,173	0,162
Média	0,185	0,119	0,176	0,131	0,152	0,142	0,180	0,124	0,157	0,168

Fonte: Própria (2018).

Tabela 11 – Rugosidades medidas dos corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh após o processo de anodização

600 mesh										
Rugosidade Ra (μm)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,06	0,066	0,093	0,093	0,069	0,059	0,085	0,069	0,06	0,078
2ª medição	0,064	0,083	0,097	0,086	0,072	0,062	0,09	0,072	0,055	0,063
Média	0,062	0,0745	0,095	0,0895	0,0705	0,0605	0,0875	0,0705	0,0575	0,0705

Fonte: Própria (2018).

Tabela 12 – Rugosidades medidas dos corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ após o processo de anodização.

3 μm					
Rugosidade Ra (μm)	20V	45V	70V	95V	120V

	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	0,049	0,048	0,046	0,03	0,05	0,061	0,06	0,05	0,054	0,047
2ª medição	0,061	0,046	0,055	0,031	0,053	0,062	0,066	0,053	0,062	0,035
Média	0,055	0,047	0,0505	0,0305	0,0515	0,0615	0,063	0,0515	0,058	0,041

Fonte: Própria (2018).

Para os corpos de prova lixados na lixa de 240 mesh foi obtida a média de $(0,15 \pm 0,03) \mu\text{m}$, para os corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh foi obtida a média de $(0,07 \pm 0,01) \mu\text{m}$ e para os corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ foi obtida a média de $(0,05 \pm 0,01) \mu\text{m}$.

6.5 Comparação entre a rugosidade antes e depois do processo de anodização dos corpos de prova de titânio

Assim, comparando a rugosidade média de cada grupo antes e depois a anodização obtém-se a tabela 14. Pela tabela é possível perceber uma alteração em todas as médias de rugosidade, houve uma diminuição na rugosidade, principalmente para o grupo com maior rugosidade (lixados na lixa de 240 mesh).

Tabela 13 – Comparação entre as médias de rugosidade.

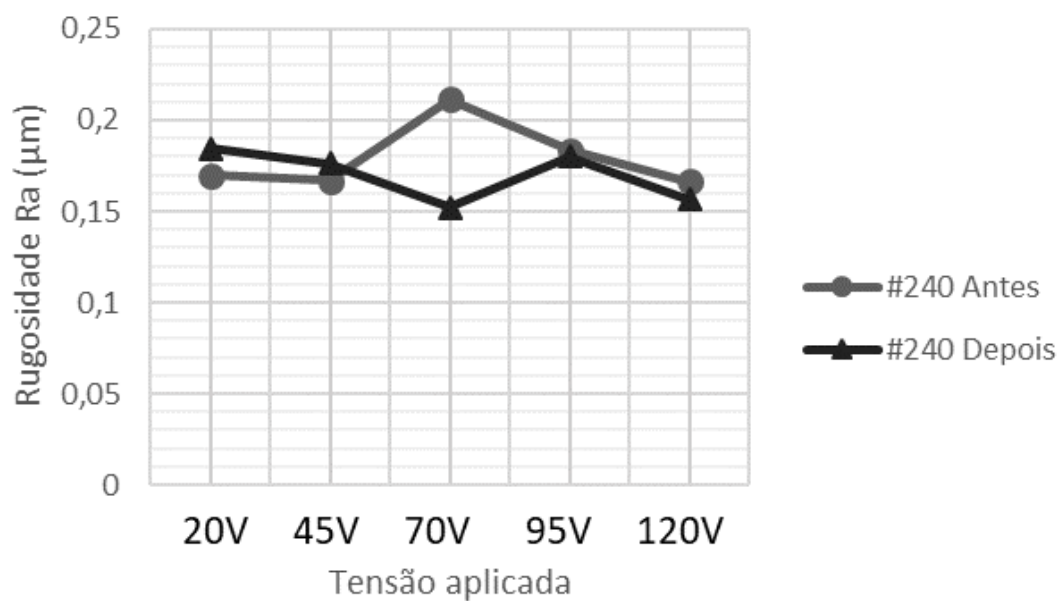
Corpos de prova	Ra antes (μm)	Ra depois (μm)
Lixados com lixa de 240 mesh	$0,17 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
Lixados com lixa de 600 mesh	$0,09 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$
Polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$	$0,06 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$

Fonte: Própria (2018).

Para os corpos de prova lixados na lixa de 240 mesh foi observado uma redução na rugosidade de 11,76%, para os corpos de prova lixados na lixa de 600 mesh a redução na rugosidade de 22,22% e para os corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ a redução na rugosidade de 16,67%.

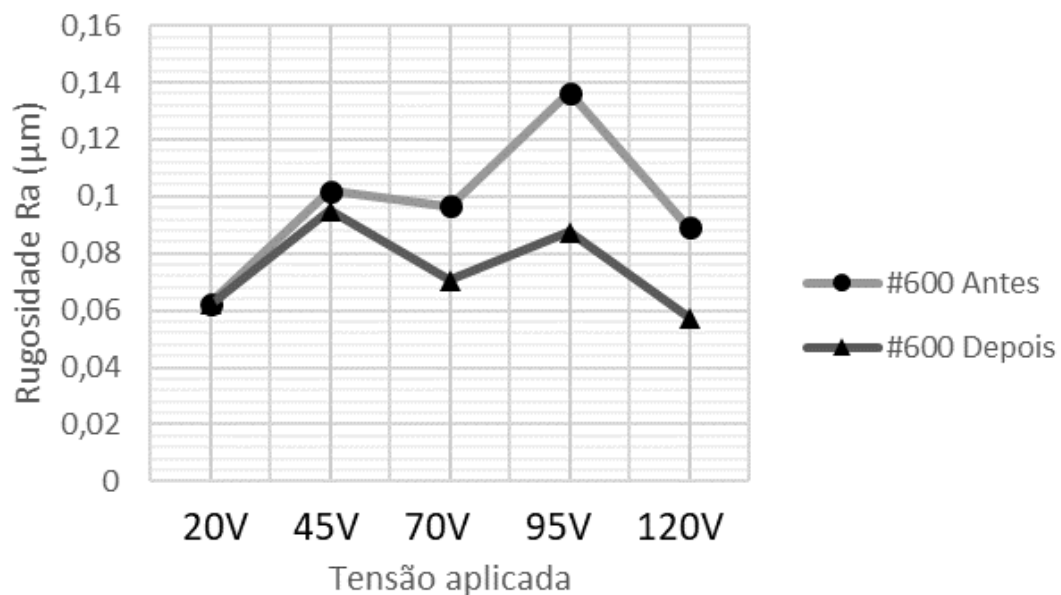
As figuras 18, 19, 20, 21, 22 e 23 exibem que o valor de rugosidade média reduziu após o processo de anodização. Para verificar se essa redução é proporcional ao aumento de tensão foram plotados os gráficos das figuras 24, 25 e 26, que indicam a diferença entre as rugosidades médias antes e depois.

Figura 18 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh e tempo de 5s.



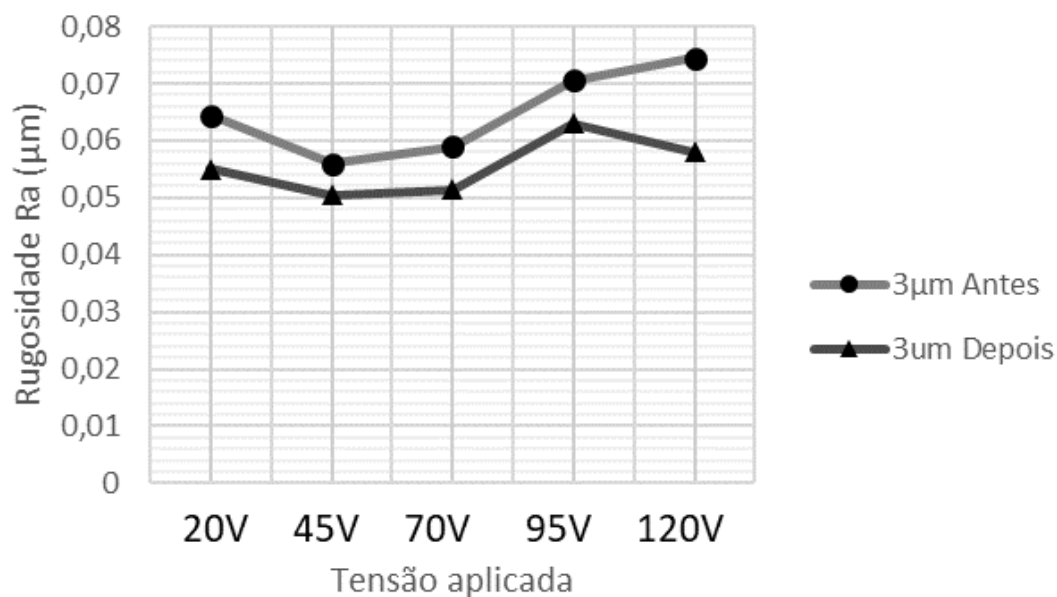
Fonte: Própria (2018).

Figura 19 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.



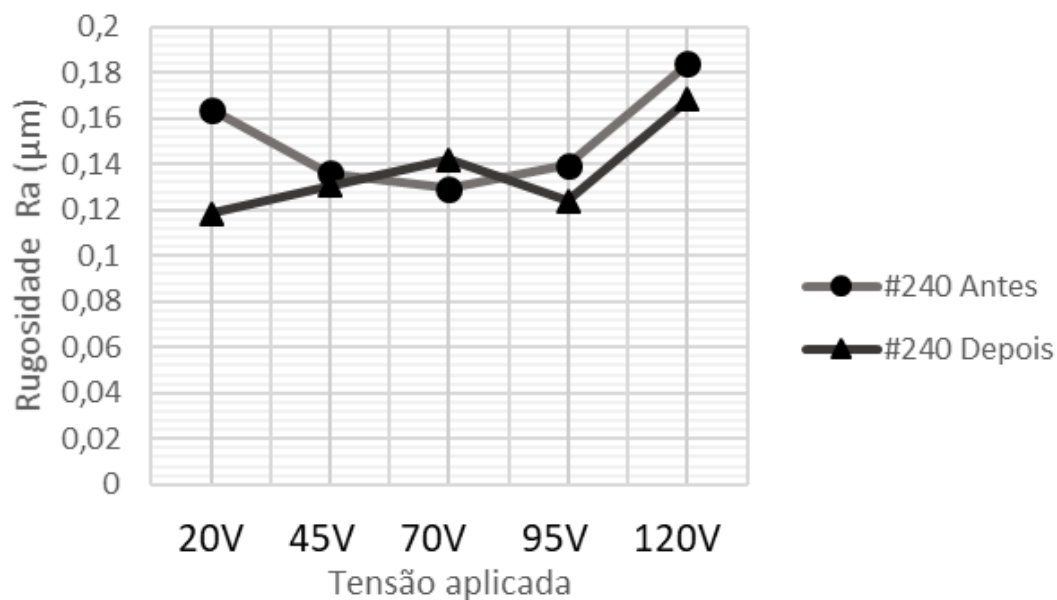
Fonte: Própria (2018).

Figura 20 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3 μ e tempo de 5s.



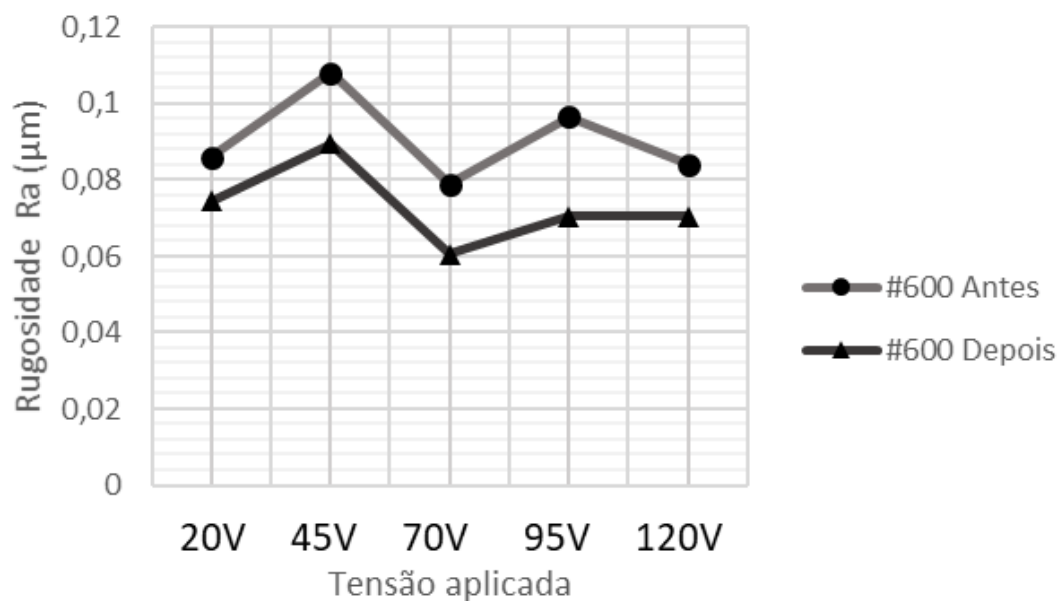
Fonte: Própria (2018).

Figura 21 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh e 60s de contato na anodização.



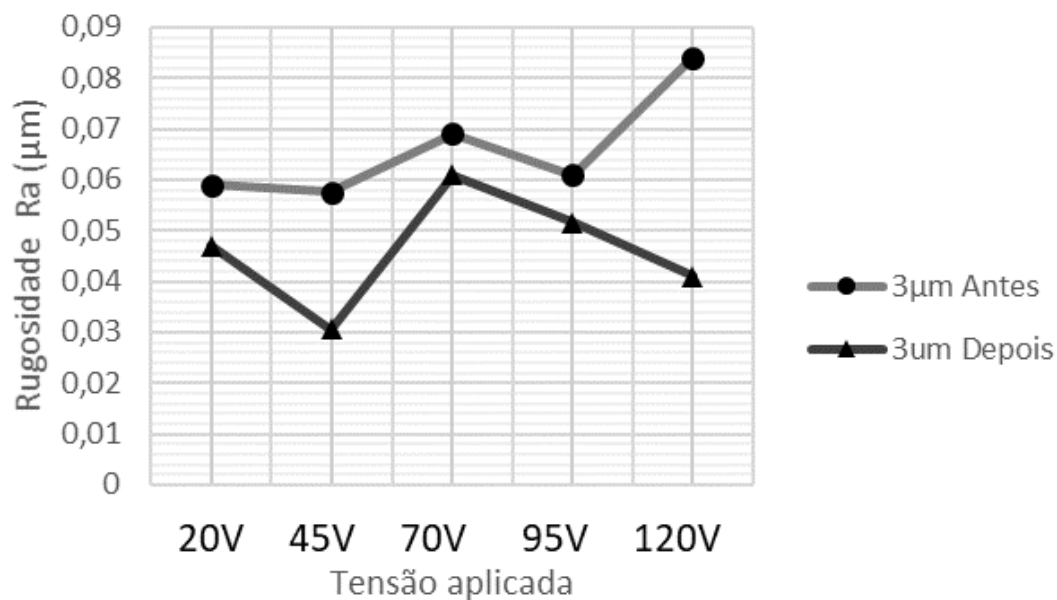
Fonte: Própria (2018).

Figura 22 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 60s.



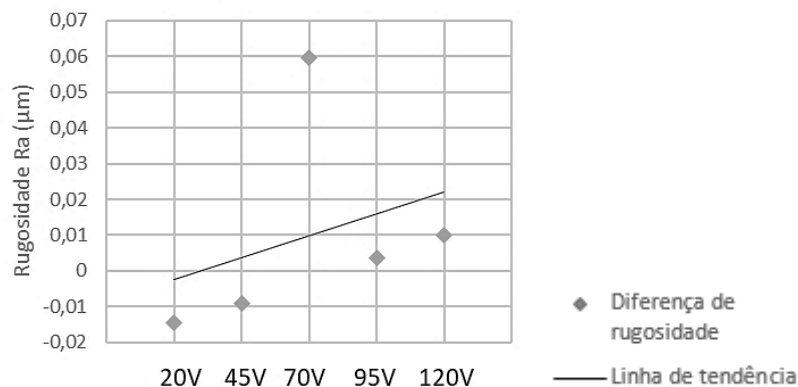
Fonte: Própria (2018).

Figura 23 – Rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3 μ e tempo de 60s.



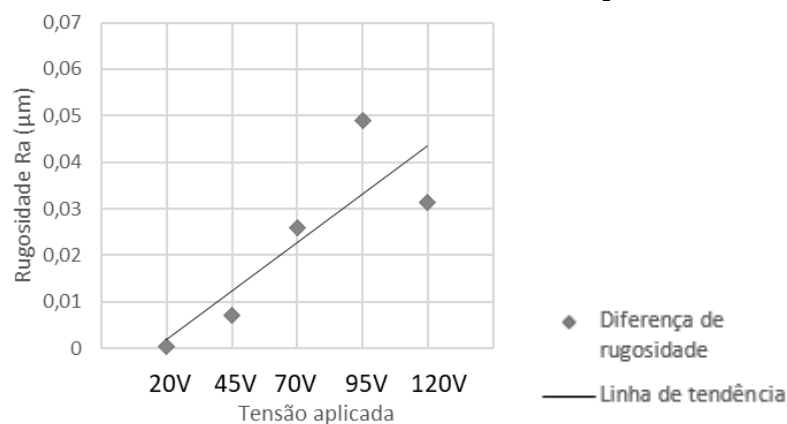
Fonte: Própria (2018).

Figura 24 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.



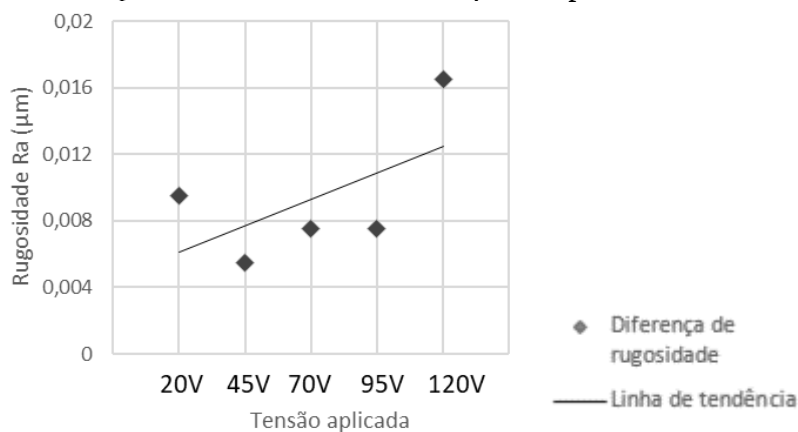
Fonte: Própria (2018).

Figura 25 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh e tempo de 5s.



Fonte: Própria (2018).

Figura 26 – Diferença entre as rugosidades antes e depois da anodização para os corpos de prova lixados com lixa de 3μ e tempo de 5s.



Fonte: Própria (2018).

De acordo com os gráficos 24, 25 e 26, as diferenças de rugosidade apresentam uma tendência crescente em relação à tensão aplicada, o que pode indicar uma relação diretamente proporcional da alteração da rugosidade com a tensão no processo. Alguns pontos não corresponderam ao crescimento linear da diferença, isso pode ser justificado por irregularidades superficiais dos corpos de prova no processo de lixamento ou polimento.

6.6 Microdureza dos corpos de prova de titânio antes do processo de anodização

O resultado de dureza obtido nos corpos de prova não anodizados está expresso na tabela 10, assim como suas médias e desvios padrão.

Tabela 14 – Dureza dos corpos de prova de sem anodização.

Corpos de prova	1ª medição	2ª medição	3ª medição	Média (HV)
Lixados com lixa de 240 mesh	256 HV	319 HV	337 HV	319 ±32
Lixados com lixa de 600 mesh	342 HV	318 HV	322 HV	322 ±10
Polidos com pasta de diamante de 3µm	321 HV	375 HV	254 HV	321 ±42

Fonte: Própria (2018).

Percebe-se que não há variação significativa de dureza entre os corpos de prova submetidos aos diferentes processos de adequação da superfície.

6.7 Medidas de microdureza após o processo de anodização dos corpos de prova de titânio

As medidas de dureza Vickers (HV), assim como a média e o desvio padrão de cada um dos corpos de prova podem ser observados nas tabelas 15, 16 e 17.

Tabela 15 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh após o processo de anodização.

Dureza (HV)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	372	404	361	388	292	320	340	275	232	474
2ª medição	257	354	332	344	331	296	323	326	363	353
3ª medição	282	352	306	323	356	368	473	267	286	337
Média	282	354	332	344	331	320	340	275	286	353

Fonte: Própria (2018).

Médias de todos as medições com uso de lixa de 240 mesh: (331 ± 55) HV.

Tabela 16 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh após o processo de anodização.

Dureza (HV)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	338	356	340	377	310	373	335	397	301	306
2ª medição	356	330	345	362	386	388	307	371	350	403
3ª medição	359	326	367	361	359	390	249	314	269	379
Média	356	330	345	362	359	388	307	371	301	379

Fonte: Própria (2018).

Médias de todos as medições com uso de lixa de 600 mesh: (357 ± 37) HV.

Tabela 17 – Resultado da microdureza Vickers (HV) dos corpos de prova polidos com pasta de diamante de $3\mu\text{m}$ após o processo de anodização.

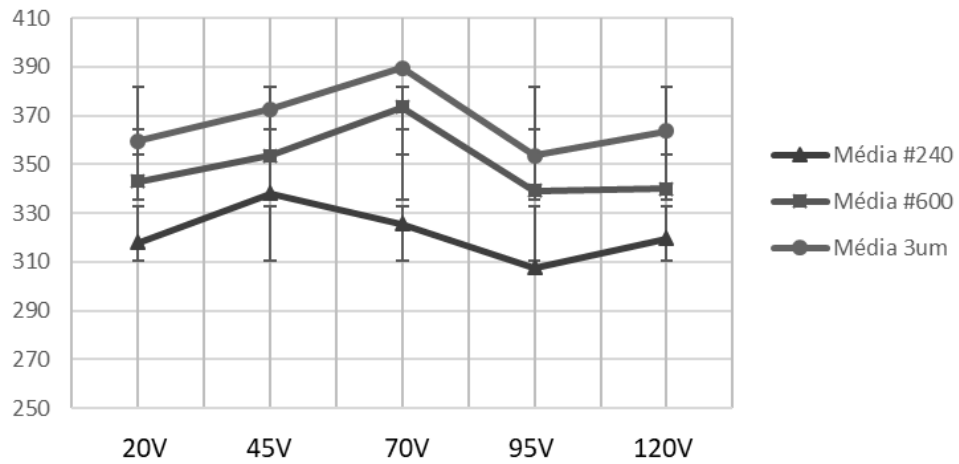
Dureza (HV)	20V		45V		70V		95V		120V	
	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s	5s	60s
1ª medição	374	341	389	337	403	376	429	320	337	385
2ª medição	378	330	366	406	408	365	345	393	342	382
3ª medição	386	362	349	379	397	395	362	345	344	442
Média	378	341	366	379	403	376	362	345	342	385

Fonte: Própria (2018).

Médias de todos as medições com uso de pasta de diamante de $3\mu\text{m}$: (371 ± 30) HV.

Não foi possível observar variação de dureza em relação ao tempo. Também não foi possível verificar nenhuma relação de aumento da dureza com o aumento da tensão na anodização. Porém foi possível observar variação da dureza média em relação à rugosidade média, indicado no gráfico 10 a seguir.

Gráfico 1 – Dureza média em função da tensão de diferentes rugosidades.



Fonte: Própria (2018).

Foi possível perceber aumento de dureza em todos os corpos de prova anodizados em relação aos sem anodização, o aumento foi maior para os corpos de prova com de menor rugosidade, como exibe a tabela 18. Essa característica obtida pode ser justificada pelo fato de o óxido de titânio formado ser um material cerâmico que possui um valor de dureza superior ao próprio titânio metálico.

Tabela 18 – Dureza nos corpos de prova de não anodizados comparada à dureza média dos corpos de prova anodizados.

Corpos de prova	Dureza dos corpos de prova não anodizados (HV) 25gf	Dureza média dos corpos de prova anodizados (HV) 25gf
Lixados com lixa de 240 mesh	319	331 ±55
Lixados com lixa de 600 mesh	322	357 ±37
Polidos com pasta de diamante 3µm	321	371 ±30

Fonte: Própria (2018).

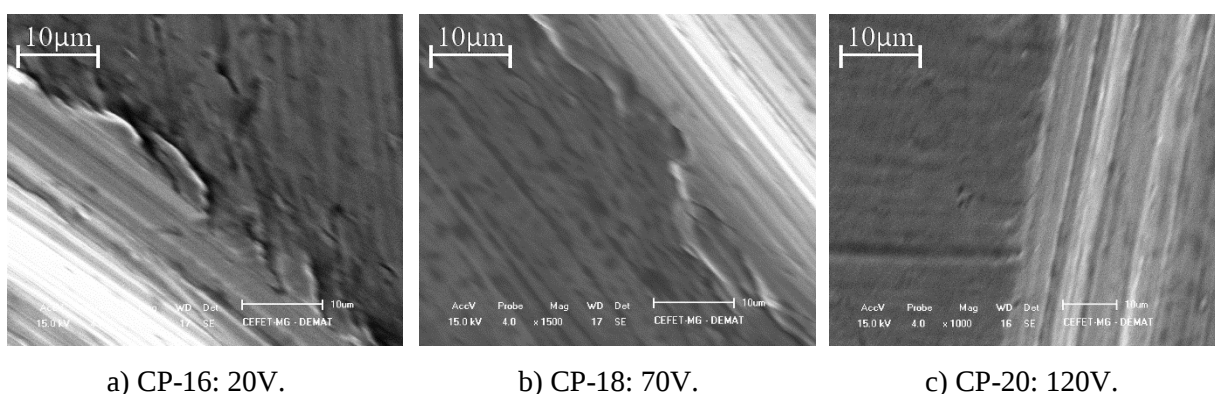
Para os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh foi observado um aumento na dureza de 3,76%, para os corpos de prova lixados com lixa de 600 mesh o aumento na dureza de 10,87% e para os corpos de prova polidos com pasta de diamante de 3µm o aumento na dureza de 15,58%.

6.8 Análise da camada de óxido no MEV

6.8.1 Dimensionamento da camada de óxido no titânio

Para a análise de espessura da camada de óxido não foi possível observar com nitidez a região de diferença de óxidos. Isso ocorreu devido a deformações plásticas do titânio causadas pelo movimento da broca e pelo desprendimento não uniforme do óxido com o substrato. As figuras 27a, 27b e 27c são referentes aos corpos de prova CP-16, CP-18 e CP-20, é possível observar que as bordas apresentaram comportamento irregular. Logo esse método não é adequado para visualizar espessura de óxido de titânio.

Figura 27 – Imagens realizadas na borda da região de corte da broca

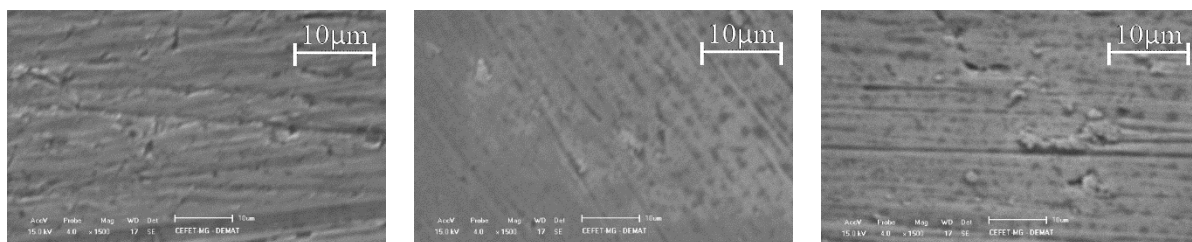


Fonte: Própria (2018).

6.8.2 Análise do óxido em função da tensão aplicada no processo de anodização

A figura 28 exibe os resultados das imagens de MEV para os corpos de prova CP-16, CP-18 e CP-20. Neste caso pode-se observar a variação da estrutura da camada em função da variação da tensão com os outros parâmetros fixos (rugosidade e tempo). A figura 28a, 28b e 28c exibem os corpos de prova anodizados com as tensões de 20, 70 e 120V respectivamente.

Figura 28 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-16, CP-18 e CP-20.



a) CP-16: 20V.

b) CP-18: 70V.

c) CP-20: 120V.

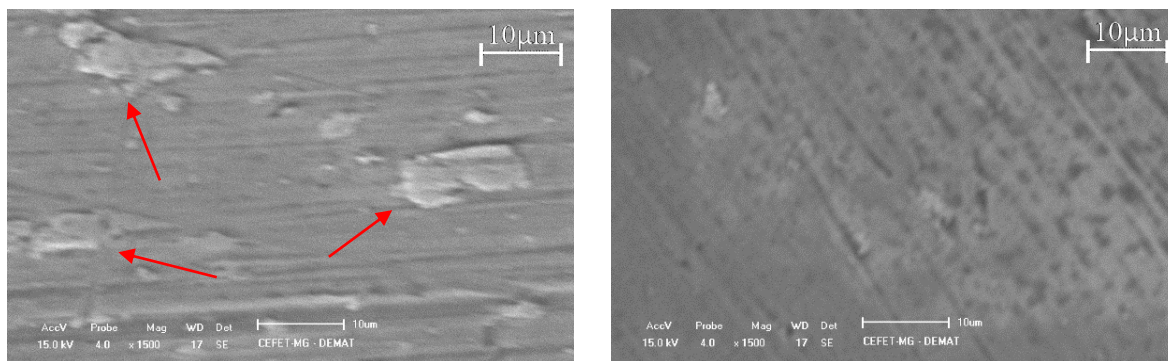
Fonte: Própria (2018).

Devido a resolução das imagens realizadas não foi possível inferir alteração da estrutura em função da tensão.

6.8.3 Análise do óxido de titânio em função do tempo aplicado no processo de anodização

A figura 29 exibe os resultados das imagens de MEV para os corpos de prova CP-13 e CP-18. É possível analisar a variação da estrutura da camada em função da variação do tempo com os outros parâmetros fixos (rugosidade e tensão). A figura 29a e 29b indicam os corpos de prova anodizados com os tempos de contato de 5 e 60 segundos respectivamente.

Figura 29 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-13 e CP-18.



a) CP-13: 5 segundos.

b) CP-18: 60 segundos.

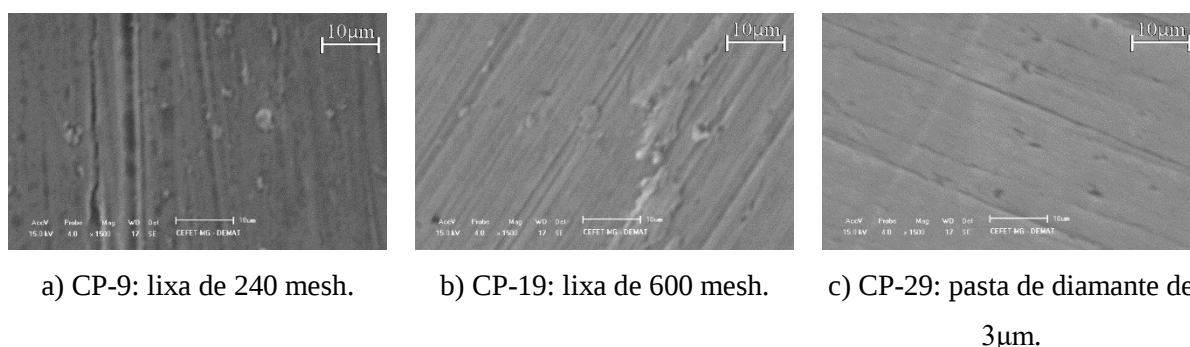
Fonte: Própria (2018).

Para o tempo de 5 segundos foram observadas placas separadas (indicadas na figura 29a), o que pode indicar uma incompleta formação da camada de óxido.

6.8.4 Comparação do óxido de titânio em função da rugosidade

A figura 30 exibe os resultados das imagens de MEV para os corpos de prova CP-9, CP-19 e CP-30. Neste caso pode-se observar a variação da estrutura da camada em função da variação da rugosidade com os outros parâmetros fixos (rugosidade e tempo). As figuras 30a e 30b exibem os corpos de prova lixados com lixa de 240 mesh e 600 mesh respectivamente. A figura 30c corresponde ao corpo de prova polido com pasta de diamante de 3 μ m.

Figura 30 – Imagens do MEV dos corpos de prova CP-9, CP-19 e CP-29.



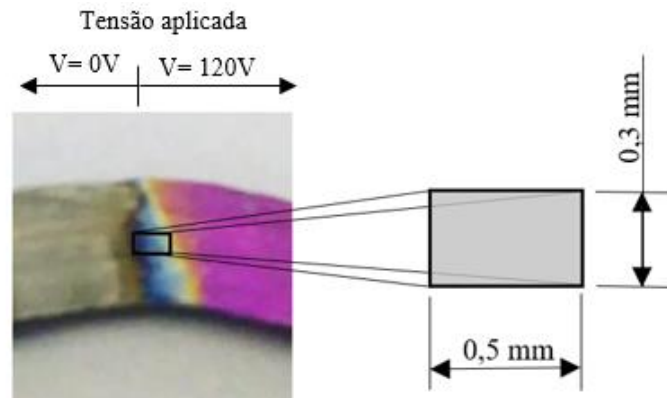
Fonte: Própria (2018).

Na figura 30 é possível visualizar a variação da rugosidade através da quantidade ranhuras. O corpo de prova polido possui menos descontinuidades ou aglomerações. O que é esperado, devido à granulação da pasta de diamante ser inferior à granulação das duas lixas utilizadas, o que gera uma rugosidade menor.

6.8.5 Comparação entre as regiões anodizada e não anodizada do nióbio

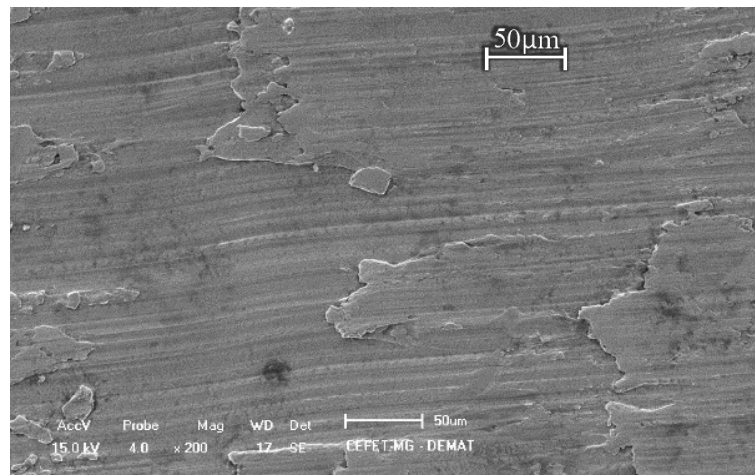
Foram obtidas imagens para a região entre camadas de diferentes cores do nióbio. As dimensões da imagem de MEV obtida estão demonstradas na figura 31. A figura 32 representa a imagem encontrada no MEV referente à seção indicada na figura 31 (com aumento de 200 vezes). Na figura 32 é possível observar a formação de camadas mais espessas próximas a direita da imagem (indicado pelas setas), que é o sentido da aplicação de tensão (120V).

Figura 31 – Região a ser analisada no MEV do corpo de prova de nióbio.



Fonte: Própria (2018).

Figura 32 – Região de mudança de colorações do nióbio anodizado, aumento de 200 vezes.



Fonte: Própria (2018).

Essa morfologia visualizada nas imagens só estava presente na região de interface correspondente a indicação da figura 31. O que justifica a presença de escala de cores nessa região.

7 CONCLUSÃO

Pelo desenvolvimento do trabalho, com suas inerentes análises, observam-se às seguintes conclusões:

Com a associação em série das fontes elétricas foi possível atingir as tensões necessárias para o experimento. A solução de Na_3PO_4 com concentração de 5g/l possibilitou que as cores dos metais fossem alteradas. O aço inoxidável, utilizado como catodo na anodização, permitiu o fluxo de corrente sem reagir com o meio. De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho foi possível verificar mudanças de cores do titânio e do nióbio para as alterações de tensão e de tempo de anodização.

Para o titânio, a influência do tempo de anodização foi significativa, principalmente para os corpos de prova anodizados com 15V, resultando em roxo com tonalidades mais claras para o tempo de 5 segundos e mais escuras para 60 segundos.

Os corpos de prova com menores rugosidades apresentaram menos descontinuidades e maior uniformidade da cor para todas as tensões.

Com a utilização de ampliações de 400 vezes foi possível verificar que os corpos de prova de titânio polidos apresentaram uma superfície mais uniforme que os corpos de prova lixados. Os corpos de prova com tempo de anodização de 5 segundos apresentaram mais descontinuidades do que os corpos de prova com tempo de contato de 60 segundos. Sendo possível concluir que o maior tempo de contato permite uma maior uniformidade da camada de óxido.

Para o nióbio, foi verificada alteração de cores para tensões de 15V entre os tempos de 5 segundos e 60 segundos, neste caso, os corpos de prova anodizados com 5 segundos apresentaram cor bronze e os de 60 segundos apresentaram cor púrpura. Comparativamente aos corpos de prova de titânio, para os mesmos parâmetros, as cores dos corpos de prova de nióbio apresentaram-se diferentes.

Para tensões superiores a 15V, a influência do tempo resultou em diferenças de tonalidades da cor dos corpos de prova de nióbio. O que permite concluir, que para os parâmetros utilizados, o tempo de contato do eletrodo influencia na coloração do nióbio no processo de anodização.

O método de medição da espessura da camada de óxido não foi eficiente para o trabalho realizado devido à deformação plástica nas regiões de análise e devido à baixa resolução das imagens geradas no MEV.

Para todos os corpos de prova de titânio foi observado uma redução da rugosidade. Assim, é possível concluir que de acordo com as condições utilizadas, o processo de anodização reduz a rugosidade. É possível concluir também, que para os parâmetros utilizados, a redução da rugosidade é proporcional ao aumento da tensão e que dureza superficial tende a aumentar com a anodização.

8 REFERÊNCIAS

- ABELLÁN, E. P. et al. First Approach to the Synthesis and Applications of Titania Nanotube. **Cenic Ciencias Químicas**, p. 5-28, 2012.
- ALVES, A. C. et al. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films. **Electrochimica Acta**, p. 42, março 2017. ISSN 10.1016/j.electacta.2017.03.011.
- AZEVEDO, C. R. F. **(7) Microestrutura do titânio e suas ligas para implantes cirúrgicos**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 445-447. 2003.
- BALAJI, U.; PRADHAN, S. K. Titanium anodisation designed for surface colouration - Systemisation of. **Materials and Design**, New Delhi, v. 139, n. 1, p. 409-418, Julho 2017.
- BERTOL, L. S. et al. **(16) Usinagem CNC e anodização de resíduos de titânio para aplicações na joalheria**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Bauru, p. 7. 2009.
- BUIJS, K. (1) Characteristics and uses of titanium. **Staniless Steel World**, Van Leeuwen, p. 1-3, Abril 2008. Disponível em: <<http://innomet.nl/docs/titanium.pdf>>. Acesso em: 25 ago. Agosto 2016.
- CELY, M. M. et al. Caracterización microestructural y comportamiento tribológico de aleación ti6al4v anodizado. **Ingeniería y Competitividad**, Bucaramanga, v. 16, n. 1, p. 295 - 305, Junio 2014.
- CHIAVERINI, V. **(3 e 4) Tecnologia Mecânica: Materiais de Construção Mecânica**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, v. 3, 1986.
- CIUCCIO, R.; PASTOUKHOV, V. **(9) CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM TITÂNIO PARA APLICAÇÕES EM IMPLANTODONTIA**. Universidade de Taubaté. Taubaté, p. 144-149. 2012.
- COSTA, A. D. J. **(12) Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso**. Universidade Federal da Bahia. Salvador, p. 87. 2008.
- CRIDLING, Q. et al. Study of the influence of roughness on the gonioapparency of anodized titanium. **IS&T International Symposium on Electronic Imaging**, Saint-Etienne, p. 2470-1173, agosto 2017. ISSN 10.2352/ISSN.2470-1173.2017.8.MAAP-278.
- FAN, R.; WAN, J. Electrode distance regulates the anodic growth of titanium dioxide (TiO₂) nanotubes. **Nanotechnology**, United States, n. 28, abril 2017. ISSN <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa703d>.
- HOLZ, M.; WALKER, G. P. **(2) TITANIUM—The Infinite Choice**. Northglenn: International Titanium Association, ITA, 2011.

HWANG, M.-J. et al. Characterization and. **Journal of Alloys and Compounds**, 2017. ISSN 10.1016/j.jallcom.2017.10.181.

IPPC DIRECTIVE, I. P. P. A. C. **(F) Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics**. Sevilla: EUROPEAN COMMISSION, 2006.

KENNETH, R. B. **A Brief History of Packaging**. Institute of Food and Agricultural Sciences. Gainesville, p. 5. 2003.

KHAFAJI, N. Y. et al. Optical characterization of processing atmospheres. **Surface & Coatings T**, Milano, p. 23, abril 2017.

KOFSTAD, P. **(E) Defects and Transport Properties of Metal Oxides**. Oslo: Plenum Publishing Corporation, v. 44, 1995. 3-27 p.

KUMARI, S.; MOHAN, M. K. Formation of Different Titanium Oxide Morphology via Anodization and Its Effect on Hydrophilicity of the Substrate. **Materials Science & Surface Engineering**, Warangal, p. 2348-8956, Junho 2017. ISSN 10.jmsse/2348-8956/5-4.2.

LEYENS, C. (D) Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides. In: LEYENS, C.; PETERS, M. **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications**. Köln: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 1, 2003. Cap. 6, p. 187-230.

MACAK, J. M. et al. (artigo figura)TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. **Elsevier**, p. 3-18, 2007.

MALHOTRA, B. D.; ALI, M. A. Nanostructured Biomaterials for In Vivo Biosensors. In: ALI, B. D. M. A. M. A. **Nanomaterials for Biosensors**. 1. ed. Delhi: Elsevier, v. 1, 2018. Cap. 7, p. 183-211.

MANFRED, P. et al. (D) Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: CHRISTOPH, L.; MANFRED, P. **Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications**. Köln: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 1, 2003. Cap. 1, p. 1-37.

MAZZAROLO, A. et al. **(18) Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution**. The University of Manchester. Milano, p. 288-295. 2012. (75-2012-288-295).

MENEGHESSO, A. A. (17) Noções básicas sobre processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas - Parte 1. **C & P**, setembro 2006. 36-38.

NAPOLI, G. et al. **COLOURING TITANIUM ALLOYS BY ANODIC OXIDATION**. Università di Perugia. Perugia, Italy, p. 3. 2018. (1).

ORMAZABAL, F. J.; LARRAÑAGA, E. **(G)Libro blanco para la minimización de residuos y emisiones: Recubrimientos electrolíticos**. Vasco: IHOBE, 1997.

OSMANDO, F. L. et al. (ref12) ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**, São Carlos, v. 38, n. 1, p. 106-117, out. 2015.

PEREIRA, R. F. Nióbio. In: _____ **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM/MME, v. 35, 2015. p. 88-89.

PETER WILLIAM ATKINS, L. J. (5) Density of Metals. In: _____ **Chemistry, Molecules, Matter and Change**. 3. ed. Iowa: W H FREEMAN & CO., 2000. p. 18.

PUIPPE, J. C. (13) SURFACE TREATMENTS OF TITANIUM IMPLANTS. **European Cells and Materials**, Châtel-Saint-Denis, v. 5, n. 1, p. 32-33, 2003. Disponível em: <<http://www.ecmjournal.org/journal/supplements/vol005supp01/pdf/vol005supp01a18.pdf>>. Acesso em: 22 agosto 2016.

RENZ, R. P. **(14) AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DE NANOTUBOS DE TiO₂ E SUAS IMPLICAÇÕES NA MORFOLOGIA E NA ADESÃO AO SUBSTRATO DE TITÂNIO**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2015.

SAPOLETOVAA, N. A.; KUSHNIRA, S. E.; NAPOLSKII, K. S. Anodic titanium oxide photonic crystals prepared by novel cyclic anodizing with voltage versus charge modulation. **Electrochemistry Communications**, Moscou, p. 1388-2481, abril 2018. ISSN 10.1016/j.elecom.2018.04.018.

SHARMA, A. K. Anodizing titanium for space applications. **Thin Solid Films**, Bangalore, v. 208, p. 48-54, Junho 1992.

SILVA, L. D. A. **Obtenção e caracterização de filmes de TiO₂ por tratamento eletroquímico anódico sobre a liga Ti-6Al-4V**. Dissertação (Mestrado em engenharia de Materiais). CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS.. Belo Horizonte, p. 114. 2017.

TSANKA, D. **SURFACE MORPHOLOGY OF PURE TITANIUM AFTER ANODIZATION**. SCIENTIFIC PROCEEDINGS XI INTERNATIONAL CONGRESS. Varna: Bulgaria. 2014.

WADKWANI, C. P. K. Laboratory technique for coloring titanium abutments to improve esthetics. **THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY**, Seattle, v. 115, n. 4, p. 409–411, abril 2016. ISSN 10.1016/j.prosdent.2015.09.024.

XAVIER, L. G. D. O. **TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE EM PEÇAS**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, p. 104. 2015.

ZARO, G. (11) **Influência dos parâmetros de deposição do ácido hexafluorzircônio sobre o aço galvanizado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 184. 2013.