

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo da ruptura dielétrica durante a anodização de zircônio e o seu efeito sobre o processo de dopagem anódica de ZrO_2 ”

Janaina Soares Santos*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Ernesto Chaves Pereira

*** bolsista FAPESP (Proc.: 07/04342-2)**

**São Carlos - SP
2012**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237er

Santos, Janaina Soares.

Estudo da ruptura dielétrica durante a anodização de zircônio e o seu efeito sobre o processo de dopagem anódica de ZrO_2 / Janaina Soares Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
120 f.

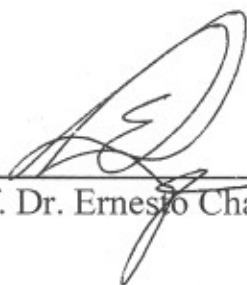
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Físico-química. 2. Anodização. 3. ZrO_2 . 4. Dopagem anódica. 5. Ruptura dielétrica. 6. Descarga elétrica. I. Título.


CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata **Janaina Soares Santos**, realizada em 09 de maio de 2012:*



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



Prof. Dr. Gerhard Hans Knörnschild



Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine



Prof. Dr. Nelson Ramos Stradiotto



Prof. Dr. Fritz Cavalcante Huguenin

Agora, ficava imaginando se a ciência iria ser capaz de desvendar a mágica.

James Gleick

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aqueles que participaram diretamente da realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira pela amizade, incentivo e orientação desde a minha iniciação científica. Aos professores Dr. Mauro Chierici Lopes (Unicentro – PR) e Dr. Sherlan Guimarães Lemos (UFPA – PA) pela acolhida em seus laboratórios e por todo o suporte nos estudos dirigidos. Ao prof. Dr. Alejandro Lopes Castillo (UFSCar) por ter cedido gentilmente seus computadores de alto desempenho para os cálculos e processamento de imagens. Ao prof. Dr. Odemir Martinez Bruno (IFSC-USP) e seu orientando Wesley Nunes Gonçalves pelo auxílio na parte de quantificação de ‘sparks’ nas imagens. Agradeço também aos professores Dr. Francisco Trivinho-Strixino (UFSCar – Campus Sorocaba) e Dra. Lúcia Helena Mascaro (UFSCar) pelas discussões científicas e colaborações ao longo de todos esses anos. Um agradecimento especial à Jan Victor Soares Santos, aluno do curso de Ciência da Computação da UNIFAL – MG, por todo o auxílio na parte de programação e no desenvolvimento das rotinas para o tratamento de imagens em lote.

Gostaria de agradecer também aos professores do Departamento de Química da UFSCar, que contribuíram muito para a minha formação, em especial aos professores Adhemar Ruvolo Filho, Carlos Ventura D’Alkaine, Lee Mu Tao e Edenir Rodrigues Pereira Filho.

Agradeço à FAPESP pela bolsa concedida e demais agências de fomento, CNPq e CAPES, pelo suporte financeiro. Ao PPGQ – UFSCar pela infraestrutura e suporte oferecido. Às secretárias Cristina Aparecida Motta, Ariane Gonzalez Leonardo e Luciane G. Juarez Silvério e aos técnicos Ademir Aparecido Sertori e Edilson de Almeida. Ao LIEC pela infraestrutura concedida, à secretária Priscila Novelim e aos técnicos Rorivaldo de Camargo e Madalena Tursi pelos serviços prestados.

Aos amigos do laboratório de Eletroquímica e agregados, agradeço pelo ótimo ambiente de trabalho, sugestões e discussões: Mariana Sikora, Paola Marreto, Nathalie Honório, Tatiane Arantes, Roberto de Matos, Alex Mendes Zimer, Emerson Rios, Renato Garcia de Freitas, Evaldo Carneiro, Wania Christinelli, Driele Von Dreifus, Murilo Gromboni, Adriano Rabelo, Ettore Antunes, Alana Zulke, Maria Manuela Machado, Haroldo Guerreiro, Camila Bortolato, Camila Ferreira, Ciro Quintans, Sabrina Hsu, Paulo Mendes, Matheus Carra, Lázaro Dalla Costa e Thomas Crespo.

Agradeço também aos amigos que passaram pelo LIEC e com os quais eu convivi neste ambiente de trabalho durante algum tempo: Adriane Viana Rosário, Cristiane Pontes de Oliveira, Fernando Henrique Cristovan, Franciele Bergamaski e Zilene Alves.

Eu gostaria de agradecer também todos aqueles que tornaram viável a realização deste projeto. Em especial à minha família: aos meus pais, Jaqueson e Elisabeth, e ao meu irmão Jan Victor que apoiaram nesta empreitada e compreenderam minha ausência durante todos esses anos. Pai, Mãe, este é o resultado do investimento de vocês!

Não poderia deixar de agradecer também aos bons e velhos amigos, aqueles que vivem nos lembrando de que a vida não é só trabalho: Amanda Mancuso, Josie Freitas, Leticia Coelho, Lucile Oliveira, Ana Cláudia Kasseboehmer, Adilson José da Silva, Renata Uema, Diogo Volanti, Daniela Schiavo e Fernando Contiguiba.

Índice

Resumo	vi
Abstract.....	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas.....	xii
Preâmbulo.....	1
1 – Introdução.....	3
1.1 – A Ruptura Eletrolítica em Óxidos Anódicos	3
1.2 – A emissão de descargas elétricas durante a ruptura eletrolítica.....	10
1.3 – O Óxido de Zircônio	16
2 – Materiais e métodos.....	21
2.1 – Procedimento Experimental.....	21
2.2 – Metodologia.....	23
2.2.1 – Planejamento Fatorial.....	24
2.2.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de ZrO ₂ dopados	27
2.2.3 – Caracterização morfológica dos filmes de ZrO ₂ dopados com nióbio	28
2.2.4 – Caracterização dos <i>sparks</i> na superfície do eletrodo durante a ruptura eletrolítica do ZrO ₂	30
3 – Resultados.....	41
3.1 – Dopagem anódica dos filmes de ZrO ₂	41
3.1.1 – O comportamento eletroquímico dos filmes de ZrO ₂ dopados	42
3.1.1.1 – Efeito das condições de preparação sobre a taxa de anodização	50
3.1.1.2 – Efeito das condições de preparação sobre o potencial e a amplitude das oscilações.....	56
3.1.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de ZrO ₂ dopados	66
3.1.2.1 – Microestrutura dos filmes de ZrO ₂ dopados com nióbio.....	67

3.1.2.2 – Microestrutura dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio	74
3.1.3 – Caracterização morfológica dos filmes de ZrO_2 dopados	81
3.2 – A emissão de <i>sparks</i> durante a ruptura eletrolítica do ZrO_2	89
4 – Conclusões.....	111
5 – Referências Bibliográficas.....	113

Resumo

Neste trabalho foram investigados aspectos fundamentais do fenômeno de ruptura eletrolítica do ZrO_2 , que é um tipo de ruptura dielétrica observada durante o crescimento galvanostático de óxidos anódicos. Para isso foram feitos dois estudos dirigidos, um sobre a modificação do ZrO_2 por dopagem anódica e outro de caracterização das descargas elétricas (*sparks*) visualizadas na superfície do eletrodo durante a anodização do Zr. O objetivo desse primeiro estudo foi mapear o sistema, analisando a influência da densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante sobre o comportamento eletroquímico e sobre as propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes de ZrO_2 dopados com íons cálcio e nióbio. A técnica de planejamento fatorial foi utilizada com o intuito de otimizar o número de experimentos e quantificar os efeitos das variáveis de preparação sobre as respostas investigadas. Os resultados mostraram que todas as variáveis de preparação investigadas afetaram as respostas eletroquímicas, visto que influenciaram a mobilidade das espécies iônicas, o transporte de íons dentro do óxido, a resistividade do meio e a dissolução do óxido, levando a modificações nas propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes formados.

Já o estudo de caracterização dos *sparks* teve como objetivo estudar a evolução das descargas elétricas ao longo do experimento e correlacioná-las com os processos observados na curva de anodização do zircônio. Desta forma, a superfície do eletrodo foi filmada durante os experimentos, em definição e alta velocidade de captura de imagens, o que permitiu o cálculo do tamanho, quantidade e tempo de duração dos *sparks*. Devido à enorme quantidade de dados gerados, foi necessário o desenvolvendo de novas metodologias para a análise dos resultados, que foram baseadas em técnicas de tratamento de imagens e análise multivariada de dados. A utilização dessas técnicas acopladas às técnicas eletroquímicas, forneceram novos *insights* que auxiliaram na elucidação de alguns aspectos do fenômeno de ruptura eletrolítica no ZrO_2 . Além disso, forneceram diretrizes para a execução de trabalhos futuros.

Abstract

In this work the fundamental aspects of electrolytic breakdown in ZrO_2 films were investigated. The electrolytic breakdown is a type of dielectric breakdown that occurs during galvanostatic growth of anodic oxides. To perform this investigation, the study was divided in two parts: (i) the modification of ZrO_2 films by anodic doping and (ii) characterization of the electrical discharges (sparks) that appears on the electrode surface during zirconium anodization. The anodic doping study aimed to monitor the system and analyze the influence of current density, temperature and dopant concentration on the electrochemical, morphological and microstructural properties of ZrO_2 films doped with calcium and niobium ions. The factorial design technique was used to optimize the number of experiments and quantify the effects of experimental variables on the responses. The results showed that all variables influenced the electrochemical response, leading to changes in morphology and microstructural properties of the ZrO_2 doped films. This result was observed because these variables can affect the mobility of ionic species, ionic transport inside the oxide, the electrolyte resistivity and the dissolution process of the oxide.

The spark characterization study aimed to investigate the evolution of electrical discharges during the experiment and correlate them with the processes observed in the anodization curve of zirconium. Hence, the electrode surface was recorded during the experiments using a high definition and high speed video camera. The image analysis allowed the calculation of the size, quantity and lifetime of the sparks discharges. Due to the enormous amount of data, it was necessary to develop a new methodology to analyzing the results. The methods used were based on techniques of imaging processing and multivariate data analysis. The use of these techniques coupled to electrochemical ones provided new insights that elucidated some aspects of the breakdown phenomenon. Furthermore, it provided guidelines for the implementation of future work.

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Voltagem vs. tempo de anodização em unidades arbitrárias (a.u.) para diferentes processos de anodização galvanostática. Figura extraída da referência [1]. ...	4
FIGURA 1.2 – Processos elementares ocorrendo no sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização. Figura extraída de [1].....	5
FIGURA 1.3 – Tipos de descargas elétricas observadas nos processos de PEO ocorrendo (a) na superfície do eletrodo e (b) no filme de óxido. Figura extraída de [3].	12
FIGURA 1.4 – Representação esquemática das células unitárias da zircônia: (A) monoclinica, (B) tetragonal e (C) cúbica. Figura extraída da referência [61].....	17
FIGURA 2.1 – O sistema eletroquímico e o eletrodo de zircônio no detalhe.....	22
FIGURA 2.2 – Representação esquemática do procedimento para a contagem de tamanho e densidade de poros utilizando o ImageJ®.	29
FIGURA 2.3 – Representação esquemática da etapa de pré-tratamento das imagens utilizando o FFmpeg® e ImageJ®.	31
FIGURA 2.4 – (A) <i>Sparks</i> na imagem original e os (B) picos de intensidade luminosa correspondentes a estes <i>sparks</i> em um arranjo tridimensional.....	34
FIGURA 2.5 – Convenção das coordenadas utilizada em processamento de imagens. Figura extraída da referência [86].	35
FIGURA 2.6 – (A) Conjunto de K imagens de tamanho M x N . (B) Arranjo tridimensional das imagens. (C) Rearranjo das imagens na forma M*N x K	36
FIGURA 2.7 – Representação esquemática da técnica de <i>Unfolding</i>	37
FIGURA 3.1 – Cronopotenciograma obtido durante a anodização galvanostática do ZrO ₂ em solução de H ₃ PO ₄ 0,3 mol L ⁻¹ a uma densidade de corrente de 10 mA cm ⁻² e T = 20 °C.....	43
FIGURA 3.2 – Variação de potencial em função da carga obtidas durante a anodização do zircônio em solução de H ₂ C ₂ O ₄ 0,05 mol L ⁻¹ + NH ₄ H ₂ [NbO(C ₂ O ₄) ₃].3H ₂ O nas condições indicadas na Tabela 3.1.	47

FIGURA 3.3 – Variação de potencial em função da carga obtidas durante a anodização do zircônio em solução de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ nas condições indicadas na Tabela 3.1.	49
FIGURA 3.4 – Região de crescimento linear do ZrO_2 dopado com nióbio (A) e com cálcio (B) nas condições experimentais indicadas na Tabela 3.1.....	50
FIGURA 3.5 – Representação esquemática da resposta dE/dQ obtida em cada experimento.	52
FIGURA 3.6 – Diagramas de Pareto para a resposta dE/dQ calculado na região de crescimento linear dos filmes de ZrO_2 dopado com (A) nióbio e (B) cálcio.....	54
FIGURA 3.7 – Diagramas de Pareto para as respostas: potencial médio na região de ruptura (A) e no estado estacionário (B); e amplitude de oscilação máxima na região de ruptura (C) e no estado estacionário (D), referentes aos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio.....	60
FIGURA 3.8 – Diagramas de Pareto para as respostas: potencial médio na região de ruptura (A) e no estado estacionário (B); e amplitude de oscilação máxima na região de ruptura (C) e no estado estacionário (D), referentes aos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio.	64
FIGURA 3.9 – Difrátograma correspondente à amostra 1 dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio, mostrando os principais picos utilizados para a classificação das fases cristalográficas.....	67
FIGURA 3.10 – Difrátogramas para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio obtidos em $Q = 36 \text{ C}$. 1 – fase monoclinica, 2 – fase tetragonal e 3 – fase hexagonal.	68
FIGURA 3.11 – Diagramas de Pareto para as respostas (A) porcentagem de fase estabilizada, (B) tamanho de cristalito da fase estabilizada e (C) tamanho de cristalito da fase monoclinica referentes às amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio.....	73
FIGURA 3.12 – Difrátogramas para os filmes de ZrO_2 dopados com cálcio obtidos em $Q = 36 \text{ C}$. 1 – fase monoclinica, 2 – fase tetragonal e 3 – fase hexagonal.	75
FIGURA 3.13 – Diagramas de Pareto para as respostas (A) porcentagem de fase estabilizada, (B) tamanho de cristalito da fase estabilizada e (C) tamanho de cristalito da fase monoclinica referentes às amostras de ZrO_2 dopadas com cálcio.	78

FIGURA 3.14 – Micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio preparados em $H_2C_2O_4$ 0,05 M + $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ nas condições indicadas na Tabela 3.2. Ampliação de 8000 x.....	82
FIGURA 3.15 – Tabela mostrando os efeitos de cada variável e suas interações sobre o diâmetro médio dos poros (D) e o diagrama de Pareto com os efeitos normalizados ao lado.	84
FIGURA 3.16 – Micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio preparados em H_3PO_4 0,01 M + $Na_2[Ca(EDTA)]$ nas condições indicadas na Tabela 3.1. Ampliação de 4000 x.	85
FIGURA 3.17 – Representação esquemática da formação dos <i>sparks</i> durante o crescimento galvanostático do ZrO_2 em condições de ruptura eletrolítica.	90
FIGURA 3.18 – Cronopotenciogramas referentes ao estudo de caracterização dos <i>sparks</i> através da filmagem da superfície do eletrodo.....	91
FIGURA 3.19 – Cronopotenciograma mostrando crescimento do ZrO_2 em H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} , $j = 20$ mA cm^{-2} e $T = 5$ °C e as imagens dos <i>sparks</i> sobre a superfície do eletrodo durante o experimento.	93
FIGURA 3.20 – Cronopotenciogramas obtidos durante a anodização galvanostática do zircônio em H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e $T = 5$ °C e os valores médios obtidos em cada região de análise das imagens para a densidade, área e tempo de duração das microdescargas elétricas.	97
FIGURA 3.21 – Imagens rearrajandas utilizando a técnica de <i>Unfolding</i> mostrando a evolução do comportamento dos <i>sparks</i> em um intervalo de 10.000 imagens (16,7 ms) durante a anodização do Zr em H_3PO_4 0,5 mol L^{-1} e $j = 20$ mA cm^{-2} . Dimensão das imagens: 35.532 x 10.000 pixels.	100
FIGURA 3.22 – Cronopotenciogramas obtidos durante a anodização galvanostática do zircônio em $H_2C_2O_4$ 0,5 mol L^{-1} e $T = 5$ °C e os valores médios obtidos em cada região de análise das imagens para a densidade, área e tempo de duração das microdescargas elétricas.	102
FIGURA 3.23 – Cronopotenciograma mostrando crescimento do ZrO_2 em $H_2C_2O_4$ 0,5 mol L^{-1} , $j = 10$ mA cm^{-2} e $T = 5$ °C e as imagens dos <i>sparks</i> sobre a superfície do eletrodo durante o experimento.	104

FIGURA 3.24 – Curvas de anodização do zircônio em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas à (A) 10 mA cm^{-2} e (B) 20 mA cm^{-2} e a variação de densidade, área e duração média dos *sparks* ao longo do experimentos. 105

FIGURA 3.25 – Curvas de anodização do zircônio em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas à (A) 10 mA cm^{-2} e (B) 20 mA cm^{-2} e a variação de densidade, área e duração média dos *sparks* ao longo do experimentos. 107

Lista de Tabelas

TABELA 2.1 – Eletrólitos empregados no estudo de dopagem anódica.	22
TABELA 2.2 – Matriz de planejamento para um planejamento fatorial 2^3 completo. ...	25
TABELA 2.3 – Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 . 26	
TABELA 3.1 – Variáveis e valores utilizados em cada nível nos planejamentos fatoriais.	45
TABELA 3.2 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 utilizado.	46
TABELA 3.3 – Valores médios da taxa de anodização dE/dQ obtida nos experimentos do planejamento fatorial completo 2^3 executado em duplicata.	51
TABELA 3.4 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) e de suas interações sobre a taxa de anodização (dE/dQ).	53
TABELA 3.5 – Respostas eletroquímicas médias obtidas nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio referentes ao planejamento fatorial completo 2^3 proposto.	57
TABELA 3.6 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T), concentração do dopante (dop) e de suas interações sobre as respostas eletroquímicas investigadas durante a dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio.	58
TABELA 3.7 – Respostas eletroquímicas médias obtidas nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio referentes ao planejamento fatorial 2^3 proposto.	62
TABELA 3.8 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T), concentração do dopante (dop) e de suas interações sobre as respostas eletroquímicas investigadas durante a dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio.	63
TABELA 3.9 – Respostas microestruturais obtidas a partir dos difratogramas das amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio.	69
TABELA 3.10 – Efeitos da densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) sobre as respostas microestruturais para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio.	72

TABELA 3.11 – Respostas microestruturais obtidas a partir dos difratogramas das amostras de ZrO_2 dopadas com cálcio.....	75
TABELA 3.12 – Efeitos da densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) sobre as respostas microestruturais para os filmes de ZrO_2 dopados com cálcio.....	77
TABELA 3.13 – Diâmetro médio dos poros calculados a partir das micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio.	83
TABELA 3.14 – Condições experimentais utilizadas na caracterização dos <i>sparks</i>	90

Preâmbulo

O objetivo deste trabalho foi o de investigar aspectos fundamentais do fenômeno de ruptura eletrolítica do óxido de zircônio produzido por oxidação anódica do zircônio metálico. A ruptura eletrolítica é um tipo de ruptura dielétrica que ocorre durante a oxidação anódica de metais-válvula, tais como Ti, Al, V, Nb, Ta entre outros. Para investigar a natureza complexa desse fenômeno e quais suas implicações nas características morfológicas e microestruturais dos filmes formados, foram feitos dois estudos dirigidos, um sobre a modificação do ZrO_2 por dopagem anódica e outro de caracterização das descargas elétricas (*sparks*) visualizadas na superfície do eletrodo durante a anodização do zircônio. Para isso, acopladas às técnicas eletroquímicas e às técnicas de caracterização de materiais comumente utilizadas, neste trabalho utilizou-se também ferramentas quimiométricas e de tratamento de imagens.

Técnicas quimiométricas como o Planejamento Fatorial e Análise Multivariada de Dados vêm sendo amplamente utilizadas em diversas áreas da Química, entretanto, o número de trabalhos envolvendo a aplicação dessas técnicas em sistemas eletroquímicos ainda é pequeno. Outro tipo de abordagem que também têm despertado interesse é o uso de imagens digitais registrando o comportamento de sistema químico. Diversos trabalhos descritos na literatura já utilizam essa abordagem para complementar os resultados experimentais. No entanto, a análise de imagens sequenciais com alta resolução temporal, obtidas a partir de vídeos gravados em alta velocidade de aquisição de imagens, ainda é pouco explorada devido aos altos custos das câmeras digitais e às dificuldades de processamento.

Entretanto, considerando que tais ferramentas podem ser extremamente úteis e podem fornecer informações na compreensão dos resultados experimentais, elas foram utilizadas neste trabalho com o intuito de fornecer novos *insights* sobre o processo de ruptura eletrolítica e contribuir à análise dos processos eletroquímicos. O planejamento fatorial permitiu mapear o sistema, verificando as suas tendências e quantificando os efeitos das variáveis de preparação sobre as respostas investigadas. Já a análise das imagens da superfície do eletrodo, obtidas a partir da filmagem dos experimentos em alta velocidade e em alta definição permitiu a caracterização das descargas elétricas (*sparks*) e a investigação da sua evolução ao longo da anodização.

Os resultados promissores dessa abordagem são mostrados e discutidos na Seção 3 desta tese, que está dividida em duas partes. Na primeira parte constam os resultados da investigação do processo de ruptura eletrolítica nos filmes de óxido de zircônio obtidos por dopagem anódica em diferentes eletrólitos. Neste estudo foram utilizados dois tipos de eletrólitos, uma solução de ácido fosfórico contendo um complexo aniônico de cálcio e EDTA como dopante e outra solução de ácido oxálico contendo o complexo oxaloniobato de amônio como dopante. Os experimentos foram executados utilizando um planejamento fatorial completo e foram estudados os efeitos das variáveis de preparação sobre as respostas eletroquímicas, morfológicas e microestruturais. Vale ressaltar que os estudos sobre os filmes de ZrO_2 dopados com cálcio e dos filmes dopados com nióbio foram feitos de forma independente, porém, para facilitar a leitura deste documento e observar como o comportamento do sistema varia de acordo com as propriedades do eletrólito, os resultados obtidos na análise dos dois sistemas são apresentados conjuntamente na Seção 3.1 desta tese. Na segunda parte desta seção constam os resultados da análise das imagens da superfície do eletrodo durante o processo de ruptura eletrolítica. Para isso os experimentos foram filmados integralmente a uma taxa de 600 quadros por segundo, o que possibilitou a visualização da emissão dos *sparks* sobre o eletrodo em intervalos de 1,67 ms e o cálculo do tempo de duração dos mesmos. Os experimentos também foram filmados em alta definição, com uma resolução de 33,3 ms, o que permitiu o cálculo de tamanho e quantidade desses eventos. Esta abordagem possibilitou a caracterização dos *sparks* em diferentes condições experimentais durante todo o experimento, produzindo resultados inéditos na literatura e trazendo novas contribuições para a compreensão do fenômeno de ruptura eletrolítica em óxidos anódicos.

1 – Introdução

1.1 – A Ruptura Eletrolítica em Óxidos Anódicos

O fenômeno de ruptura eletrolítica é um tipo de ruptura elétrica observada durante a oxidação anódica de metais válvula como o Ti, Zr, Al, W, Nb, V, Ta e Hf. Uma das principais características desses metais é a formação de um filme de óxido protetor com alta resistência elétrica e mecânica quando são polarizados anodicamente. O alto campo elétrico alcançado durante a oxidação anódica desses metais, da ordem de $10^6 - 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ [1], excede os valores críticos no qual ocorre a ruptura elétrica em materiais dielétricos, logo a probabilidade de ocorrência da ruptura durante o crescimento desses óxidos é grande. No regime galvanostático, a ruptura eletrolítica caracteriza-se pela formação de descargas elétricas sobre o eletrodo, evolução intensa de oxigênio e pelas oscilações de potencial. No caso do crescimento óxido de zircônio, dependendo das condições de preparação, o potencial nesta região pode chegar a mais de 500 V com amplitude de oscilação de até 100 V. O desenvolvimento do processo de ruptura é determinado pelas condições experimentais utilizadas e dentre os principais fatores que podem afetá-lo e alterar as características dos filmes de óxidos produzidos estão o regime de anodização, a composição e concentração do eletrólito, a temperatura da solução e a presença de sais dopantes.

Quanto ao regime de anodização, há dois modos que podem ser empregados para a produção do óxido: o potenciostático e o galvanostático. No regime potenciostático, o potencial é mantido constante durante o processo e a resposta observada é a variação de corrente em função do tempo. Neste caso, a energia do sistema é fixa de modo que os processos tendem a limitar-se pelo potencial aplicado. Dependendo do valor aplicado, que pode ser maior ou menor do que o potencial de ruptura do óxido, diferentes perfis são observados nas curvas de corrente vs. tempo, resultando em óxidos com diferentes propriedades. Já no método galvanostático, o óxido é crescido aplicando-se uma densidade de corrente constante e a resposta observada é o potencial em função do tempo. Neste método, a velocidade do processo é fixa de modo que é possível monitorar o crescimento do óxido observando os diferentes processos que ocorrem durante a síntese.

No regime galvanostático, a formação do óxido ocorre inicialmente pelo transporte iônico que leva ao espessamento do óxido, provocando um aumento do potencial anódico pelo aumento da resistência do filme. Se o eletrólito é inerte ao óxido, o potencial cresce linearmente com o tempo até o início da ruptura eletrolítica. Este ponto é geralmente caracterizado na literatura pela mudança abrupta no coeficiente angular da curva de anodização [1,2]. Após o início do processo de ruptura são observadas oscilações de potencial, que estão associadas aos processos localizados de destruição e reconstrução do filme de óxido. Já na superfície do eletrodo, microdescargas elétricas denominadas *sparks* são observadas. Elas recebem esse nome devido às características de intensidade, tamanho, duração e condições experimentais em que ocorrem [3]. No entanto, os primeiros *sparks* aparecem sobre o eletrodo antes mesmo da ruptura do óxido, como é ilustrado na Figura 1.1A, onde são mostrados os diferentes processos que ocorrem durante a anodização em regime galvanostático [1]. Nesta figura, o potencial onde os primeiros *sparks* são vistos sobre a superfície do eletrodo é indicado por E_S enquanto que o potencial onde ocorre a ruptura eletrolítica pode ser identificado por E_R , de forma que $E_R > E_S$.

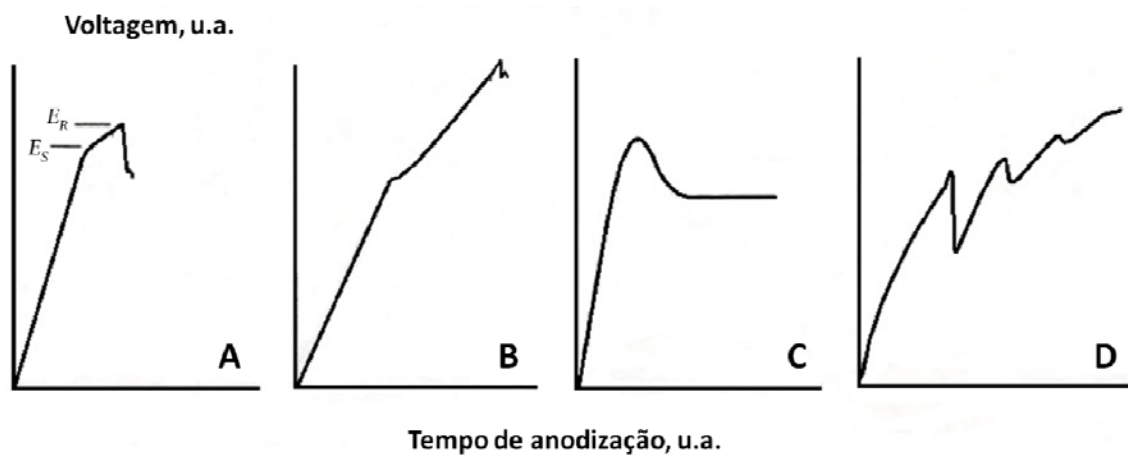


FIGURA 1.1 – Curvas de anodização em unidades arbitrárias (a.u.) para diferentes processos de anodização galvanostática, sendo (A) e (B) observadas quando ocorre ruptura mecânica do óxido e (C) e (D) em eletrólitos que dissolvem o óxido que está sendo formado. Figura extraída da referência [1].

Na Figura 1.1, as curvas de anodização do tipo A e B são caracterizadas pela presença de um ombro na curva na medida em que o potencial se eleva. Neste processo, a taxa de anodização diminui, como pode ser verificado pela mudança do coeficiente angular da curva. De acordo com alguns autores [4], este comportamento, que é observado na anodização do zircônio, está associado a uma ruptura mecânica do filme de óxido que pode ocorrer se o filme formado não é dúctil o suficiente. Esta ruptura seria provocada pelo aumento de *stress*

dentro do filme devido à incorporação de ânions do eletrólito, sendo acompanhada pela cristalização do material, formação de *sparks* e de fissuras no óxido. Na curva do tipo C, o potencial cai para um valor estacionário após atingir um valor máximo, enquanto a curva do tipo D é caracterizada por oscilações de potencial, após a ruptura do óxido. Tanto as curvas do tipo C e quanto do tipo D são observadas nos casos em que o eletrólito dissolve o óxido que está sendo formado. A curva do tipo C pode ser vista durante a anodização do alumínio [5]. Já a do tipo D pode ser observada durante o crescimento do óxido de silício em soluções ácidas [1], porém neste caso, as oscilações não são resultado da ruptura eletrolítica, mas sim dos processos simultâneos de dissolução e crescimento do óxido.

A ruptura eletrolítica é um fenômeno complexo abrangendo uma série de processos elementares. Durante a anodização, os seguintes processos ocorrem dentro do filme de óxido: (i) a migração de defeitos iônicos; (ii) a incorporação de espécies iônicas do eletrólito; (iii) o transporte eletrônico e (iv) a dissolução do filme. Esses processos estão ilustrados na Figura 1.2.

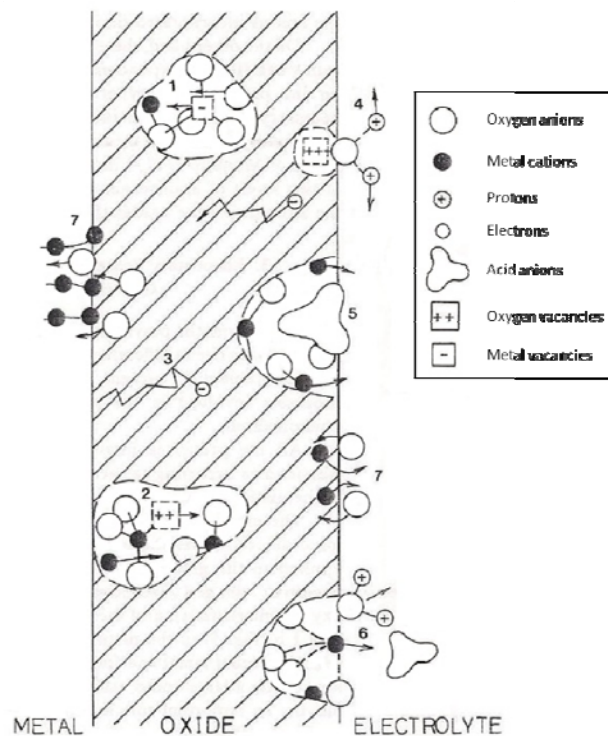


FIGURA 1.2 – Processos elementares ocorrendo no sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização. Figura extraída de [1].

No início da anodização, o principal processo ocorrendo no interior do filme de óxido é a migração de defeitos iônicos sob a influência do alto campo elétrico. As espécies carregadas negativamente como oxigênio intersticiais se movem em direção ao metal

formando o óxido na interface metal/óxido (processo 1 na Figura 1.2). Já as espécies carregadas positivamente, como vacâncias de oxigênio podem migrar na direção da interface óxido/eletrólito e como resultado deste movimento intersticial do metal, o óxido pode crescer também nesta interface (processo 2). No entanto, na medida em que a espessura do filme aumenta, o transporte eletrônico se torna importante e, segundo alguns autores [1,6-8], é a principal causa da ruptura eletrolítica em óxidos anódicos (processo 3). Além do transporte iônico e eletrônico, há outros processos ocorrendo durante o crescimento do filme de óxido como a incorporação no filme de íons oxigênio decorrentes da reação de decomposição da água e de impurezas da solução, vide processos 4 e 5 na Figura 1.2, respectivamente. Já a reação de dissolução do filme, que pode ocorrer na presença de íons agressivos tais como F^- , Cl^- e NO_3^- [1], é representada pelo processo 7 na Figura 1.2.

Um dos modelos mais citados na literatura para descrever o fenômeno da ruptura eletrolítica é o da avalanche de elétrons, proposto por Ikonopisov na década de 1970 [7]. Segundo esse modelo, os elétrons resultantes da oxidação da água são acelerados pelo alto campo elétrico através do óxido. O campo elétrico ioniza os defeitos no filme provocados pela incorporação dos ânions do eletrólito e os elétrons se movem para a banda de condução, acelerados pelo campo. Os elétrons colidem então com as moléculas de óxido provocando uma nova ionização e os elétrons liberados poderão colidir com outras moléculas de óxido liberando mais elétrons. Este mecanismo de multiplicação de elétrons iniciada pela ionização por impacto resulta no fenômeno da avalanche de elétrons.

Uma das principais críticas a esse modelo é que ele não considera o *stress* mecânico, a incorporação de ânions e a dissolução do óxido. Por esta razão, posteriormente, Albella *et al.* [8] acrescentaram ao modelo de Ikonopisov o efeito da incorporação aniônica de espécies presentes no eletrólito. Desta forma, os elétrons primários que dariam início a avalanche de elétrons seriam provenientes da ionização de impurezas aniônicas do eletrólito incorporadas ao óxido, que consumiriam parte da corrente iônica.

Di Quarto *et al.* [4,9] também destacam a importância do *stress* mecânico no processo de ruptura eletrolítica. Segundo os autores, o potencial no qual ocorre a ruptura do filme corresponde a um valor de espessura crítico, no qual o *stress* interno provocado pela incorporação de ânions excede a força mecânica do óxido, promovendo a ruptura mecânica do óxido. Esse processo seria acompanhado pela cristalização do óxido e a formação de *sparks*.

A cristalização é uma das características dos filmes de óxidos crescidos em condições de ruptura eletrolítica, sendo um processo localizado, ocorrendo nas regiões adjacentes aos sítios de ruptura do óxido. No entanto, ainda não se sabe ao certo se ela é a

causa ou consequência dos eventos de ruptura. Um das hipóteses, sugerida por Yahalom *et al.* [10], é a de que a cristalização é resultado do aquecimento local devido à falha mecânica, já que a corrente se concentra nestes pontos de ruptura. Outra possibilidade é a de que o aumento do *stress* compressivo acumulado pode promover a transição de fase e a nucleação de fases cristalinas sob a camada de óxido amorfo, provocando fraturas no óxido [11,12]. Leach *et al.* [13] também defendem a ideia de que a cristalização é resultado do *stress* compressivo acumulado na interface metal/óxido devido ao transporte de íons oxigênio e os sítios de cristalização seriam os defeitos locais na superfície do metal. No entanto, nenhuma dessas hipóteses leva em consideração a temperatura local do *spark* que, como será visto na próxima seção, pode chegar a temperaturas superiores a 4.500 K [14], o que é suficiente para tornar o óxido cristalino.

Como descrito anteriormente, a ruptura eletrolítica é influenciada pelo regime de anodização, temperatura e composição do eletrólito, no entanto, há muita controvérsia entre os autores em estimar as contribuições de cada um desses fatores sobre o processo e por isso há diversos modelos na literatura utilizados explicar o fenômeno [5,7-9,15-21]. Apesar desse esforço científico, há muitos aspectos sobre este fenômeno ainda não compreendidos, como por exemplo, a relação entre alguns parâmetros experimentais e com a amplitude de oscilação de potencial, a microestrutura dos óxidos formados, a geração das microdescargas elétricas e a formação de poros. Analisando separadamente os efeitos das variáveis de preparação sobre o crescimento do óxido, alguns modelos foram propostos, como por exemplo, o modelo de transporte iônico em alto campo elétrico [15,22,23], que descreve a relação entre a corrente anódica e o campo elétrico. De acordo com este modelo, a corrente iônica pode ser representada pela seguinte expressão:

$$i = a \exp(b\vec{E}) = a \exp\left(b \frac{V}{l}\right) \quad (1.1)$$

Onde i é a corrente iônica, a e b são constantes eletrolíticas, \vec{E} é o campo elétrico, que pode ser substituído por V/l , onde V corresponde à voltagem e l à espessura do óxido. De acordo com equação, para manter a densidade de corrente constante na anodização galvanostática, é necessário um campo elétrico constante através do filme. Logo, como a espessura de óxido aumenta com o tempo, a voltagem deve aumentar para manter o campo elétrico e a densidade de corrente constante.

Em outros trabalhos também foram descritos alguns efeitos da densidade de corrente sobre o processo, como a influência desta variável sobre a mobilização de espécies iônicas. A variação na densidade de corrente pode causar uma mudança no número de

transporte do metal, que é a razão entre as componentes da corrente (j_c/j_a), sendo uma relacionada ao transporte de cátions e outra relacionada ao transporte de ânions. Outro efeito desta variável seria sobre a velocidade das reações, pois dependendo do valor de densidade de corrente aplicado, a adsorção de ânions na superfície do óxido pode ser favorecida, intensificando o processo de dissolução pela formação de sais solúveis desses ânions com os íons metálicos [1].

Além da densidade de corrente, outra variável que exerce grande influência sobre a ruptura é o eletrólito, pois dependendo do tipo de ânion presente e da concentração, os processos de incorporação aniônica e de dissolução do óxido são afetados. O efeito da concentração do eletrólito foi investigado por Kato *et al.* [17] no processo de anodização do alumínio. Neste trabalho, os autores verificaram um decréscimo no potencial de ruptura com o aumento concentração do ânion, de acordo com a seguinte relação:

$$E_R = -b \ln C_{\text{ânion}} \quad (1.2)$$

Onde E_R é o potencial de ruptura, b é uma constante e $C_{\text{ânion}}$ é a concentração de ânions. Em outros trabalhos, um comportamento similar foi descrito para a anodização do tântalo [8,24].

O tipo de eletrólito tem importante efeito nos eventos de ruptura, pois a solução eletrolítica funciona tanto como uma fonte de íons oxigênio, que são necessários para a formação do óxido, quanto como uma de fonte de ânions, que contribuem para o fenômeno de avalanche de elétrons. Os ânions menores penetram mais facilmente no óxido, favorecendo o processo de ruptura. De acordo com Leach *et al.* [25] quando intercalados na rede óxido, os íons menores reduzem a concentração de vacâncias de oxigênio dificultando a difusão dos íons oxigênio. Assim, o campo elétrico aumenta para manter a densidade de corrente constante, promovendo a ruptura do óxido. Baseado no modelo de avalanche de elétrons de Ikonopisov [7], Montero *et al.* [26] verificaram que a razão entre a corrente eletrônica e iônica durante a anodização de tântalo, o coeficiente de ionização por impacto e o campo elétrico aumentam com o aumento da concentração de íons fosfato. Já para a anodização em solução de ácido oxálico, que são maiores do que os íons fosfato, esses parâmetros permaneceram praticamente constante. Segundo os autores, esses resultados reforçam a ideia de que a incorporação de ânions dentro do eletrólito e a sua capacidade de liberar elétrons para a banda de condução são os principais fatores que levam a ruptura do filme de óxido anódico.

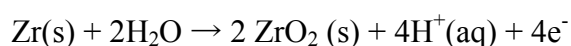
Além disso, a incorporação de ânions do eletrólito afeta o processo de dissolução do filme de óxido. Em eletrólitos ácidos, por exemplo, a incorporação dessas espécies tende a ser maior, independente do valor de corrente aplicado, intensificando o

processo de ruptura. Neste caso, o processo de dissolução resulta na formação de estrutura porosa. Já em eletrólitos neutros e alcalinos, o mecanismo de dissolução do óxido muda dependendo do valor de corrente aplicado e pode ocorrer uma dissolução lateralmente homogênea, levando à formação de um filme barreira, sem a presença de poros, mas com fraturas em toda a superfície [1].

Outra variável importante é a temperatura do eletrólito. Porém, seu efeito não é direto, pois ela afeta outros parâmetros que influenciam o fenômeno de ruptura, tais como a resistividade do meio, a dissociação das espécies em solução e a dissolução do filme de óxido. O aumento da temperatura pode até afetar a corrente iônica, reduzindo o campo elétrico no óxido durante a anodização galvanostática, como pode ser verificado pela equação de Tafel [27,28].

A anodização galvanostática do zircônio

Diferentemente de alguns metais-válvula, o zircônio apresenta características únicas durante a anodização. De acordo com Hopper *et al.* [20], o crescimento do óxido de zircônio envolve apenas a migração de espécies aniônicas, enquanto que o número de transporte das espécies catiônicas é praticamente nulo, o que implica que o crescimento do óxido ocorre predominantemente na interface metal/óxido. Entretanto, o aumento na densidade de corrente pode aumentar o transporte de cátions permitindo que o óxido também cresça na interface óxido/eletrólito. O crescimento do filme de ZrO_2 pode ser descrito globalmente pela seguinte equação:



Este processo envolve um mecanismo de alto campo, o que sugere que o transporte de íons dentro do óxido é a etapa determinante desta reação e a espessura do óxido formado aumenta linearmente com o potencial em condições galvanostáticas [29]. Segundo Brook *et al.* [19], um campo elétrico da ordem $5 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$ pode levar a um fluxo de íons zircônio (devido ao movimento das vacâncias de oxigênio) semelhante ao fluxo de íons oxigênio. Já a captura de íons se inicia na medida em que os ânions vão sendo adsorvidos no eletrodo, competindo com os íons OH^- provenientes da reação de eletrólise da água. Além de ânions do eletrólito, impurezas do próprio metal participam do processo. Se íons dopantes estiverem presentes no eletrólito, eles serão incorporados ao óxido também. A incorporação de todas essas espécies serão os precursores dos eventos de ruptura.

1.2 – A emissão de descargas elétricas durante a ruptura eletrolítica

De acordo com Yerokhin *et al.* [3], em um trabalho de revisão sobre a técnica de Oxidação Eletrolítica de Plasma (PEO), o fenômeno de geração de descargas elétricas em processos de eletrólise foi descoberto há mais de um século por um cientista russo chamado N. P. Sluginov [30] e estudado mais detalhadamente na década de 1930 pelos cientistas alemães Gunterschultze e Betz [31]. No entanto, aplicações práticas só foram exploradas a partir da década de 1960, quando McNeil *et al.* [32,33] utilizaram uma descarga elétrica para depositar niobato de cádmio sobre Cd em meio contendo íons nióbio. Mais tarde, esta técnica foi melhorada e recebeu o nome de ‘*micro-arc oxidation*’, sendo muito utilizada em diversas aplicações industriais. Devido às informações relativamente dispersas sobre o fenômeno e mesmo à falta de compreensão, diferentes terminologias tem sido usadas para descrever os estudos que, na verdade, correspondem essencialmente a mesma técnica: ‘*microplasma oxidation*’, ‘*anode spark electrolysis*’, ‘*plasma electrolytic anode treatment*’, ‘*anode oxidation under spark discharge*’, ‘*spark anodizing*’. Estes são exemplos das descrições mais comuns da técnica de Oxidação Eletrolítica de Plasma (PEO), amplamente difundida na literatura relacionada à engenharia de materiais.

Independente do nome utilizado para descrever o fenômeno, todos esses estudos mostraram que, a partir de um certo valor de voltagem entre dois eletrodos em solução aquosa, observa-se um grande desvio da lei de Faraday. Quando comparado com os processos eletrolíticos normais, o potencial alcançado nesse caso é significativamente maior, levando a uma evolução de gás excessiva na superfície do eletrodo acompanhada por uma descarga luminosa. E, por se tratar de um processo eletrolítico em estado de plasma (gás ionizado), a técnica vem sendo chamada atualmente de *Plasma Electrolytic Oxidation*.

Segundo alguns autores [34-37], esse micro ambiente gasoso na superfície do eletrodo é o responsável pela manutenção das descargas elétricas. Os autores defendem que a evolução de gás durante a oxidação eletrolítica tem extrema importância nesses processos e não pode ser desconsiderado como é feito na maioria dos modelos utilizados para explicar a ruptura dielétrica em metais válvula, tais como o da avalanche de elétrons [6,7] e do *stress* mecânico [4,18]. De acordo com Descoedres [36], a propagação do primeiro elétron que irá desencadear o efeito de avalanche é facilitada na presença de bolhas de gases. Quando o campo elétrico atinge valores da ordem de 10^5 V m^{-1} , o gás contido na bolha é ionizado e as

descargas iniciadas [37]. Depois das etapas de iniciação e propagação, as descargas elétricas são supostamente mantidas pelos íons oxigênio com carga negativa envolvidos no plasma e pelo alto campo elétrico, da ordem de 10^7 V m^{-1} no caso dos filmes dielétricos, o que é suficiente para causar a ionização por impacto [35]. Se as bolhas de gás se expandem ou resfriam, devido à baixa temperatura do eletrólito, as descargas elétricas extinguem-se e o gás é então condensado.

Em contrapartida a esse modelo de ignição de microdescarga elétrica pela formação de uma bolha de gás superaquecida, podem ser encontrados outros modelos que se baseiam no aquecimento local do óxido (*local Joule heating*) [38-40] para explicar como as primeiras descargas elétricas são formadas. Segundo Moon *et al.* [39], a geração das microdescargas no alumínio observadas em voltagens acima de 400 V, pode ser explicada pela acumulação de calor local, resultado do aquecimento Joule sob o alto campo elétrico que ocorre devido à baixa densidade de portadores de carga. Em baixas voltagens, o calor acumulado no filme não é alto o suficiente para provocar a ruptura do óxido. No entanto, conforme a voltagem aumenta, a resistência se torna maior devido ao espessamento do filme. Nesse caso, a longa distância para os íons O^{2-} ou OH^- migrar através das vacâncias de oxigênio e o alto campo elétrico aceleram a acumulação de calor devido à alta velocidade de movimentação dos íons. Se o campo elétrico excede o valor crítico do filme de óxido em alta temperatura, a estrutura do óxido fica desordenada, permitindo com que os íons possam se movimentar diretamente sobre essa estrutura desordenada e não nas vacâncias. E isso pode induzir a colisão entre os átomos e os íons gerando as microdescargas elétricas.

Já de acordo com o modelo de avalanche de elétrons de Ikonopisov [7], as oscilações de potencial estão associadas ao fenômeno de avalanche de elétrons e são acompanhadas pelo processo de formação e recombinação de pares elétrons/buracos nas bandas de valência e condução do óxido. Como a distância de recombinação é proporcional à espessura, para filmes mais espessos, o fenômeno da avalanche deve ser mais intenso para atravessar toda a espessura do filme.

Dependendo do tipo de processo eletródico, do valor do campo elétrico e das condições experimentais, diferentes tipos de descargas elétricas podem ser observados durante a PEO, tais como ‘*glow*’, ‘*corona*’, ‘*spark*’ ou ‘*microarc discharge*’ [3,36]. Elas diferem entre si pelo tamanho, intensidade, duração, frequência e as condições de pressão, potencial e corrente em que ocorrem, como é ilustrado na Figura 1.3, que traz os diagramas de corrente vs. voltagem para os diferentes tipos de descargas elétricas observadas no processo de PEO.

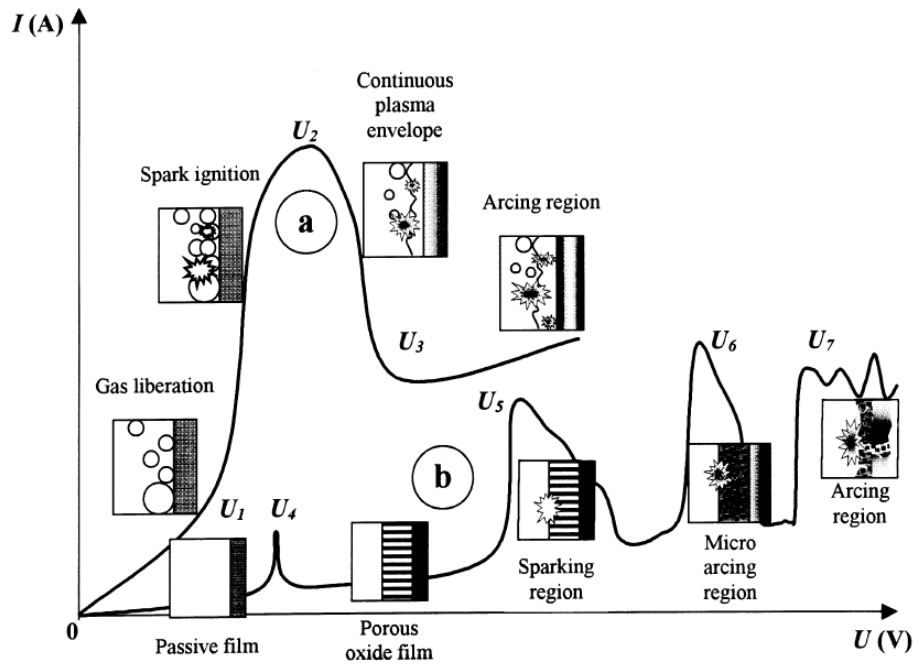


FIGURA 1.3 – Tipos de descargas elétricas observadas nos processos de PEO ocorrendo (a) na superfície do eletrodo e (b) no filme de óxido. Figura extraída de [3].

Nesta figura, o perfil de corrente tensão do tipo (a) ocorre normalmente na superfície de metais que não formam filmes passivos, enquanto o perfil do tipo (b) é característico para metais que sofrem passivação, como os metais válvula. Note que ambos os sistemas obedecem à Lei de Faraday no início do processo, porém quando a tensão aumenta, observa-se um desvio da lei nos dois sistemas. No perfil (a) observa-se um aumento de corrente com o potencial no intervalo $U_1 - U_2$, acompanhadas pela luminescência do material. Entretanto, esse aumento de corrente fica limitado pela reação de desprendimento de gás sobre a superfície do metal e o eletrodo fica envolto em um vapor gasoso de plasma de baixa condutividade elétrica. Nesta região o campo elétrico atinge valores de $10^6 - 10^8 \text{ V m}^{-1}$, suficiente para ionizar o vapor. Devido à estabilização dessa nuvem de vapor envolta do eletrodo, a corrente cai nesta região ($U_2 - U_3$) e após o sistema atingir U_3 os arcos elétricos são formados.

Já no perfil (b) o comportamento é mais complexo. Após a formação do filme passivo no intervalo de 0 a U_4 (Figura 1.3), o processo de dissolução passa a competir com a reação de formação do óxido de forma que, no intervalo seguinte ($U_4 - U_5$), um filme com uma estrutura porosa é formado. Após o potencial U_5 , o campo elétrico atinge um valor crítico e ocorre a ruptura do óxido devido aos processos de ionização por impacto ou tunelamento [3]. Neste ponto, pequenos *sparks* luminescentes começam a surgir em toda a superfície do eletrodo. O processo de ionização por impacto continua até o ponto U_6 , onde o processo de

ionização térmica tem início e os microarcos elétricos, de maior duração, começam a surgir sobre o eletrodo. No intervalo $U_6 - U_7$, a ionização térmica é parcialmente bloqueada pelo acúmulo de carga negativa do eletrólito, resultando no decaimento das descargas elétricas, porém este efeito determina a intensidade e duração dos microarcos que se formam nesta região. Após atingir U_7 , os microarcos penetram no filme de óxido mais profundamente. Como o bloqueio das cargas negativas não interferem tanto, os arcos elétricos, maiores, mais intensos e duradouros podem causar efeitos destrutivos no filme de óxido (*thermal cracking*) [3].

Através de análises baseadas em dados de Espectrometria de Emissão óptica (OES), alguns pesquisadores analisaram as temperaturas de plasma durante o processo de PEO do alumínio em ácido sulfúrico e chegaram à conclusão de que as descargas consistem de duas microrregiões, o núcleo superaquecido do canal de propagação, com temperaturas de 8.000 a 10.000 K, e a bolha de gás que separa o núcleo do eletrólito, com temperatura mais baixa, em torno de 2.000K [41]. Segundo os autores, essa temperatura é suficiente para cristalizar o óxido de alumínio amorfo produzidos no início da anodização. Outros trabalhos confirmaram a presença de duas regiões de plasma, o núcleo do canal com temperaturas de 16.000 ± 3500 K e a região periférica com temperatura em torno de 3.500 K [42]. Além disso, em outros trabalhos, alguns pesquisadores conseguiram estimar além da temperatura das descargas, a concentração de elétrons. Durante a anodização do Al em soluções alcalinas foram encontrados os valores de $N_e = (3,2 - 7) \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e $T_e = 6.000 - 8.000$ K [43]. Já no caso do zircônio, foram descritos valores de $N_e = 3 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ e $T_e = 6.000 - 10.000$ K durante a anodização do Zr em meio alcalino em condições de PEO [44,45]. De acordo com os autores, a razão entre as intensidades das linhas espectrais são similares à descarga elétrica do tipo *spark*. Em outro trabalho, Hussein *et al.* [14] conseguiu traçar o perfil de temperatura ao longo da anodização do Al e verificou um comportamento oscilatório da temperatura da plasma em um intervalo de 4.500 ± 450 K a 10.000 ± 1.000 K.

Como descrito na seção anterior, inúmeros modelos foram propostos para explicar as oscilações de potencial e sua relação com as condições de anodização, tais como densidade de corrente, temperatura da solução, pH, tipo e concentração do eletrólito. Embora muitos desses trabalhos descrevam o mecanismo e as características da região de ruptura dos filmes de óxido anódicos, em nenhum desses trabalhos consta uma investigação detalhada da região de ruptura do óxido e como as condições experimentais utilizadas podem afetar a formação dos *sparks*. De acordo com Gupta *et al.* [37], os principais fatores que influenciam a

formação e manutenção das microdescargas elétricas são o potencial aplicado, temperatura do eletrólito, geometria do eletrodo, o tipo de eletrólito e o fluxo dinâmico na solução.

Para explicar as oscilações de potencial no sistema Si–HF, Föll *et al.* [53, 54] propôs o modelo conhecido como *Current Burst Model* (CBM) que sugere que as oscilações de potencial e de corrente no sistema são resultado da sincronização de micro-osciladores locais (*current-burst*). Como a corrente não é homogênea no espaço e nem no tempo, existem algumas regiões ativas e inativas na superfície do óxido. As regiões inativas, chamadas de ‘*CB of*’, são regiões de baixo campo elétrico devido à elevada espessura do filme. Já nas regiões ativas, chamadas de ‘*CB on*’, a corrente pode fluir devido à abertura de um canal no filme de óxido. Este modelo explica as oscilações de potencial/corrente e a formação de poros nos filmes de SiO₂.

Sikora *et al.* [46] utilizaram algumas suposições básicas do modelo CBM e fizeram algumas considerações adicionais como a queda de potencial devido à resistência do filme, cristalização do óxido e o fluxo de material para construir um modelo para correlacionar as oscilações de potencial, a geração de *sparks*, a formação de poros e a cristalização do óxido durante a anodização galvanostática do titânio. Partindo da premissa de que o *spark* é uma resposta a um fenômeno de tunelamento que pode abrir um canal no filme de óxido com espessura de poucos nanômetros e que oferece um caminho menos resistivo para a passagem de corrente, os autores propõem que as regiões são consideradas ativas quando permitem a passagem de corrente e inativas quando a corrente é interrompida no canal devido à oxidação do metal. Como o processo de dissolução é ativo durante toda a anodização, os canais abertos durante a ruptura do filme podem ser responsáveis pela criação de caminhos preferenciais para a dissolução do mesmo. Já as regiões com alta densidade não são dissolvidas com tanta facilidade, assim o resultado é a formação de uma estrutura porosa do tipo esponjosa. A abertura do canal pelo *spark* promove um alto aquecimento local do filme, de forma que este óxido pode comportar-se como fluido. O óxido formado nestes canais gera um *stress* no filme durante sua formação, que é aliviado pelo fluxo do óxido através dos espaços vazios do filme poroso. Apesar do fluxo do fluido promover a diminuição da pressão local, em algumas regiões do óxido pode apresentar uma alta tensão local, resultando na cristalização do óxido por *stress* compressivo. No entanto o óxido ainda pode cristalizar pelo resfriamento do fluido. Nesse sistema, as oscilações de potencial são uma resposta a um mecanismo de sincronização dos processos de formação e dissolução do óxido.

Recentemente, o estudo das microdescargas elétricas em processos eletródicos tem despertado interesse de alguns grupos de pesquisa que vêm utilizando câmeras digitais para filmar o processo e investigar o fenômeno.

Com o objetivo de estudar a correlação entre o processo de formação do óxido e as microdescargas elétricas, Yerokhin *et al.* [47] estudaram as descargas elétricas que aparecem na superfície de uma liga de alumínio durante o processo de PEO utilizando corrente alternada filmando os experimentos com uma câmera de vídeo. Segundo os autores, a utilização de uma corrente AC previne o desenvolvimento de descargas mais longas já que há uma interrupção no aparecimento das microdescargas quando a polarização é negativa. A partir dos vídeos foram extraídas informações como tamanho e densidade das microdescargas, a fração de superfície do eletrodo elas ocorrem e a sua distribuição espacial. Como resultado foi possível verificar como o tamanho e a quantidade de microdescargas variam no tempo, correlacionando-as com os diferentes estágios do processo de eletrólise da liga de Al.

Em outro trabalho, Matykina *et al.* [48] também utilizaram uma câmera de vídeo para filmar a superfície de um eletrodo de titânio durante 960 s de anodização em soluções de HF e HNO₃, com o objetivo de caracterizar as microdescargas e associá-las com a morfologia do óxido formado. A partir dos vídeos, os autores calcularam o tamanho e o tempo de duração das microdescargas, verificaram a mudança de coloração das mesmas durante o processo e também a dinâmica das bolhas de gases. Segundo os autores, as bolhas de gases são os sítios responsáveis pela geração das microdescargas e os poros observados no filme de óxido podem ter sido originados na extrusão de bolhas de gás aprisionadas no óxido.

Ao estudar a anodização galvanostática do alumínio em meio alcalino, Moon *et al.* [39] pode verificar como a densidade de microdescargas e o tamanho variam de acordo com a concentração do eletrólito, filmando a superfície do eletrodo também com uma câmera de vídeo. Os autores observaram que as microdescargas só são observadas quando as soluções são ligeiramente alcalinas e que a voltagem alcançada na região de ruptura não depende da densidade de corrente aplicada, mas é fortemente dependente da quantidade de íons OH⁻ na solução nas condições investigadas. Foi verificado também que o tamanho e a densidade das microdescargas inicialmente aumentam, mas depois diminuem com o tempo de reação.

Vale ressaltar que nos trabalhos citados acima os autores optaram por utilizar uma câmera convencional, que grava normalmente a taxas de 24 – 30 quadros por segundo. Dessa forma, o tempo de duração das microdescargas é estimado, não podendo ser calculado com precisão, pois como esses eventos são da ordem de milissegundos, pode ocorrer perda de

informação caso ocorra descargas elétricas muito curtas, com duração menor do que 33 ms, que não são captadas devido à frequência de gravação da câmera.

Nesse sentido, utilizando uma câmera de alta velocidade de aquisição de imagens, Arrabal *et al.*[49] investigaram as microdescargas elétricas em quatro diferentes ligas de magnésio durante a PEO utilizado corrente alternada. Neste trabalho, após ultrapassar um valor de voltagem crítico, os autores puderam observar o processo de iniciação seguido pelo aumento do número de descargas depois de 2 – 4 ms de cada pulso anódico. Também foi verificado que o tempo de duração das descargas varia de 0,05 a 4 ms e que a quantidade diminui com o tempo de reação. Para calcular a duração das descargas, os autores filmaram a superfície do eletrodo a uma taxa de 20.000 quadros por segundo, no entanto não puderam estimar o tamanho das descargas individualmente, pois a quantidade de luz detectada pela câmera e a resolução da imagem ficaram comprometidos com o aumento da velocidade de aquisição das imagens.

Aqui vale outra ressalva, as câmeras digitais de velocidade existentes no mercado atualmente não são capazes de filmar mais do que 20 segundos nas taxas maiores do que 2.000 quadros por segundo. Talvez por este motivo, os autores não filmaram o experimento inteiro e optaram por registrar um único pulso (que dura aproximadamente 10 ms) em diferentes tempos de reação (aos 120s, 600 s e 900 s).

Esses trabalhos descritos na literatura mostram que o avanço tecnológico permitiu um grande desenvolvimento de equipamentos e metodologias que possibilitou a observação e análise das microdescargas elétricas, auxiliando na compreensão deste fenômeno que, durante muito tempo, foi tratado apenas como uma mera curiosidade acadêmica. Câmeras digitais de alta velocidade de aquisição de imagens, registradores de sinal com alta resolução temporal e espectrofotômetro de emissão óptica têm contribuído na elucidação este fenômeno. No entanto, ainda há muitas teorias divergentes sobre o mecanismo de ruptura eletrolítica e a formação das microdescargas elétricas. A dificuldade de estabelecimento de um modelo está na natureza complexa do fenômeno e no grande número de processos envolvidos como descrito na seção anterior. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas metodologias que auxiliem no entendimento deste fenômeno é fundamental.

1.3 – O Óxido de Zircônio

O comportamento eletroquímico e o fenômeno de passivação do zircônio em eletrólitos aquosos têm sido estudados extensivamente desde a década de 50, quando começaram os primeiros estudos sobre a anodização de metais-válvula [7-11,15-20,50-57]. Esses estudos foram incentivados devido à grande importância tecnológica desses materiais nos processos de corrosão, revestimento de superfície, baterias e capacitores eletrolíticos.

O óxido de zircônio, ou zircônia, como é conhecido no jargão cerâmico, é um óxido polimorfo que exibe três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. À temperatura ambiente, a zircônia é termodinamicamente estável na fase monoclinica, porém suas aplicações são limitadas, devido à baixa simetria do material decorrente de diferentes parâmetros de rede. A transformação da fase monoclinica para a tetragonal ocorre em 1170°C, enquanto que a conversão da fase tetragonal para a cúbica é observada em 2370 °C [58,59]. De acordo com Silva *et al.* [60], as transformações estruturais da zircônia estão associadas com mudanças no número de coordenação do íon zircônio e no comprimento das ligações Zr – O, como pode ser observado na Figura 1.4.

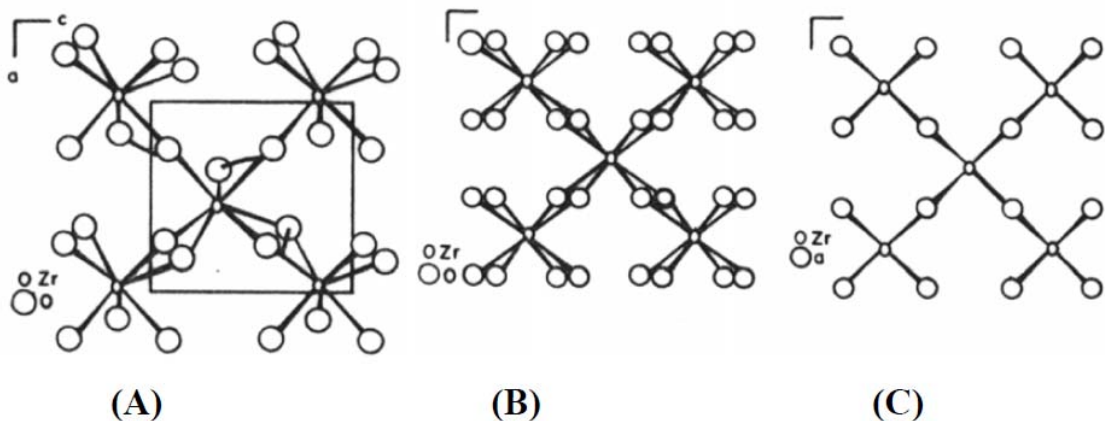


FIGURA 1.4 – Representação esquemática das células unitárias da zircônia: (A) monoclinica, (B) tetragonal e (C) cúbica. Figura extraída da referência [61].

O número de coordenação do íon Zr^{4+} é igual a 7 na zircônia monoclinica e igual a 8 nas formas tetragonal e cúbica [62]. As fortes ligações covalentes Zr–O favorecem o arranjo na fase monoclinica, por isso a zircônia é termodinamicamente estável nesta fase em baixas temperaturas. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas a concentração de vacâncias de íons oxigênio aumenta, gerando uma tensão na rede cristalina do óxido e provocando a conversão para as fases tetragonal e cúbica. Uma pequena concentração de vacâncias de íons oxigênio é necessária para a transformação para a fase tetragonal, já a fase

cúbica requer uma grande concentração [62]. Para acomodar as vacâncias geradas durante o aquecimento e manter as ligações mais efetivas, o número de coordenação muda para 8.

No sentido de resfriamento, a transformação da fase cúbica para a tetragonal é reversível, porém a conversão da tetragonal para a cúbica é acompanhada por um aumento de 3 a 5 % no volume do óxido, o que produz fraturas no material e o torna inutilizável em aplicações mecânicas e estruturais [58]. Ao contrário da fase monoclinica, nas fases tetragonal e cúbica, o óxido de zircônio apresenta uma estrutura de alta simetria e as vacâncias de oxigênio o tornam um bom condutor iônico.

Para a obtenção da zircônia na forma tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente é comum a adição de dopantes durante a síntese do material tais como os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} e Nb^{5+} [59,62-67]. A incorporação dessas espécies na zircônia modifica as propriedades do óxido permitindo o controle das características microestruturais. Os dopantes são divididos em dois tipos: os aceptores e doadores [68,69]. Os aceptores são aqueles com valência menor do que a do material hospedeiro, como os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} e Y^{3+} , que substituem o íon Zr^{4+} na rede cristalina do ZrO_2 . Já os doadores são aqueles com valência maior do que a do material hospedeiro, como os íons Nb^{5+} . A espécie aceptora apresenta uma carga efetiva negativa, de forma que são contrabalanceados por buracos na rede cristalina do óxido. Já o doador tem uma carga efetiva positiva e são contrabalanceados por elétrons na matriz do óxido. Tanto um quanto o outro tipo de dopante influenciam a estequiometria e o balanço de carga do material hospedeiro de forma que estes devem ser balanceados por uma série de defeitos [68].

Dependendo das características do dopante, da quantidade e do método utilizado, pode se obter a “Zircônia Parcialmente Estabilizada” (PSZ) que consiste de uma mistura das fases cúbica, tetragonal e monoclinica, ou a “Zircônia Estabilizada” (SZ), constituída somente da fase cúbica. A zircônia parcialmente estabilizada exhibe excelentes propriedades mecânicas como dureza e alta resistência à fratura, abrasão e temperatura, sendo muito utilizada em componentes de motores de calor [59,65,70]. Já a zircônia estabilizada, além de exibir excelentes propriedades mecânicas, apresenta alta condutividade iônica e têm sido muito utilizada em materiais refratários, sensores a gás e células a combustível [58,70].

Muitos procedimentos têm sido descritos na literatura para produzir zircônia parcial ou totalmente estabilizada tais como o método de sol-gel, *spray*-pirólise, coprecipitação e microemulsão [71-74]. No entanto, todos estes métodos envolvem tratamento térmico em altas temperaturas para a obtenção do material cristalino. Como alternativa a estes métodos, a zircônia cristalina pode ser obtida eletroquimicamente à

temperatura ambiente pela oxidação anódica do zircônio metálico em eletrólitos ácidos. Estes métodos, que vêm sendo atualmente chamados na literatura, de processos de Oxidação Eletrolítica em Plasma (PEO), constituem na anodização galvanostática do substrato metálico em condições de ruptura eletrolítica.

Na ausência de dopantes, o óxido de zircônio crescido nestas condições cristaliza-se predominantemente na fase monoclínica [75]. Entretanto, Bensadon *et al.* [76] demonstrou a viabilidade de estabilização da fase cúbica do ZrO_2 à temperatura ambiente pela adição de um complexo aniônico de íons Ca^{2+} e EDTA ao eletrólito durante a anodização à corrente constante do zircônio em solução de ácido fosfórico. Este resultado levou ao desenvolvimento em nosso laboratório de uma metodologia de obtenção de filmes eletroquímicos de óxido de zircônio parcialmente estabilizados à temperatura ambiente. Essa metodologia consiste na dissolução de complexos aniônicos de sais dopantes na solução de preparação e na anodização galvanostática do Zr metálico em condições de ruptura eletrolítica [60,67,77,78]. As vantagens deste procedimento são o baixo custo e a possibilidade de dopar o material com diferentes íons, alterando não só as propriedades microestruturais do material como também as propriedades eletrônicas, ópticas e morfológicas.

Durante o fenômeno de ruptura eletrolítica, impurezas da solução podem migrar para dentro do filme e serem incorporadas na rede cristalina do óxido durante o crescimento do óxido. Dependendo das condições de anodização, a incorporação destas espécies permite a estabilização parcial ou completa da zircônia cúbica. Resultados de difratometria de Raios X mostraram a obtenção de filmes de ZrO_2 estabilizados com 80 % na fase tetragonal ou cúbica [76].

Objetivo do trabalho

Considerando o exposto nesta parte introdutória, o objetivo deste trabalho foi o de preparar filmes de óxido de zircônio modificados por dopagem anódica e investigar as propriedades eletroquímicas, morfológicas e microestruturais desses filmes, desenvolvendo uma metodologia adequada para investigar a natureza complexa do fenômeno de ruptura eletrolítica e suas consequências nas propriedades dos filmes dopados formados. O uso de abordagens não convencionais em sistemas eletroquímicos como a utilização de uma câmera de alta velocidade de aquisição de imagens para filmar a superfície do eletrodo durante os experimentos e o uso de técnicas quimiométricas como planejamento fatorial e análise

multivariada de dados no tratamento dos resultados permitiu mapear o sistema, fornecendo contribuições importantes sobre o mecanismo de dopagem anódica e a formação de microdescargas elétricas no eletrodo que auxiliaram na compreensão do fenômeno de ruptura eletrolítica. Os principais resultados obtidos utilizando esta abordagem, bem como a descrição da metodologia desenvolvida serão apresentados nas próximas seções.

2 – Materiais e métodos

2.1 – Procedimento Experimental

Os filmes de óxido de zircônio foram preparados pela anodização de zircônio metálico em uma célula eletroquímica de vidro de 200 mL com camisa para banho termostaticado e tampa de Teflon® com encaixe para o eletrodo de trabalho e dois contra-eletrodos. Como eletrodo de trabalho foram utilizadas placas de zircônio da Alfa Aesar com 99,8% de pureza e espessura de 0,25 mm, cortadas no formato de bandeira. Para a remoção da camada de óxido que se forma espontaneamente, as placas foram polidas previamente com as lixas 600 e 1200 por 1 minuto e lavadas em acetona e depois em água deionizada. Para evitar infiltrações durante as medidas, foi colocada na haste da placa de zircônio uma proteção com tinta spray comercial a base de TiO_2 , resistente a altas temperaturas. Após a fixação do eletrodo no jacaré, a haste foi revestida por uma camada espessa de fita Teflon®, deixando exposta na solução uma área de $1,0 \text{ cm}^2$ ou $0,5 \text{ cm}^2$ dependendo do tipo de experimento. Como contra-eletrodo foram utilizadas duas placas de Pt de área de $1,0 \text{ cm}^2$, colocadas paralelamente e simetricamente ao eletrodo de trabalho de forma a manter o campo elétrico homogêneo. Nesse sistema, não foi utilizado eletrodo de referência, pois a diferença de potencial durante a anodização é muito alta e não há eletrodo de referência que se comporte de forma idealmente não-polarizável nas condições utilizadas. Durante os experimentos, a célula eletroquímica foi mantida a uma temperatura constante com o uso de um termostato (Polystat Cole Palmer) e a solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético. Para minimizar os efeitos de aquecimento do eletrólito provenientes das microdescargas elétricas, um grande volume de solução foi utilizado em cada experimento (120 mL). Após os experimentos, os eletrodos foram lavados com água deionizada e secos com um jato de N_2 . Na Figura 2.1 é mostrado esquematicamente o sistema eletroquímico utilizado e, no detalhe, a placa de zircônio usada como eletrodo de trabalho.

As anodizações foram feitas pelo método galvanostático utilizando-se uma fonte de capacidade máxima de tensão e de corrente de 1000 V e 100 mA construída em nosso laboratório. A aquisição dos dados foi feita por um multímetro digital (modelo HP 34401A) interfaciado a um microcomputador. Os cronopotenciogramas obtidos, isto é, as

curvas de potencial vs. tempo, foram obtidas utilizando uma rotina de trabalho construída no *software* HP-VEE® 5.0. Para efeito de comparação dos experimentos, os cronopotenciogramas foram convertidos em curvas de potencial vs. carga.

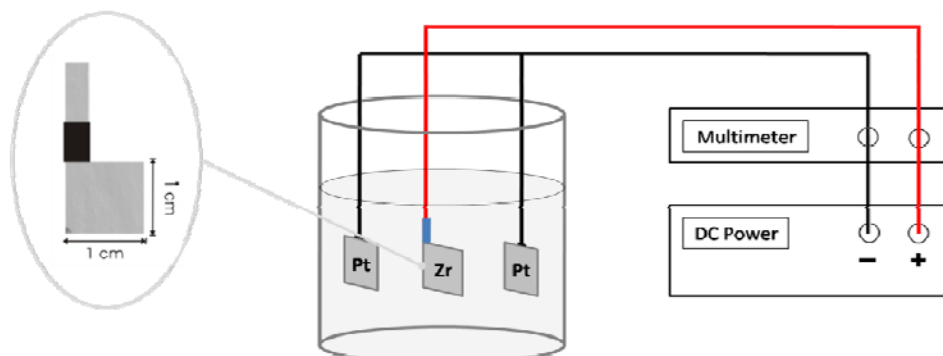


FIGURA 2.1 – O sistema eletroquímico e o eletrodo de zircônio no detalhe.

Os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio foram obtidos em solução de ácido oxálico na presença de um complexo amoniacal de nióbio. Para o preparo destas soluções a concentração do ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, foi mantida em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que as concentrações do dopante, o complexo oxaloniobato de amônio $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$, foram de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, dependendo do experimento, como é mostrado na Tabela 2.1. Já para o preparo dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio utilizou-se uma solução de ácido fosfórico e como dopante um complexo aniônico de cálcio e EDTA dissódico, o $Na_2[Ca(EDTA)]$. Esse complexo foi preparado pela adição de uma massa específica de hidróxido de cálcio a uma solução de EDTA dissódico. Para este estudo foram preparadas duas soluções, uma contendo $Ca(OH)_2$ $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e outra contendo $Ca(OH)_2$ $0,02 \text{ M}$ + EDTA $0,02 \text{ M}$, ambas em H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram preparadas com água deionizada e reagentes analíticos de alta pureza.

TABELA 2.1 – Eletrólitos empregados no estudo de dopagem anódica.

Preparação de filmes de ZrO_2 dopados com íons nióbio		pH a 25 °C
Eletrólito 1	$H_2C_2O_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$	1,2
Eletrólito 2	$H_2C_2O_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$ $0,04 \text{ mol L}^{-1}$	1,0
Preparação de filmes de ZrO_2 dopados com íons cálcio		
Eletrólito 1	H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $Na_2[Ca(EDTA)]$ $0,002 \text{ mol L}^{-1}$	2,2
Eletrólito 2	H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $Na_2[Ca(EDTA)]$ $0,02 \text{ mol L}^{-1}$	3,2

A caracterização microestrutural das amostras foi feita por difratometria de Raios-X (DRX) usando um difratômetro Siemens modelo D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e ângulos 2θ variando entre 20° e 100° . A caracterização morfológica dos filmes foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG). As amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio foram caracterizadas utilizando um microscópio Supra 35 ZEISS e a quantificação dos poros nestas amostras foi feita com o auxílio do *software* ImageJ®. As amostras dos filmes de ZrO_2 dopadas com cálcio foram caracterizadas utilizando microscópio ZEISS modelo DSM 940A.

Para a caracterização dos *sparks* sobre a superfície do eletrodo, os experimentos foram filmados integralmente utilizando uma câmera digital de alta velocidade de aquisição de imagens modelo Casio Exilim F1 a uma velocidade de 600 quadros por segundo. A extração das imagens a partir dos vídeos foi feita pelo conversor FFmpeg®. As imagens foram tratadas e processadas com os *softwares* ImageJ® e Matlab & Simulink® R2009a versão estudantil em um computador com processador Intel Core i7-950 306GHZ 8MB com 24 Gb de memória RAM.

2.2 – Metodologia

Para estudar a influência das condições de preparação dos filmes de ZrO_2 produzidos por dopagem anódica sobre as respostas eletroquímicas, microestruturais e morfológicas utilizou-se a técnica quimiométrica de planejamento fatorial, que permitiu otimizar os experimentos e quantificar os efeitos das variáveis de preparação sobre o sistema. Um planejamento fatorial completo 2^3 foi executado para investigar cada sistema, o de dopagem anódica de ZrO_2 com nióbio e o outro com cálcio. As variáveis estudadas em ambos os sistemas foram densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante. As respostas eletroquímicas escolhidas foram a taxa de anodização, potencial médio e amplitude máxima das oscilações de potencial na região de ruptura eletrolítica do ZrO_2 e no estado estacionário. Essas respostas foram extraídas das curvas de anodização obtidas durante o crescimento dos filmes. Já as respostas microestruturais escolhidas foram a percentagem de fase estabilizada e o tamanho de cristalito, que foram extraídas dos difratogramas de Raios-X, correspondentes às amostras obtidas ao término da anodização. Como resposta morfológica foi utilizada o diâmetro médio de poros, determinado a partir das micrografias das amostras

de ZrO_2 dopados com nióbio também obtidas ao final dos experimentos. Nos planejamentos fatoriais, os experimentos foram executados todos em duplicatas e uma distribuição t de *Student* com 8 graus de liberdade e 95% de intervalo de confiança foi considerada para cálculo do erro experimental associado às medidas [79].

Para a caracterização dos *sparks*, a superfície dos eletrodos foi filmada durante as anodizações do Zr em ácido oxálico e ácido fosfórico utilizando uma câmera de alta velocidade de aquisição de imagens, o que permitiu calcular o tempo de duração das microdescargas elétricas com um resolução de 1,67 ms. Os experimentos também foram filmados no modo de alta definição, o que permitiu o cálculo do tamanho médio e quantidade de *sparks* ao longo da anodização. As imagens extraídas dos vídeos passaram inicialmente a uma etapa de pré-processamento para retirada da informação irrelevante e binarização. Depois, foram submetidas aos cálculos para obtenção de tamanho, quantidade e duração dos *sparks*.

Os detalhes das metodologias empregadas tanto no estudo de dopagem anódica quanto na caracterização dos *sparks* são descritos nas próximas seções.

2.2.1 – Planejamento Fatorial

Um sistema pode ser representado por uma função relacionando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída). O planejamento fatorial é um método quimiométrico no qual é possível determinar a influência desses fatores sobre uma determinada resposta, planejando e otimizando o número de experimentos necessários para a análise. Outra vantagem é que ele permite não apenas quantificar os efeitos de uma variável sobre a resposta, mas também calcular os efeitos de interação entre uma ou mais variáveis se houver dependência entre elas.

Inicialmente, para a execução de um planejamento fatorial é preciso escolher as variáveis e respostas de interesse e então especificar os valores (níveis) em que os fatores devem ser investigados. O planejamento fatorial pode ser fracionário ou completo [80,81]. Normalmente o planejamento fatorial fracionário é utilizado quando o número de variáveis é grande e se deseja fazer uma triagem delas. Neste caso, apenas uma fração dos experimentos é feita e as variáveis que não apresentam efeitos significativos sobre a resposta podem ser descartadas. Já no planejamento fatorial completo os experimentos devem ser realizados em

todas as combinações possíveis das variáveis (k) e níveis (n), de forma que o número de experimentos a serem executados é dado por n^k . Como são necessários dois níveis no mínimo para cada fator k , um planejamento fatorial com dois níveis é composto por 2^k experimentos. Este tipo de planejamento é mais recomendado quando o número de variáveis investigadas é pequeno ($2 < k < 4$), do contrário, um grande número de experimentos deverá ser realizado. Neste trabalho, optou-se pelo planejamento fatorial completo 2^3 , sendo três o número de variáveis investigadas, o que resultou em 8 experimentos ($2^3 = 8$ ensaios). Entretanto, como os experimentos foram feitos em duplicatas, o número total de ensaios realizados para cada sistema de dopagem investigado foi de 16 experimentos.

Todas as combinações dos experimentos podem ser organizadas em uma matriz de planejamento [80,81], como é mostrada na Tabela 2.2. Esta tabela mostra a matriz de um planejamento fatorial completo 2^3 , com três variáveis investigadas em dois níveis. Por convenção, o sinal (-) corresponde ao menor nível e o sinal (+) corresponde ao maior. Por exemplo, se uma das variáveis for a densidade de corrente e os níveis escolhidos forem 10 e 20 mA cm⁻², então o sinal (-) refere-se ao menor valor, neste caso, 10 mA cm⁻², enquanto que o sinal (+) corresponde à 20 mA cm⁻², o maior valor escolhido.

TABELA 2.2 – Matriz de planejamento para um planejamento fatorial 2^3 completo.

Experimento	Variável A	Variável B	Variável C	Resposta
1	-	-	-	\bar{y}_1
2	+	-	-	\bar{y}_2
3	-	+	-	\bar{y}_3
4	+	+	-	\bar{y}_4
5	-	-	+	\bar{y}_5
6	+	-	+	\bar{y}_6
7	-	+	+	\bar{y}_7
8	+	+	+	\bar{y}_8

Após definição das variáveis e das respostas de interesse, é possível estudar a influência dessas variáveis sobre as respostas, calculando os efeitos a partir da matriz de planejamento (Tabela 2.2) e também os efeitos de interação entre as variáveis, que pode ocorrer quando uma depende da outra. O efeito principal de uma variável é definido como a média dos efeitos desta variável nos dois níveis utilizados [80,81], de forma que:

$$Efeito = \bar{y}_+ + \bar{y}_- \quad (2.1)$$

De acordo com a Tabela 2.2 e usando a definição acima, o efeito da variável A pode ser calculado da seguinte forma:

$$Efeito (A) = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4 + \bar{y}_6 + \bar{y}_8) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_3 + \bar{y}_5 + \bar{y}_7)}{4}$$

Já para calcular o efeito de interação entre as variáveis A e B , por exemplo, que ocorre quando uma variável depende de outra, o mesmo princípio da Eq. 2.1 é utilizado. No entanto, é necessário primeiro construir uma matriz de coeficientes de contraste [81], como é mostrado na Tabela 2.3, para definir os sinais das respostas de cada experimento para depois utilizá-los nos cálculos.

TABELA 2.3 – Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 .

Exp.	Média	Variáveis			Interações entre as variáveis				Respostas
		A	B	C	A x B	A x C	B x C	A x B x C	
1	+	-	-	-	+	+	+	-	\bar{y}_1
2	+	+	-	-	-	-	+	+	\bar{y}_2
3	+	-	+	-	-	+	-	+	\bar{y}_3
4	+	+	+	-	+	-	-	-	\bar{y}_4
5	+	-	-	+	+	-	-	+	\bar{y}_5
6	+	+	-	+	-	+	-	-	\bar{y}_6
7	+	-	+	+	-	-	+	-	\bar{y}_7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	\bar{y}_8

Desta forma, o efeito de interação das variáveis $A \times B$ pode ser calculado de acordo com a Equação 2.1, considerando os sinais da matriz de contraste indicados na Tabela 2.3, como é descrito na equação abaixo:

$$Efeito (AxB) = \frac{(\bar{y}_1 + \bar{y}_4 + \bar{y}_5 + \bar{y}_8) - (\bar{y}_2 + \bar{y}_3 + \bar{y}_6 + \bar{y}_7)}{4}$$

O mesmo procedimento pode ser utilizado para o cálculo dos demais efeitos de interação, inclusive o de interação entre três variáveis, $A \times B \times C$, tomando o cuidado de verificar os sinais indicados em cada caso para fazer a soma algébrica das respostas médias (última coluna da Tabela 2.3). Note que todas as respostas obtidas nos experimentos são utilizadas nos cálculos dos efeitos.

Como os experimentos foram realizados em duplicata, o cálculo do erro é feito a partir da estimativa conjunta da variância de uma observação individual [81], dada por:

$$s^2 = \frac{\sum d_i^2}{2N} \quad (2.2)$$

Onde d_i é a diferença entre as duas respostas individuais correspondentes ao mesmo experimento e N é o número total de experimentos realizados. Para um planejamento fatorial 2^3 , $N = 8$ e cada efeito é uma combinação linear de 8 valores com coeficientes (a_i) igual à $\pm 1/4$. Considerando que os valores são independentes e de mesma variância, a variância de um efeito pode ser escrita da seguinte forma:

$$s^2 = \sum_i a_i^2 \frac{s_i^2}{2}$$

O erro padrão do efeito é obtido tirando-se a raiz quadrada deste valor.

É importante ressaltar que devido às suas características empíricas, os resultados de um planejamento fatorial são válidos apenas para o intervalo de valores investigados, não tendo significado estatístico fora da região de análise das variáveis.

2.2.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de ZrO₂ dopados

A caracterização microestrutural dos filmes de ZrO₂ dopados com nióbio e os dopados com cálcio foi feita pela difratometria de Raios-X (DRX), onde foi possível identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, quantificá-las e determinar o tamanho de cristalito das amostras. A porcentagem de fase estabilizada e o tamanho de cristalito foram utilizados como respostas do planejamento fatorial para avaliar a influência das variáveis de preparação sobre microestrutura dos óxidos.

A quantidade das possíveis fases presentes nas amostras da zircônia foi estimada a partir da área dos picos mais intensos de cada fase cristalina. A quantidade da fase estabilizada (FE) foi calculada utilizando a seguinte relação:

$$\% FE = \left(\frac{A_{FE}}{A_{FE} + A_{FM}} \right) \times 100 \%$$

Onde A_{FM} corresponde à área da fase monoclinica e A_{FE} , à área da fase estabilizada, calculadas a partir dos picos mais intensos de cada uma dessas fases nos difratogramas.

Já para o cálculo de tamanho de cristalito (D_m) foi utilizada a equação de Scherrer [82]:

$$D_m = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.3)$$

Onde k é uma constante empírica, λ é comprimento de onda da radiação $k_{\alpha 1}$ do cobre (1,5405 Å), β corresponde à largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. A correção entre o alargamento do pico da amostra e o alargamento devido ao equipamento foi feita considerando-se a diferença entre alargamento do pico da amostra e o alargamento do pico de um padrão de In₂O₃ comercial, de acordo com a equação:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Onde B corresponde à largura a meia altura para amostra e b à largura a meia altura do padrão.

2.2.3 – Caracterização morfológica dos filmes de ZrO₂ dopados com nióbio

A morfologia dos filmes obtidos nos dois sistemas de dopagem investigados apresentou características diferentes. Os filmes de ZrO₂ obtido por dopagem anódica com íons cálcio apresentaram um estrutura mais compacta, com fraturas e ausente de poros. Já os filmes de ZrO₂ dopados com nióbio apresentaram uma estrutura porosa irregular que se estende ao longo de toda a superfície do óxido, com tamanho de poro variando de acordo com as condições experimentais empregadas. Desta forma, a caracterização morfológica desses filmes foi feita utilizando o planejamento fatorial, onde a resposta de análise da morfologia escolhida foi o diâmetro médio dos poros. A partir das micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), este parâmetro foi calculado com auxílio do *software* de tratamento de imagens ImageJ® utilizando o procedimento de cálculo descrito abaixo, que consiste das seguintes etapas:

1. *Crop*: Delimitação da área da imagem onde o tratamento é feito.
2. *Set scale*: Definição da escala da imagem, convertendo a escala de pixels para μm , utilizando a barra da escala da imagem original como parâmetro para a conversão. Por exemplo, se a barra de 10 μm tem 276 pixels, a largura da imagem em micrometros é dada por:

$$\text{largura} = 1024 \text{ pixels} \times \frac{10 \mu\text{m}}{276 \text{ pixels}} = 37,1 \mu\text{m}$$

3. *Threshold*: Definição dos componentes da imagem. Este procedimento é feito pelo ajuste de valores adequados de *threshold* que separa os objetos principais do restante da imagem a partir da intensidade de luminosidade [83].
4. *Make binary*: Após a escolha dos valores de *threshold*, a imagem é binarizada [83].
5. *Analyse particles*: Cálculo da área das partículas na imagem binária. Nesta etapa pode ser definido o intervalo de tamanho de partículas e a circularidade. Quanto mais distante de 1, mais longe da circunferência. Neste comando, a opção *outline* gera uma imagem contendo as partículas ou poros que foram contados. Vale ressaltar que se o limite inferior do tamanho da área da partícula for zero, o programa inclui no cálculo os resíduos da imagem, que não correspondem aos poros, como por exemplo, as trincas ou pontos que aparecem na imagem binária.

Estas etapas estão esquematizadas na Figura 2.1. Neste exemplo, foram contados poros com área maior do que $0,05 \mu\text{m}^2$.

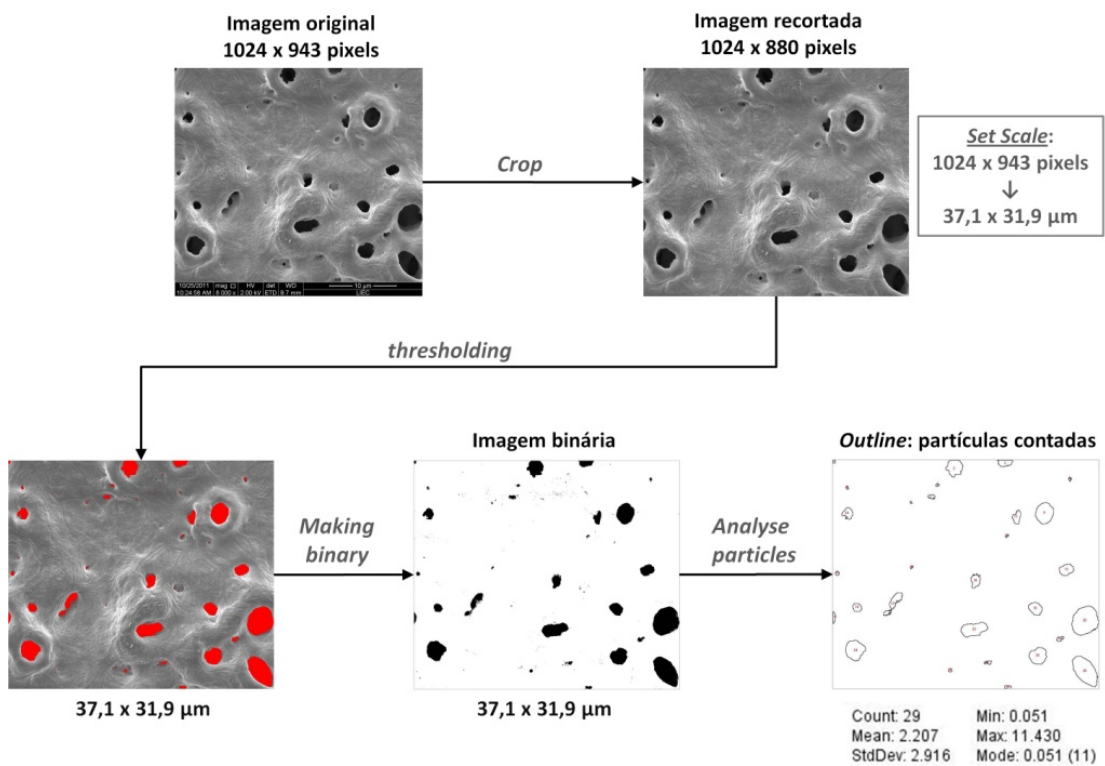


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do procedimento para a contagem de tamanho e densidade de poros utilizando o ImageJ®.

2.2.4 – Caracterização dos *sparks* na superfície do eletrodo durante a ruptura eletrolítica do ZrO_2

Durante a ruptura eletrolítica do ZrO_2 é observada a formação de descargas elétricas (*sparks*) na superfície do eletrodo. Para investigar esse fenômeno os experimentos foram filmados em alta velocidade de aquisição de imagens (HS) e também em alta definição (HD). Os vídeos no modo HS foram gravados a 600 quadros por segundo, permitindo a visualização dos *sparks* em intervalos de 1,67 ms. Já os vídeos em HD foram registrados em velocidade padrão (30 quadros por segundo), o que possibilitou o cálculo do tamanho médio e da densidade média de *sparks*, isto é, o número de *sparks* médio por quadro. A execução desses cálculos exigiu o desenvolvimento de diferentes metodologias que serão descritas nesta seção.

No entanto, independente do procedimento utilizado para a realização dos cálculos, todos os vídeos foram inicialmente submetidos a uma etapa de pré-tratamento, que foi fundamental para facilitar e diminuir o tempo de processamento das imagens nas etapas posteriores. Essa etapa de pré-tratamento consistiu em: extrair as imagens do vídeo quadro a quadro, rotacionar, retirar as informações irrelevantes, binarizar e converter as imagens em arquivos .png. Um vídeo no modo HD referente a uma anodização de 30 minutos gera aproximadamente 54.000 imagens. Já um vídeo em HS gravado a 600 quadros por segundo também com duração de 30 minutos gera cerca de 1.080.000 imagens. Para automatizar o pré-tratamento considerando o grande número de imagens geradas foi desenvolvida uma rotina que consiste nas seguintes etapas:

1. Extração das imagens do arquivo de vídeo .MOV em imagens .png utilizando o conversor FFmpeg®.
2. Execução do arquivo “pretratamento.txt” no *software* ImageJ®, para o tratamento das imagens em batelada. Cada quadro que foi extraído no formato .png é aberto e as seguintes tarefas são executadas nele:
 - 2.1. Rotação da imagem.
 - 2.2. Definição da área do eletrodo, utilizando o comando *crop* para retirar da imagem a área adjacente à superfície do eletrodo;
 - 2.3. Conversão em imagem de 8-bits;
 - 2.4. Definição dos limites de luminosidade, aplicando o comando *threshold* [83].

2.5. Binarização da imagem.

2.6. Conversão das imagens binárias geradas em arquivos .png.

Esta etapa de pré-processamento é esquematizada na Figura 2.3.

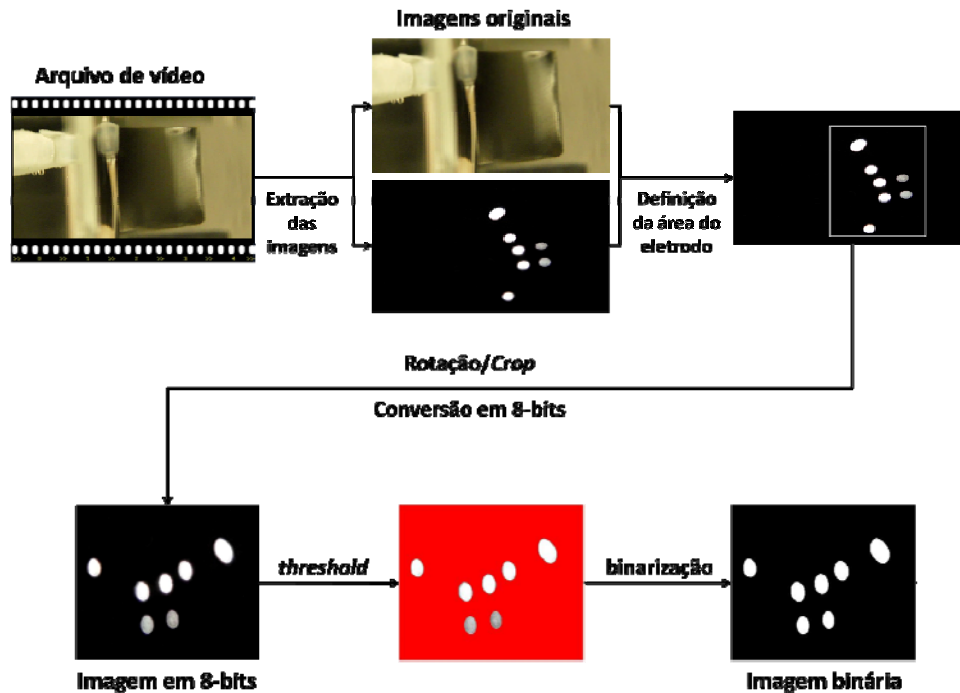


FIGURA 2.3 – Representação esquemática da etapa de pré-tratamento das imagens utilizando o FFmpeg® e ImageJ®.

A rotina “pretratamento.sh” contendo as instruções para a execução dessas etapas foi escrita em Bash® [84] e é descrita abaixo:

```
#!/bin/bash

echo "Enderecos"
echo "Endereco do arquivo de video (ex: /pasta/)"
read end0
echo "Nome do arquivo de video (ex: arquivo.ext)"
read arq
echo "Endereco de origem dos frames (ex: /pasta/subpasta1/)"
read endl
echo "Endereco de destino (ex: /pasta/subpasta2/)"
read end2
echo "-----"
echo "Selecao"
echo "Posicao x"
read esq
echo "Posicao y"
read top
echo "Largura da nova imagem"
```

```

read lar
echo "Altura da nova imagem"
read alt
echo "-----"
echo "Ajustes"
echo "Angulo de rotacao da imagem"
read ang
echo "Threshold 1"
read t1
echo "Threshold 2"
read t2
echo "-----"
echo "Convertendo video"
ffmpeg -i $end0$arq $end1"frame%07d.png"
echo "-----"
echo "Tratamento das imagens"
imagej -m /home/videos/pretratamento.txt
"$end1:$end2:$esq:$top:$lar:$alt:$ang:$t1:$t2"
echo "Processo finalizado!"
exit

```

Já o macro ‘pretratamento.txt’ utilizado na rotina descrita acima foi escrito em Java® e contém as seguintes instruções para serem executadas no ImageJ®:

```

args=getArgument();
argArray=split(args, ":");
dir1=argArray[0];
dir2=argArray[1];
esq=argArray[2];
top=argArray[3];
lar=argArray[4];
alt=argArray[5];
ang=argArray[6];
t1=argArray[7];
t2=argArray[8];
//Processamento em lote
list = getFileList(dir1);
setBatchMode(true);
for (i=0; i<list.length; i++) {
    showProgress(i+1, list.length);
    open(dir1+list[i]);
    run("Arbitrarily...", "angle="+ang+" grid=1 interpolation=Bilinear");
    makeRectangle(esq, top, lar, alt);
    run("Crop");
    run("8-bit");
    setAutoThreshold();
    //run("Threshold...");
    setThreshold(t1, t2);
    run("Convert to Mask");
    run("Make Binary");
    saveAs("PNG", dir2+list[i]);
    close();
}
doCommand("Quit");

```

A execução desta rotina para um vídeo HS de 30 minutos gravado a 600 quadros com uma resolução de 432 x 192 pixels gera aproximadamente 1.080.000 imagens binárias e leva cerca de 7 horas para ser finalizado em um computador Intel Core i7-950 306GHZ 8MB com 24 Gb de memória RAM. Já a execução no modo HD (~ 54.000 quadros) leva cerca de 3 horas para ser concluída. Embora a quantidade de quadros gerados no modo HD seja bem menor do que no modo HS, a resolução das imagens é maior (1280 x 720 pixels), por isso a execução da rotina também requer um tempo considerável de processamento.

Cálculo do tamanho médio dos 'sparks'

A partir das imagens binárias extraídas dos vídeos em HD foi possível determinar o tamanho médio dos *sparks*, assim como foram feitos os cálculos de tamanho de poro no ImageJ® descritos na Seção 2.3. Porém, em virtude da grande quantidade de quadros, o processamento das imagens em batelada requer a execução de um macro, que é um arquivo contendo todas as instruções necessárias para o cálculo em um conjunto de imagens. Por outro lado, devido a uma limitação de memória do programa, que reconhece no máximo 4Gb, não foi possível tratar de única vez as cerca de 54.000 imagens geradas no modo HD. Então, para o cálculo de tamanho dos *sparks*, o conjunto de 54.000 quadros foi dividido em subconjuntos contendo 5.000 imagens, onde cada subconjunto equivale a intervalos de 163,6 s ou 2,7 min de anodização. O macro utilizado para o cálculo da área média dos *sparks* é descrito abaixo:

```
run("Set Scale...", "distance=526 known=10 pixel=1 unit=mm");
run("Analyze Particles...", "size= 0.5-2.8 circularity=0.7-1.00 show=Outlines
display exclude clear summarize include stack ");
run("Distribution...", "parameter=Area or=100 and=0-0");
```

Neste macro, por exemplo, foi utilizada a seguinte relação para a conversão de escala: 526 pixels = 10 mm, onde 10 mm corresponde ao comprimento do eletrodo (1 cm) e 526 pixels é o seu valor correspondente em pixels. O comprimento do eletrodo em pixels foi medido na primeira imagem do vídeo, que foi obtida no claro (vide Figura 2.3). Note também neste macro que foram consideradas partículas com tamanho variando de 0,5 a 2,8 mm e com circularidade que varia de 0,7 a 1,0 (quanto mais próximo de 1,0, mais próximo do círculo). Esse limite inferior foi definido para o programa não conte os resíduos na imagem que podem ser facilmente confundidos com os objetos da imagem, isto é, os *sparks*. Já o limite superior foi escolhido de forma que não fossem contados os *sparks* que estivessem sobrepostos, pois

estes são contados como um único objeto de grande área. Também foram excluídos do cálculo, os *sparks* que aparecem cortados na borda do eletrodo. Estes cuidados foram tomados para que não fosse introduzidos erros no valor da área média.

Nesta rotina, o *software* calcula a área de cada *spark* em uma imagem e fornece um valor de área média por quadro, além do valor de área médio e do desvio padrão para todo o conjunto de 5.000 imagens. Neste processo também é calculado o número de *sparks* em cada quadro. Este parâmetro poderia ser utilizado para a determinação da densidade de *sparks* ao longo da anodização. No entanto, como foram excluídos desse cálculo os *sparks* da borda e aqueles que estão sobrepostos, o valor de *sparks* contados é menor do que o real, por isso não foram considerados. Para resolver esse problema e estimar o número de *sparks* com maior precisão foi utilizado outro procedimento, que é descrito na sequência.

Cálculo da densidade de 'sparks'

O cálculo do número de *sparks* por imagem foi feito utilizando uma rotina desenvolvida pelo doutorando Wesley Nunes Gonçalves sob supervisão do prof. Dr. Odemir Martinez Bruno do Instituto de Física de São Carlos (USP). Nesta rotina, ao invés de classificar e contar os objetos na imagem como é feito normalmente no ImageJ®, são contados o número de picos de luminosidade na imagem, como é ilustrado na Figura 2.4. Nesta rotina, chamada de “Spark_Counting.jar”, escrita em Java®, deve-se inicialmente ajustar os valores limites de luminosidade (*threshold*) e o nível de suavização da imagem, para depois executar o cálculo. A execução desta rotina para um conjunto de 5.000 imagens leva cerca de 15 minutos para ser concluída. Um arquivo .txt é gerado ao final, listando o número de *sparks* contados por imagem.

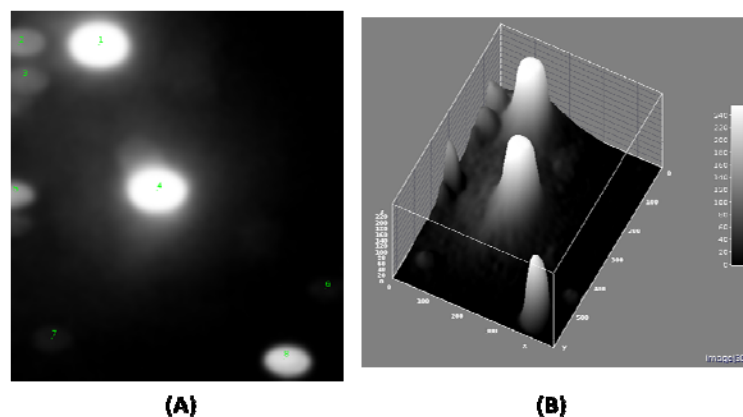


FIGURA 2.4 – (A) *Sparks* na imagem original e os (B) picos de intensidade luminosa correspondentes a estes *sparks* em um arranjo tridimensional.

Cálculo do tempo de duração médio dos 'sparks'

Diferentemente do cálculo do tamanho médio do *spark*, que é obtido através da análise em batelada de cada imagem binária gerada na etapa de pré-tratamento, o tempo de duração dos *sparks* não pode ser determinado diretamente a partir dessas imagens, pois depende da análise conjunta de uma sequência de quadros. Isto é necessário já que, após o surgimento de um *spark* em uma imagem, este ainda pode ser visualizado em um, dois ou mais quadros antes de se extinguir. Levando isso em consideração, uma metodologia para a análise sequencial de um conjunto de quadros foi desenvolvida e se baseia nos métodos de análise multivariada de dados [85]. O procedimento utilizado é descrito a seguir.

Após a etapa de pré-tratamento, as imagens binárias são convertidas em matrizes do tipo $a[m,n]$ com n linhas e m colunas, onde cada intersecção de uma linha com uma coluna corresponde a um pixel da imagem, como é exemplificado na Figura 2.5.

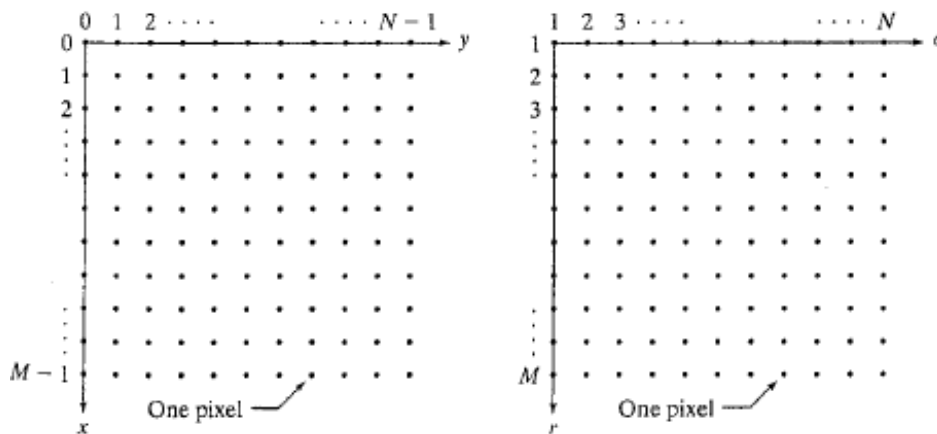


FIGURA 2.5 – Convenção das coordenadas utilizada em processamento de imagens. Figura extraída da referência [86].

A imagem representada na Figura 2.5 pode ser escrita na seguinte forma:

$$f(x, y) = \begin{bmatrix} f(0,0) & f(0,1) & \dots & f(0, N-1) \\ f(1,0) & f(1,1) & \dots & f(1, N-1) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f(M-1,0) & f(M-1,1) & \dots & f(M-1, N-1) \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

O lado direito desta equação corresponde à imagem binária e cada elemento dessa matriz corresponde a um *pixel*. Utilizando a convenção de coordenadas utilizada em processamento de imagens (Figura 2.5), a matriz pode ser reescrita:

$$f = \begin{bmatrix} f(1,1) & f(1,2) & \dots & f(1,N) \\ f(2,1) & f(2,2) & \dots & f(2,N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ f(M,1) & f(M,2) & \dots & f(M,N) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Uma imagem binária apresenta apenas duas cores: preto e branco, de forma que os elementos dessa matriz assumirão valores 0 ou 1 (preto ou branco)¹. Uma sequência temporal de imagens extraídas de um vídeo pode ser representada na forma de um arranjo de 4 dimensões: *altura x largura x comprimento de onda x tempo* [85,86]. Neste caso, como as imagens são binárias, pode-se eliminar o comprimento de onda, obtendo-se um arranjo tridimensional: *altura x largura x tempo*. Uma alternativa para tratar um conjunto de dados deste tipo é eliminar uma das dimensões, que pode ser feito mantendo uma delas e escrevendo a outra como uma combinação das duas restantes, como por exemplo: *altura*comprimento x tempo* ou *altura x comprimento*tempo*. Este método é conhecido como *Unfolding* [85] e é exemplificado na Figura 2.6.

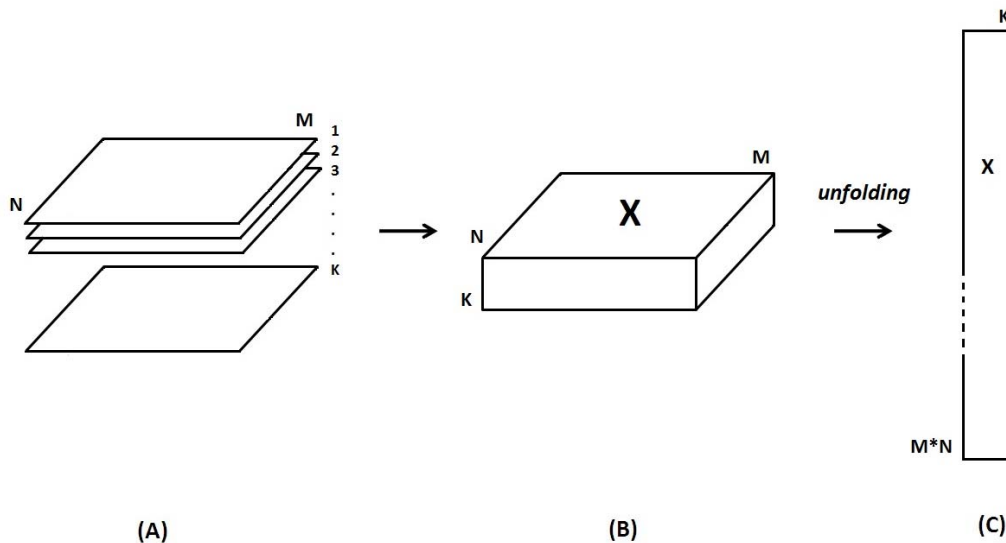


FIGURA 2.6 – (A) Conjunto de K imagens de tamanho $M \times N$. (B) Arranjo tridimensional das imagens. (C) Rearranjo das imagens na forma $M*N \times K$.

Nesta técnica, não há regra específica para o rearranjo do conjunto de dados, porém é mais comum escrever uma das dimensões como uma combinação do tamanho geométrico ($M*N$) e a outra como uma variável independente, neste caso, o tempo (K). É

¹ Normalmente uma imagem apresenta 3 dimensões: *altura x comprimento x comprimento de onda*. No sistema RGB, o mais utilizado, uma imagem apresenta três comprimentos de onda: vermelho, verde e azul, o que significa que uma cor é descrita pela quantidade de vermelho, verde e azul que ela contém, como por exemplo: amarelo = RGB (255,255,0). Para diminuir o número de dimensões, é comum a conversão para a escala de cinza, que apresenta apenas um comprimento de onda, com intensidade variando de 0 a 255. Na imagem binária, há apenas duas intensidades de cor: 0 e 1 (preto e branco).

importante ressaltar que não há perda de informação, pois se trata apenas uma reorganização dos dados [85].

Neste trabalho, 10.000 imagens sequenciais foram reorganizadas em um arranjo bidimensional $M \times N \times K$ com auxílio do Matlab®. Neste *software*, o rearranjo das matrizes (imagens) é executado com o comando *reshape*. O procedimento pode ser exemplificado da seguinte forma:

<p>Dadas as imagens A, B e C de tamanho 3×3 pixels, descritas pelas matrizes:</p> $A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix}$ $B = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{bmatrix}$ $C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{bmatrix}$	<p>Fazendo o <i>reshape</i>, tem-se um arranjo X de tamanho 9×3:</p> $X = \begin{bmatrix} A_{11} & B_{11} & C_{11} \\ A_{21} & B_{21} & C_{21} \\ A_{31} & B_{31} & C_{31} \\ A_{12} & B_{12} & C_{12} \\ A_{22} & B_{22} & C_{22} \\ A_{32} & B_{32} & C_{32} \\ A_{13} & B_{13} & C_{13} \\ A_{23} & B_{23} & C_{23} \\ A_{33} & B_{33} & C_{33} \end{bmatrix}$
---	--

Para um conjunto de 10.000 imagens de dimensões 145×167 pixels, como em uma das amostras deste trabalho, o arranjo resultante é composto por uma matriz de 24.215 linhas \times 10.000 colunas, onde cada coluna corresponde a uma imagem, como é ilustrado na Figura 2.7.

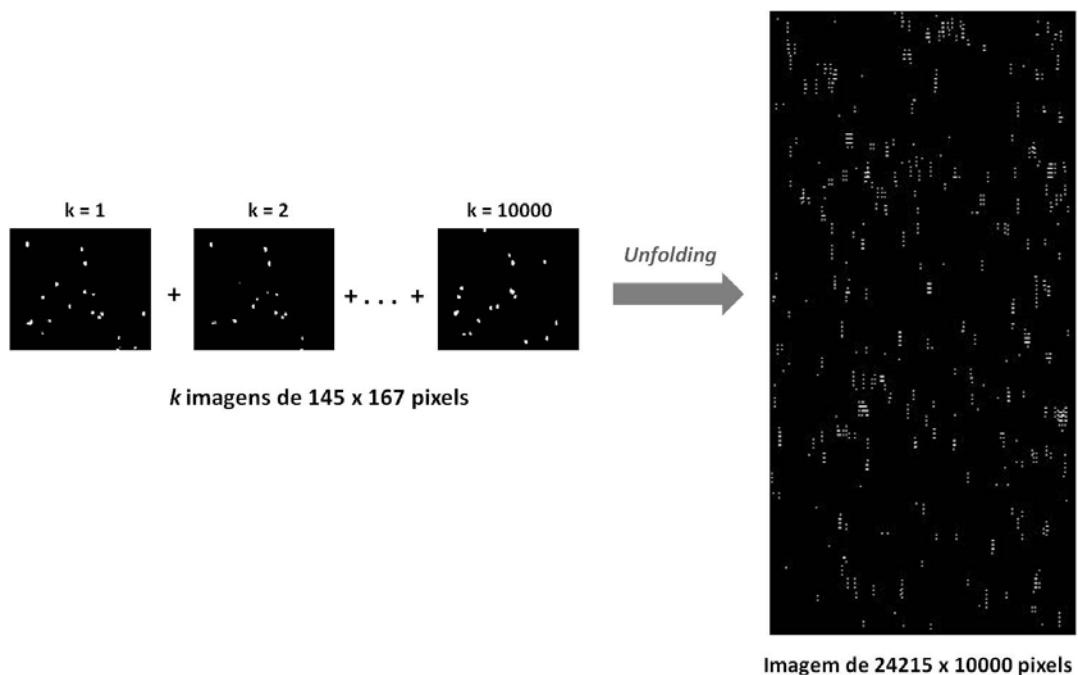


FIGURA 2.7 – Representação esquemática da técnica de *Unfolding*.

Para facilitar o cálculo, o conjunto contendo as cerca de 1.080.000 imagens foi dividido em grupos de 100.000 quadros. A execução do *unfolding* para este conjunto de dados durou aproximadamente 7 horas, de forma que, para o processamento do vídeo inteiro, foram necessárias cerca de 70 horas.

O Matlab® utiliza arquivos chamados *mfiles* para rodar suas rotinas. O *mfile* utilizado para fazer o *unfolding* de 100.000 imagens extraídas do vídeo HS é mostrado abaixo. A cada 10.000 quadros, uma imagem como a mostrada na Figura 2.7 é gerada.

```
clear all;
% 1 a 10000
for k=1:10000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F1 = imread(pngfilename);
    G1 = uint8(F1);
    A1(:,k) = reshape(G1,24215,1);
end
B1 = double(A1);
imwrite(B1, 'zrp02IB1.tif');
%
% 10000 a 20000
for k=10001:20000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F2 = imread(pngfilename);
    G2 = uint8(F2);
    A2(:,k-10000) = reshape(G2,24215,1);
end
B2 = double(A2);
imwrite(B2, 'zrp02IB2.tif');
%
% 20000 a 30000
for k=20001:30000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F3 = imread(pngfilename);
    G3 = uint8(F3);
    A3(:,k-20000) = reshape(G3,24215,1);
end
B3 = double(A3);
imwrite(B3, 'zrp02IB3.tif');
%
% 30000 a 40000
for k=30001:40000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F4 = imread(pngfilename);
    G4 = uint8(F4);
    A4(:,k-30000) = reshape(G4,24215,1);
end
B4 = double(A4);
imwrite(B4, 'zrp02IB4.tif');
%
% 40000 a 50000
for k=40001:50000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F5 = imread(pngfilename);
    G5 = uint8(F5);
    A5(:,k-40000) = reshape(G5,24215,1);
end
B5 = double(A5);
imwrite(B5, 'zrp02IB5.tif');
%
% 50000 a 60000
for k=50001:60000
```

```

    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F6 = imread(pngfilename);
    G6 = uint8(F6);
    A6(:,k-50000) = reshape(G6,24215,1);
end
B6 = double(A6);
imwrite(B6, 'zrp02IB6.tif');
%
% 60000 a 70000
for k=60001:70000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F7 = imread(pngfilename);
    G7 = uint8(F7);
    A7(:,k-60000) = reshape(G7,24215,1);
end
B7 = double(A7);
imwrite(B7, 'zrp02IB7.tif');
%
% 70000 a 80000
for k=70001:80000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F8 = imread(pngfilename);
    G8 = uint8(F8);
    A8(:,k-70000) = reshape(G8,24215,1);
end
B8 = double(A8);
imwrite(B8, 'zrp02IB8.tif');
%
% 80000 a 90000
for k=80001:90000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F9 = imread(pngfilename);
    G9 = uint8(F9);
    A9(:,k-80000) = reshape(G9,24215,1);
end
B9 = double(A9);
imwrite(B9, 'zrp02IB9.tif');
%
% 90000 a 100000
for k=90001:100000
    pngfilename = strcat('zrp02I_', num2str(k), '.png');
    F10 = imread(pngfilename);
    G10 = uint8(F10);
    A10(:,k-90000) = reshape(G10,24215,1);
end
B10 = double(A10);
imwrite(B10, 'zrp02IB10.tif');
%
save('reshape_mnxt.mat')

```

Concluída esta etapa, as dez imagens .tif geradas podem ser então analisadas no ImageJ®. Nota-se nas imagens rearranjadas que o eixo x corresponde à variável *tempo* (Figura 2.7), de forma que a duração dos *sparks* pode ser calculada determinando-se a largura das partículas na imagem rearranjada. Novamente, o uso de um macro é necessário aqui. Após a importação das dez imagens .tif, é executado então o arquivo ‘timemeasurements.txt’:

```

run("Set Measurements...", "area bounding redirect=None decimal=3");
run("Analyze Particles...", "size=0-Infinity circularity=0.00-1.00
    show=Nothing display clear summarize stack");

```

Neste macro, o tipo de medida que deve ser feito é definido em *Set Measurements*, pois do contrário, o programa fará automaticamente o cálculo de área da partícula como nos casos anteriores. A execução desse procedimento é instantânea, porém fica limitada pelo máximo de memória que o ImageJ® reconhece (4Gb), não sendo possível analisar mais do que 10 imagens rearranjadas de única vez. Note que 10 imagens de 24.215 x 10.000 equivalem a 100.000 quadros do vídeo HS e correspondem a 166,7 s ou 2,8 min de anodização. Vale lembrar também que, como a medida de largura é em pixel, é necessário depois fazer a conversão do resultado utilizando a relação: 1 pixel = 1,67 ms (resolução temporal do vídeo).

3 – Resultados

Os resultados sobre o estudo do fenômeno de ruptura eletrolítica do óxido de zircônio serão apresentados em dois tópicos: o primeiro abordando o processo de modificação do ZrO_2 por dopagem anódica e o segundo abordando a caracterização das microdescargas elétricas (*sparks*) observadas na superfície do eletrodo durante o fenômeno. Como discutido na parte introdutória desta tese, durante o crescimento galvanostático do ZrO_2 é observado o fenômeno de ruptura eletrolítica do óxido que ocorre quando o filme atinge um valor de espessura crítico. Este fenômeno é caracterizado por oscilações de potencial na curva de anodização e pela emissão de descargas elétricas luminescentes (*sparks*) na superfície do eletrodo e está associado aos processos localizados de destruição e reconstrução do filme de óxido [1,7]. Ao atingir a ruptura eletrolítica, impurezas presentes no eletrólito podem penetrar no filme de óxido e serem incorporadas na rede cristalina do óxido. Assim, espécies dopantes podem ser introduzidas na matriz do óxido e modificar suas propriedades eletroquímicas, morfológicas e microestruturais entre outras.

3.1 – Dopagem anódica dos filmes de ZrO_2

Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos de crescimento galvanostático de filmes de óxidos de zircônio modificados por dopagem anódica. De acordo com este método, os íons dopantes são adicionados ao eletrólito, podendo ser incorporados na rede cristalina do ZrO_2 durante a ruptura eletrolítica. No entanto, para que um dopante seja introduzido na matriz do ZrO_2 é necessário que ele seja proveniente de um íon complexo aniônico para que durante a polarização positiva do eletrodo de trabalho, o ânion migre para a superfície do óxido que está sendo formado e ao ser degradado, o cátion possa ser incorporado na matriz do óxido. Considerando isso, um complexo amoniacal de nióbio e outro complexo aniônico de cálcio e EDTA foram utilizados como dopantes neste trabalho para a produção de filmes de ZrO_2 dopados com íons Nb^{5+} e filmes de ZrO_2 dopados com íons Ca^{2+} .

Utilizando a técnica quimiométrica de planejamento fatorial foi possível mapear os sistemas e investigar os efeitos das condições de preparação sobre os parâmetros eletroquímicos, microestruturais e morfológicos dos filmes de óxido formados. Considerando a natureza dos eletrólitos utilizados, os resultados deste estudo revelaram um comportamento distinto para os dois sistemas nas condições de anodização utilizadas. Estes resultados serão discutidos nas próximas seções.

3.1.1 – O comportamento eletroquímico dos filmes de ZrO_2 dopados

Os filmes de óxidos anódicos podem ser crescidos pelos métodos potencioestático ou galvanostático. No regime potencioestático, o potencial é mantido constante durante o processo e a resposta observada é a variação de corrente em função do tempo. Neste caso, a energia do sistema é fixa de modo que os processos tendem a limitar-se pelo potencial aplicado. Já no método galvanostático, o óxido é crescido aplicando-se uma densidade de corrente constante e a resposta observada é a variação do potencial em função do tempo. Neste método é possível monitorar o crescimento do óxido observando os diferentes processos que ocorrem durante a anodização, pois a velocidade do processo é fixa e o sistema fica livre para atingir um estado estacionário.

Os filmes produzidos por estes dois métodos apresentam características significativamente diferentes. No regime potencioestático, o início do processo é marcado por um aumento na corrente elétrica devido à oxidação do metal. No entanto, na medida em que a espessura do óxido aumenta, a corrente vai diminuindo até atingir um valor aproximadamente constante [46,87]. Ainda, se o eletrólito utilizado for capaz de dissolver o óxido pode ocorrer uma competição entre as reações de formação do óxido e de dissolução levando à formação de uma estrutura porosa com alto grau de ordenamento [87,88].

Já no método galvanostático, o comportamento observado é diferente. Durante o crescimento do filme de óxido anódico, diferentes processos podem ser observados ao longo da anodização. Para ilustrar, um cronopotenciograma típico obtido durante a anodização galvanostática do zircônio em solução de ácido fosfórico é mostrado na Figura 3.1. Esta curva apresenta três regiões distintas: a região *I*, que corresponde ao intervalo de crescimento do filme barreira de ZrO_2 ; a região *II*, caracterizada pelas oscilações de potencial e a emissão de microdescargas elétricas (*sparks*) na superfície do eletrodo; a região *III*, caracterizada por um

estado estacionário, onde as oscilações diminuem em amplitude e o potencial se mantém aproximadamente constante.

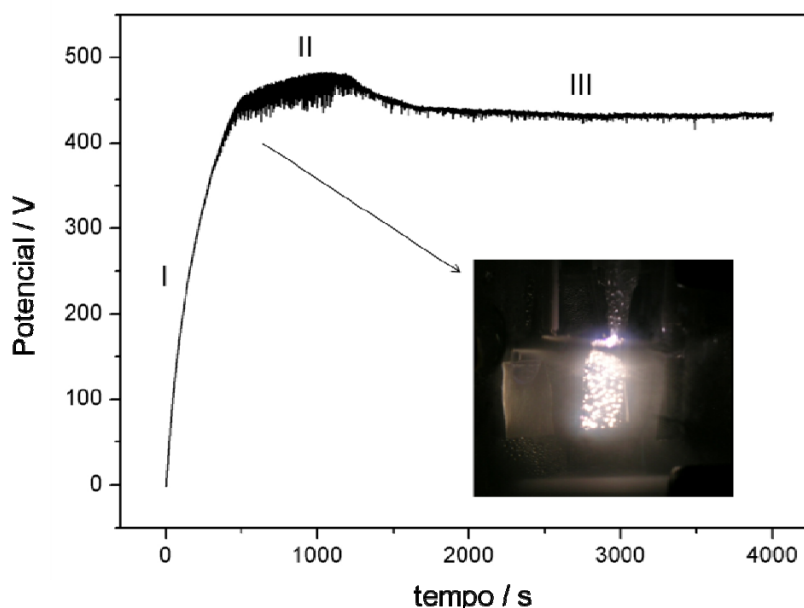


FIGURA 3.1 – Cronopotenciograma obtido durante a anodização galvanostática do ZrO_2 em solução de H_3PO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

A região *I*, que corresponde ao intervalo de potencial de 0 a 377 V (Figura 3.1), corresponde aos estágios iniciais de crescimento do filme barreira e pode ser dividida em outras duas sub-regiões. No início da curva, de zero até 220 V, é observado um comportamento linear do potencial em função do tempo, que indica que a principal contribuição à carga elétrica é o transporte iônico que leva ao crescimento do filme de óxido [76]. Já no intervalo de potencial de 220 a 377 V, observa-se um pequeno desvio da linearidade, que pode estar associado à ocorrência de outros processos durante a anodização, como o aumento do transporte eletrônico devido à reação de oxidação da água e a incorporação de ânions do eletrólito [88]. Nesta região, os primeiros *sparks* surgem na superfície do eletrodo.

Na região *II*, ocorre o processo de ruptura eletrolítica do filme. Na literatura, o início deste processo é geralmente identificado pela mudança no coeficiente angular da curva de anodização [1,2], consequência da redução na taxa de crescimento do filme de óxido. No entanto, no modelo de avalanche de elétrons proposto por Ikonopisov [7], o início deste processo é atribuído ao surgimento dos primeiros *sparks* sobre a superfície do eletrodo, que ocorre bem antes da mudança do coeficiente angular da curva de anodização. O fenômeno de ruptura eletrolítica é caracterizado pelas oscilações de potencial, que são provocadas pelos

processos localizados de destruição e reconstrução do filme [1,4,7]. Nesta região, os processos de dissolução e transporte eletrônico tornam-se importantes e os *sparks* se intensificam, como é mostrado no detalhe da Figura 3.1. Devido ao alto campo elétrico, as principais reações ocorrendo são a reação de oxidação da água na interface óxido/eletrólito e a migração iônica através do filme (O^- , OH^- , vacâncias e ânions do eletrólito). Segundo Ikonopisov *et al.* [6], o fenômeno de ruptura ocorre inicialmente em algumas regiões da superfície do filme, isto é, na interface óxido/eletrólito. Quando o filme é rompido, a corrente se concentra nestas regiões e o filme de óxido é reconstruído naquele local rapidamente. De acordo com Sikora *et al.* [46], o filme se rompe nas regiões de menor espessura do óxido onde a resistividade é menor. A destruição do filme promove a queda do potencial, enquanto que a reconstrução eleva o potencial pela reação de formação do óxido. Quanto maior a amplitude de oscilação de potencial, maior a espessura do óxido formado. Se o eletrólito for capaz de dissolver o óxido, uma estrutura porosa é formada. Na medida em que a reação avança, o número de *sparks* decresce e microarcos elétricos podem ser observados [3].

Já na região *III*, quando a superfície do filme se torna homogênea, o fenômeno de avalanche de elétrons atinge seu valor máximo. Nesta condição as oscilações de potencial podem se estabilizar e os processos de dissolução e reconstrução do filme atingem um estado estacionário. A amplitude das oscilações diminui e o potencial oscila em torno de um valor médio. Nesta região, os *sparks* cessam e os microarcos elétricos, de maior intensidade, tamanho e duração ainda são observados, pois como a espessura do óxido é maior, mais energia é necessária para a corrente atravessar o filme [89]. Segundo alguns autores [60,77], essa mudança de comportamento do sistema, observada na transição da região *II* para *III* pode estar associada a mudanças nas propriedades microestruturais do óxido que está sendo formado. No entanto, dependendo das condições experimentais, este comportamento não é observado e as oscilações de potencial de grande amplitude como as observadas na região *II* podem se estender ao longo de todo o processo de anodização do zircônio.

Como visto anteriormente, os principais fatores que podem afetar os processos descritos acima e mudar o perfil da curva de anodização são a densidade de corrente, temperatura e natureza do eletrólito (composição e concentração). Resultados obtidos durante a anodização do zircônio em ácido fosfórico e oxálico [60,67] demonstraram que a densidade de corrente é um fator importante não só durante o crescimento do filme barreira, mas também durante o processo de ruptura eletrolítica. Quando esta variável é alterada, o campo elétrico muda e todos os processos dependentes dele são afetados. Já a temperatura do eletrólito, embora não exerça tanta influência sobre a taxa de crescimento do filme barreira, é

de extrema importância sobre o processo de ruptura do óxido, pois resulta na mudança de resistividade do meio e da mobilidade iônica das espécies em solução. Em relação à natureza do eletrólito, foi verificado que o aumento da concentração do eletrólito favorece o processo de ruptura, pela maior incorporação de ânions no óxido, como proposto por Albella *et al.* [21].

Nesse sentido, para investigar o comportamento eletroquímico observado durante as anodizações galvanostáticas do zircônio nos eletrólitos contendo os sais dopantes, foi proposta a realização de dois planejamentos fatoriais 2^3 , sendo um para cada sistema de dopagem investigado, onde as variáveis escolhidas foram a densidade de corrente, temperatura do eletrólito e a concentração do dopante, como mostra a Tabela 3.1.

TABELA 3.1 – Variáveis e valores utilizados em cada nível nos planejamentos fatoriais.

Estudo da dopagem anódica do ZrO₂ dopado com nióbio			
Variáveis		Níveis	
		-	+
(j)	Densidade de corrente / mA cm ⁻²	10	20
(T)	Temperatura / °C	8	17
(dop)	Concentração do dopante / mol L ⁻¹	0,02	0,04
Estudo da dopagem anódica do ZrO₂ dopado com cálcio			
Variáveis		Níveis	
		-	+
(j)	Densidade de corrente / mA cm ⁻²	10	20
(T)	Temperatura / °C	6	17
(dop)	Concentração do dopante / mol L ⁻¹	0,002	0,02

A concentração das soluções ácidas foi mantida fixa variando-se apenas a concentração dos complexos utilizados como dopantes. Os valores de concentração de dopante utilizados em cada nível são mostrados na Tabela 3.1. As concentrações do complexo oxaloniobato de amônio NH₄H₂[NbO(C₂O₄)₃].3H₂O utilizadas no estudo de dopagem anódica do ZrO₂ com íons Nb⁵⁺ foram 0,02 mol L⁻¹ e 0,04 mol L⁻¹ e estas soluções foram preparadas em H₂C₂O₅ 0,05 mol L⁻¹. Já as concentrações do complexo Na₂[Ca(EDTA)] utilizadas no estudo de dopagem anódica do ZrO₂ com íons Ca²⁺ foram 0,002 mol L⁻¹ e 0,02 mol L⁻¹ e estas soluções foram preparadas em H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹.

É importante ressaltar que os valores de temperatura apresentados na Tabela 3.1 foram corrigidos, pois durante o processo de ruptura eletrolítica do ZrO₂ há um aquecimento da solução próximo à superfície do eletrodo devido à geração dos *sparks*. Antes do início dos experimentos os valores são ajustados para 5 °C ou 15 °C, dependendo do

ensaio. Para minimizar este efeito de aquecimento, os experimentos foram feitos sob agitação magnética e utilizou-se também um grande volume de eletrólito (120 mL). Estudos prévios realizados em uma célula de 20 mL mostraram uma variação de mais de 10 °C na temperatura do eletrólito ao atingir a região de ruptura, por isso foi feita a opção por uma célula com capacidade maior.

Os experimentos foram executados seguindo a matriz de planejamento ilustrada na Tabela 3.2. Todos os ensaios foram executados em duplicata, para o cálculo do erro experimental associado a cada medida [81].

TABELA 3.2 – Matriz do planejamento fatorial 2^3 utilizado.

Exp.	Variáveis		
	<i>j</i>	<i>T</i>	<i>dop</i>
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Os resultados obtidos nos oito experimentos propostos no estudo de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio são exibidos na Figura 3.2. Nesta figura são mostradas as curvas de variação de potencial em função da carga (em *Coulomb*) durante a anodização galvanostática do zircônio em $H_2C_2O_4$ 0,05 mol L⁻¹ contendo o complexo oxaloniobato de amônio nas concentrações indicadas na Tabela 3.1.

Nota-se nas curvas apresentadas na Figura 3.2, a presença das três regiões características observadas na anodização galvanostática do zircônio: (i) a região de crescimento linear, onde ocorrem os estágios iniciais de crescimento do filme de óxido barreira e observa-se um aumento no potencial associado com o aumento da espessura da camada de ZrO_2 ; (ii) a região de ruptura eletrolítica do óxido, onde o taxa de crescimento diminui e ocorrem oscilações de potencial associadas aos processos locais de destruição e reconstrução do filme; (iii) o estado estacionário, onde estes processos se estabilizam e o potencial se mantém aproximadamente constante. A emissão de *sparks* na superfície do eletrodo foi observada durante a ruptura do ZrO_2 . A intensidade, duração, tamanho e quantidade dessas microdescargas elétricas variaram de acordo com as condições experimentais empregadas e com o tempo de anodização.

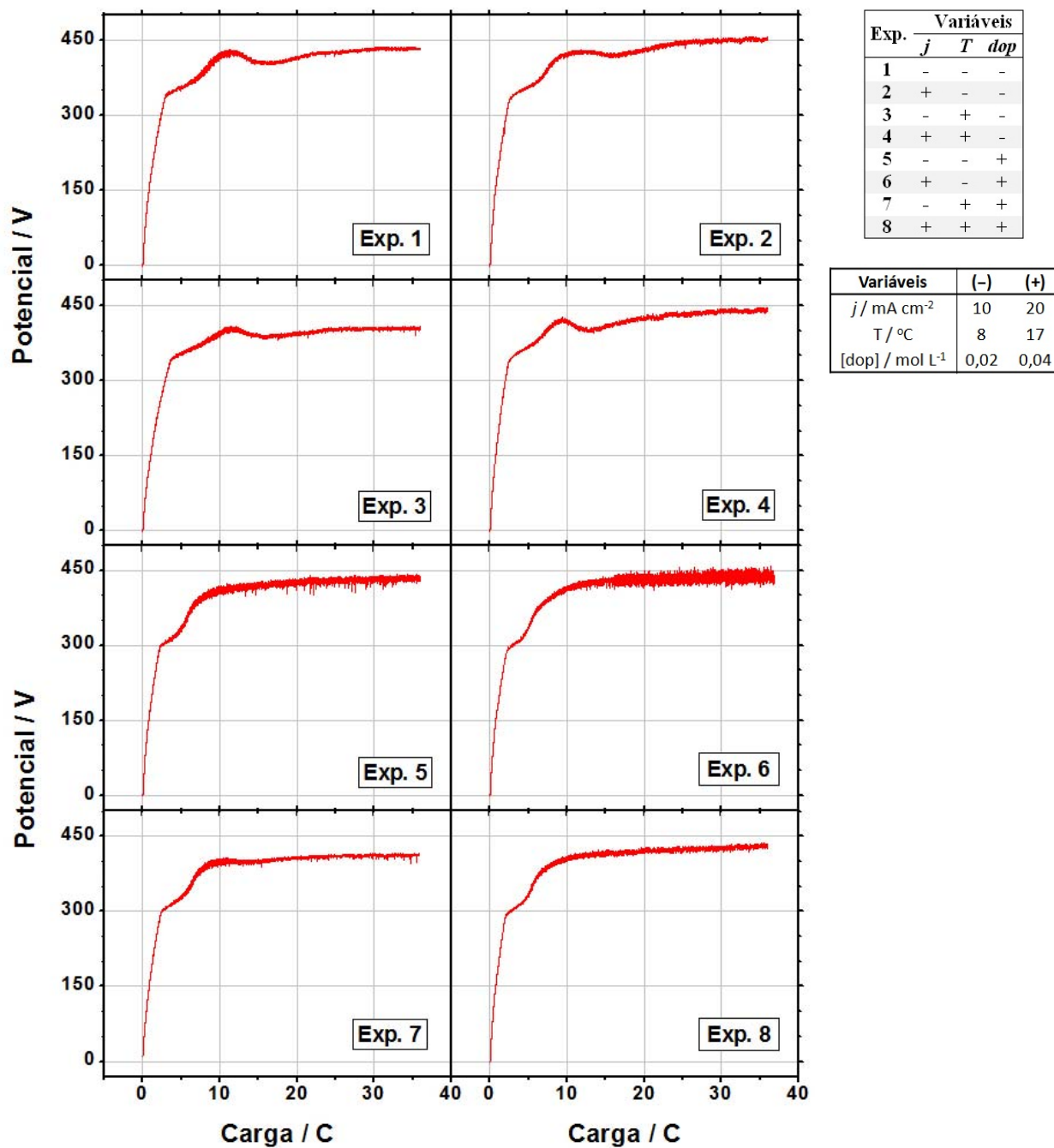


FIGURA 3.2 – Variação de potencial em função da carga obtidas durante a anodização do zircônio em solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nas condições indicadas nos quadros ao lado.

Os resultados mostram que o perfil da curva de anodização é dependente das condições de preparação. Nota-se nos experimentos enumerados de 1 a 4 da Figura 3.2, a presença de um pico na região de ruptura do óxido de zircônio no intervalo de carga de 5 a 15 C, indicando que após o início da ruptura eletrolítica do óxido o potencial tende a crescer até atingir um valor máximo e então decresce. Este comportamento, que não é observado durante o crescimento do filme anódico de ZrO_2 puro, isto é, crescido na ausência do dopante, pode

ser visualizado nas condições em que a concentração do dopante é menor ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), vide a matriz do planejamento fatorial no detalhe da figura. Já nos experimentos de 5 a 8, onde uma maior concentração do dopante foi utilizada ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), este pico é observado no experimento 7, onde a densidade de corrente aplicada é menor (10 mA cm^{-2}) e a maior temperatura foi utilizada ($17 \text{ }^\circ\text{C}$). De acordo com Parkhutik *et al.* [1], este comportamento é característico de eletrólitos que dissolvem o óxido que está sendo formado.

Pode ser observado também na Figura 3.2 um aumento na amplitude das oscilações de potencial nas condições de menor temperatura e maior concentração do dopante (exp. 5 e 6). Nestes experimentos foram verificados também a formação de *sparks* mais intensos na superfície do eletrodo em comparação com os demais experimentos, que foram caracterizados pela formação de *sparks* mais brandos e que diminuíram de frequência ao atingir a região de estado estacionário. Segundo alguns autores quanto maior a amplitude de oscilação, maior a espessura do óxido formado e mais intenso são os *sparks*, pois a energia necessária para a descarga elétrica atravessar o filme de óxido mais espesso é maior [46].

No caso dos experimentos feitos em ácido fosfórico utilizando o complexo $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ como dopante, as curvas de anodização apresentaram um perfil distinto do observado na dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio, como pode ser visto na Figura 3.3, assemelhando mais com as curvas de anodização obtidas na ausência de dopante [60,67]. Nestas curvas podem ser vistas as três regiões típicas observadas durante a anodização do zircônio em ácido fosfórico mostradas na Figura 3.1. Note que o potencial atingido na região de ruptura do óxido e a amplitude das oscilações são dependentes das condições empregadas. O potencial alcançado na região de ruptura eletrolítica foi maior do que nos experimentos de dopagem com nióbio, ultrapassando os 500 V na maioria dos ensaios. Note também que a amplitude das oscilações de potencial foram maiores quando maior densidade de corrente foi aplicada (exp. 2, 4, 6 e 8). Nestes experimentos, os *sparks* observados na superfície do eletrodo foram mais intensos e ocorreram com maior frequência do que os experimentos feitos em menor densidade de corrente (exp. 1, 3, 5 e 7). Já o efeito da temperatura ou da concentração do dopante não são tão evidentes a partir da observação direta das curvas de anodização.

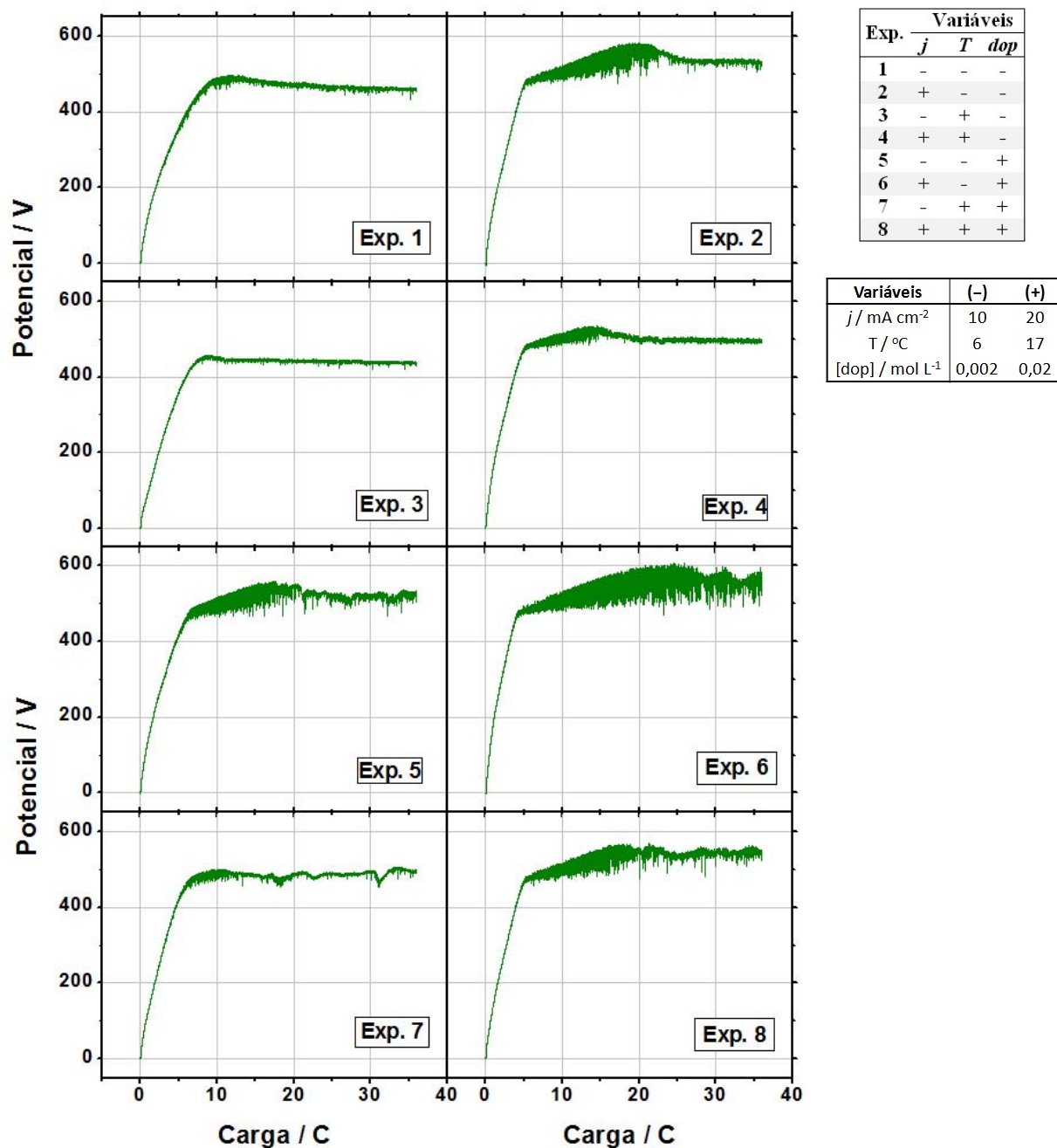


FIGURA 3.3 – Variação de potencial em função da carga obtidas durante a anodização do zircônio em solução de H_3PO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ nas condições indicadas nos quadros ao lado.

Para estudar mais detalhadamente o comportamento eletroquímico nos dois sistemas foi analisado a taxa de crescimento do filme de óxido barreira, o potencial médio e a amplitude de oscilação máxima na região de ruptura do óxido e no estado estacionário. Estes parâmetros foram utilizados como respostas dos dois planejamentos fatoriais propostos, o que permitiu investigar os efeitos das variáveis de preparação sobre esses parâmetros eletroquímicos tanto no sistema de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio e no sistema de dopagem com o cálcio. As respostas analisadas foram extraídas das curvas de anodização

apresentadas nas Figuras 3.2 e 3.3 e os resultados obtidos são apresentados nas Seções 3.1.1.1 e 3.1.1.2.

3.1.1.1 – Efeito das condições de preparação sobre a taxa de anodização

A primeira resposta investigada foi a taxa de crescimento do filme anódico de ZrO_2 , também chamada de taxa de anodização (dE/dQ), que foi calculada nos estágios iniciais de crescimento do filme barreira. Nesta região da curva observa-se um comportamento linear do potencial em função do tempo, que indica que a principal contribuição à carga elétrica é o transporte iônico que leva ao crescimento do filme de óxido. Neste estudo, a taxa de anodização foi obtida calculando o coeficiente angular da curva de potencial vs. carga no início da anodização, como pode ser visto na Figura 3.4.

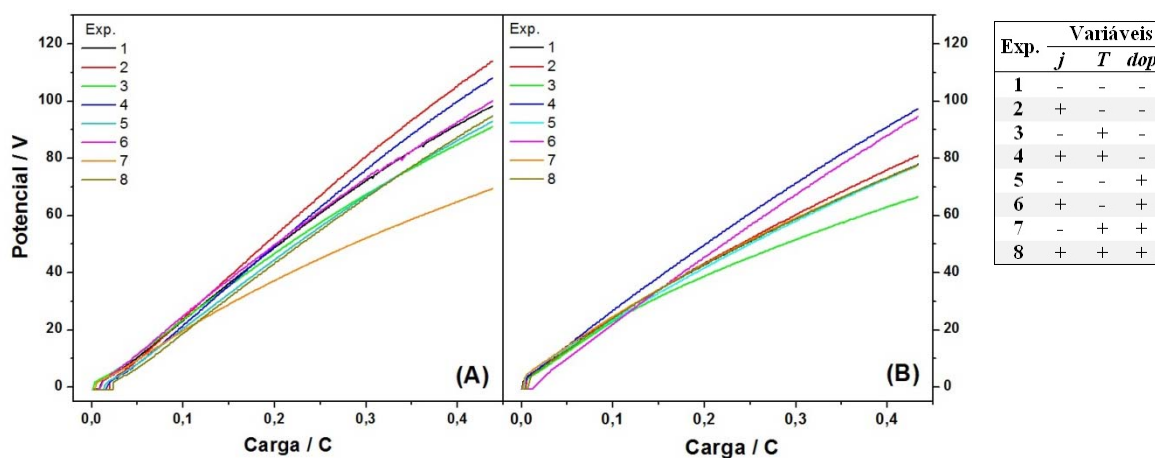


FIGURA 3.4 – Região de crescimento linear do ZrO_2 dopado com nióbio (A) e com cálcio (B) nas condições experimentais indicadas na Tabela 3.1.

As taxas de anodização dE/dQ , obtidas em cada experimento são apresentadas na Tabela 3.3. Estes valores correspondem ao valor médio calculado a partir dos valores das duplicatas feitas para cada experimento. Analisando os dados da Tabela 3.3 correspondentes ao conjunto de dados de dopagem anódica do ZrO_2 com os íons Nb^{5+} , verifica-se que a média global da taxa de anodização foi de $242,1 \pm 7,1$ V e que os maiores valores de dE/dQ foram obtidos nos experimentos 2 e 4, onde maior densidade de corrente (20 mV cm^{-2}) e menor concentração do dopante ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados. Já a menor taxa de anodização foi

obtida no experimento 7, onde utilizou-se menor densidade de corrente (10 mA cm^{-2}), alta temperatura ($17 \text{ }^\circ\text{C}$) e maior concentração de dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$). Neste experimento também foi observada um pequeno desvio da linearidade, como pode ser visto na Figura 3.4A, que indica que o transporte iônico dentro do óxido não é o único processo ocorrendo e outros processos como o transporte eletrônico e a incorporação aniônica podem estar competindo com a reação de formação do óxido.

TABELA 3.3 – Valores médios da taxa de anodização dE/dQ obtida nos experimentos do planejamento fatorial completo 2^3 executado em duplicata.

Exp.	Variáveis			Resposta: dE/dQ (V C^{-1})	
	j	T	dop	$dop = \text{Nb}^{5+}$	$dop = \text{Ca}^{2+}$
1	–	–	–	$248,8 \pm 12,4$	$131,4 \pm 8,5$
2	+	–	–	$274,1 \pm 12,4$	$169,1 \pm 8,5$
3	–	+	–	$228,2 \pm 12,4$	$148,1 \pm 8,5$
4	+	+	–	$265,4 \pm 12,4$	$197,0 \pm 8,5$
5	–	–	+	$248,8 \pm 12,4$	$113,9 \pm 8,5$
6	+	–	+	$253,5 \pm 12,4$	$202,8 \pm 8,5$
7	–	+	+	$189,2 \pm 12,4$	$159,8 \pm 8,5$
8	+	+	+	$228,7 \pm 12,4$	$194,1 \pm 8,5$
Média				$242,1 \pm 7,1$	$164,5 \pm 4,9$

No caso dos experimentos de dopagem anódica com os íons Ca^{2+} , os resultados mostram que a média global da taxa de crescimento do filme barreira de ZrO_2 foi de $164,5 \pm 4,9 \text{ V C}^{-1}$ e que os maiores valores encontrados para a taxa de anodização correspondem aos ensaios 2, 4, 6 e 8 (Tabela 3.3). Estes experimentos foram realizados utilizando maior densidade de corrente, o que sugere um efeito positivo desta variável sobre a resposta, isto é, quando a densidade de corrente aumenta, a taxa de crescimento do ZrO_2 também aumenta.

Os resultados apresentados na Tabela 3.3, podem ser melhor visualizados utilizando a representação em forma de cubo, ilustrada na Figura 3.5, onde as arestas correspondem às variáveis investigadas e os vértices, às respostas dE/dQ de cada ensaio. Note na Figura 3.5A, por exemplo, que o resultado do experimento executado utilizando o menor valor de densidade de corrente, menor temperatura e menor concentração do dopante foi de $248,8 \pm 12,4 \text{ V C}^{-1}$. Se a temperatura e a concentração do dopante forem mantidas enquanto que a densidade de corrente for alterada de 10 mA cm^{-2} para 20 mA cm^{-2} , a resposta observada será $274,1 \pm 12,4 \text{ V C}^{-1}$. Neste tipo de representação é possível analisar as tendências do sistema, observando como as respostas são modificadas quando as variáveis são alteradas de um nível para outro.

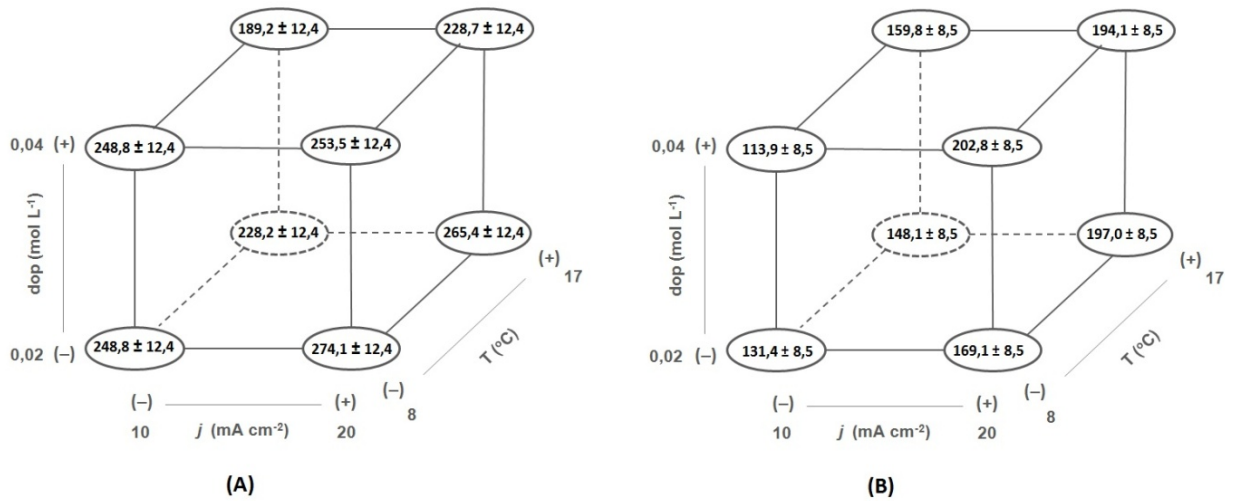


FIGURA 3.5 – Representação esquemática da resposta dE/dQ obtida em cada experimento.

O cálculo dos efeitos das variáveis foi feito a partir das respostas obtidas. O efeito principal de uma variável é por definição, a média dos efeitos desta variável nos dois níveis utilizados, enquanto que os efeitos de interação são calculados considerando os produtos das outras variáveis [81]. Desta forma, pela análise estatística estimam-se os efeitos de acréscimo ou decréscimo nos valores das variáveis sobre a resposta quando o sistema é modificado. Na Tabela 3.4 é apresentado o resultado dos efeitos da densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração do dopante (dop) e também os efeitos de interação entre duas e três variáveis que foram calculados para a resposta dE/dQ . Um efeito de interação significativo indica uma dependência entre as variáveis e mostram que elas podem afetar a resposta investigada simultaneamente. Logo, uma variável pode não apresentar um efeito sobre determinada resposta quando ela é modificada, porém se alterada simultaneamente com outra variável, ambas podem ter efeito sobre a resposta investigada.

Analisando os efeitos principais das variáveis referentes aos experimentos de anodização do ZrO_2 dopado com nióbio na Tabela 3.4, verifica-se que a resposta dE/dQ cresceu em média $26,6 \pm 14,2 \text{ V C}^{-1}$ quando a densidade de corrente aumentou de 10 mA cm^{-2} para 20 mA cm^{-2} . Este efeito positivo indica que a variação do potencial é maior quando se eleva a densidade de corrente, pois a quantidade de carga que passa neste intervalo de tempo é maior. Já o efeito da temperatura é negativo, pois a resposta diminuiu em média $28,4 \pm 14,2 \text{ V C}^{-1}$ quando a temperatura do eletrólito aumentou de $8 \text{ }^\circ\text{C}$ para $17 \text{ }^\circ\text{C}$. Este decréscimo na velocidade de crescimento do óxido com o aumento da temperatura também foi observada por Sul *et al.* [23] durante a anodização do óxido de titânio. Segundo os autores, este comportamento está associado com o fato de reação de formação do TiO_2 ser exotérmica, de

forma que o aumento da temperatura tende a inibir a reação de formação do óxido, o que acaba diminuindo a taxa de anodização.

TABELA 3.4 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) e de suas interações sobre a taxa de anodização (dE/dQ).

		Resposta: dE/dQ ($V C^{-1}$)	
		$dop = Nb^{5+}$	$dop = Ca^{2+}$
Efeitos principais:	j	$26,6 \pm 14,2$	$52,4 \pm 9,7$
	T	$-28,4 \pm 14,2$	$20,5 \pm 9,7$
	dop	$-24,1 \pm 14,2$	$6,3 \pm 9,7$
Interação de duas variáveis:	$j \times T$	$11,6 \pm 14,2$	$-10,9 \pm 9,7$
	$j \times dop$	$-4,6 \pm 14,2$	$9,2 \pm 9,7$
	$T \times dop$	$-13,8 \pm 14,2$	$-1,9 \pm 9,7$
Interação de três variáveis:	$j \times T \times dop$	$5,7 \pm 14,2$	$-16,4 \pm 9,7$

No caso do efeito da concentração do dopante, o complexo amoniacal de nióbio, observou-se um decréscimo de $24,1 \pm 14,2 V C^{-1}$ em média no valor de dE/dQ quando a concentração aumentou de $0,02 mol L^{-1}$ para $0,04 mol L^{-1}$. Isto indica que a taxa de crescimento do filme barreira é menor quando há uma maior concentração de íons no eletrólito. Vale lembrar que nesta região de formação do filme de óxido barreira a incorporação de ânions no filme pode ser desconsiderada, pois o mecanismo predominante é o transporte iônico que leva a formação do filme de óxido. Assim, podemos atribuir os efeitos da concentração do eletrólito à mudança de condutividade do meio. Uma possível explicação para este resultado é de que o aumento da concentração do dopante tenha provocado uma redução da resistividade da solução levando a uma diminuição do potencial e consequentemente a uma redução no valor dE/dQ . Os resultados também mostraram que não houve efeito de interação entre as variáveis sobre a taxa de anodização nas condições experimentais analisadas, pois esses efeitos são menores que o erro associado e por isso não apresentam significância estatística. Lembrando que o erro foi calculado aplicando-se o teste *t* de Student para 8 graus de liberdade em um intervalo de confiança de 95%.

Analisando os resultados referentes aos experimentos de dopagem anódica com cálcio (Tabela 3.4), foi observado que a densidade de corrente foi o fator que mais afetou a taxa de anodização do óxido na região de crescimento linear do filme. O valor calculado para esta variável revela que a taxa de anodização cresceu $52,4 \pm 9,7 V C^{-1}$ quando a densidade de corrente foi alterada de $10 mA cm^{-2}$ para $20 mA cm^{-2}$. Já o efeito da temperatura também

exerceu forte influência sobre a resposta, revelando que a resposta pode aumentar $20,5 \pm 9,7$ $V C^{-1}$ quando se eleva a temperatura do eletrólito de $6\text{ }^{\circ}C$ para $17\text{ }^{\circ}C$. A concentração do dopante demonstrou não ter efeito significativo sobre a resposta, no entanto a interação desta variável com as demais (interação $j \times T \times dop$) apresentou um efeito negativo de $-16,4 \pm 9,7$ $V C^{-1}$ sobre a taxa de anodização, indicando uma dependência entre as três variáveis. Outro efeito de interação que apresentou significância estatística foi observado entre a densidade de corrente e a temperatura ($j \times T$), porém este efeito é bem menor se comparado com os demais.

Estes resultados apresentados na Tabela 3.4 podem ser sumarizados na forma do diagrama de Pareto [80], ilustrado na Figura 3.6. Neste diagrama, os efeitos para a resposta dE/dQ são plotados em ordem decrescente e estão normalizados pelo erro associado às medidas, calculado de acordo com a Equação 2.2 (Seção 2.2.1). A linha vertical em $x = 2,306$ corresponde ao erro normalizado e limita os efeitos considerados estatisticamente significativos.

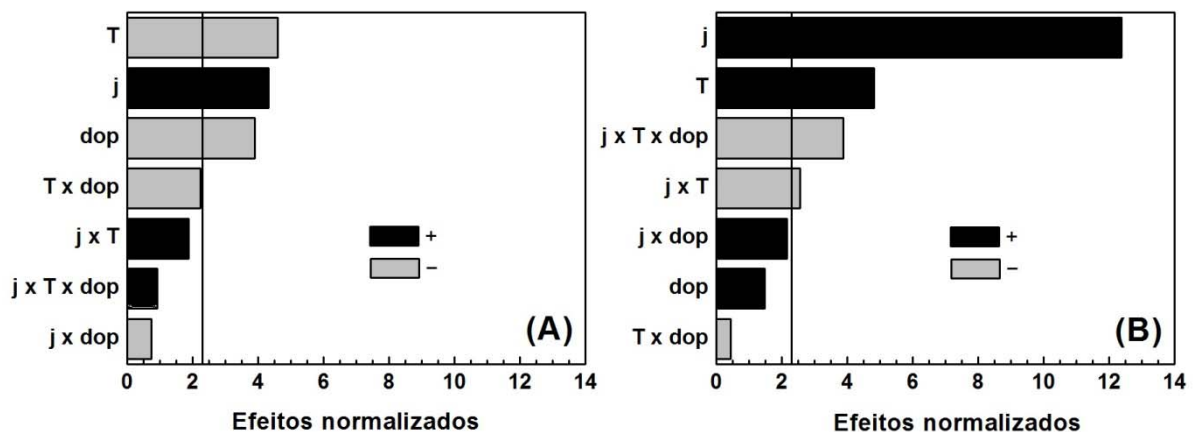


FIGURA 3.6 – Diagramas de Pareto para a resposta dE/dQ calculado na região de crescimento linear dos filmes de ZrO_2 dopado com (A) nióbio e (B) cálcio.

Como pode ser visualizado no diagrama de Pareto referente aos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio (Figura 3.6A), as três variáveis investigadas afetaram a taxa de crescimento do filme de óxido barreira e não houve efeitos de interação entre elas. A temperatura e a concentração do dopante apresentam valores negativos, indicando um efeito indireto, o aumento nos valores dessas variáveis no intervalo analisado diminuiu a taxa de anodização. Já no caso dos experimentos de dopagem com cálcio (Figura 3.6B), a densidade de corrente foi o principal fator que afetou a resposta dE/dQ , seguida pela temperatura que também apresentou um efeito significativo sobre a resposta. Ambas variáveis apresentaram efeitos positivos sobre a taxa de anodização indicando que o aumento do menor

para o maior nível dessas variáveis pode elevar a taxa de crescimento do filme de óxido barreira. Neste caso, embora a concentração do dopante não tenha mostrado uma influência significativa sobre a resposta, há um efeito de interação desta variável com as outras duas.

A influência da densidade de corrente sobre a taxa de anodização em ambos os sistemas pode ser explicada de acordo com o modelo de transporte iônico em alto campo elétrico [15,22]. Neste modelo, o campo elétrico cresce exponencialmente com a corrente anódica, de forma que se a densidade de corrente é maior, o campo elétrico também é maior. O aumento no campo elétrico aumenta a velocidade de migração dos íons, favorecendo a reação de formação do ZrO_2 . E com o filme mais espesso devido à formação do óxido, a resistividade aumenta, elevando o potencial.

Em relação à influência da temperatura sobre a taxa de crescimento do filme de óxido barreira foi observado um comportamento distinto nos dois sistemas investigados e que podem ser atribuídos às características dos eletrólitos utilizados. Nos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio, o efeito negativo sobre a taxa de anodização indicou um decréscimo na velocidade de formação do óxido com o aumento da temperatura. Já nos filmes dopados com cálcio o efeito foi positivo, a elevação da temperatura provocou o aumento da taxa de anodização. O comportamento observado nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio está em acordo com trabalhos da literatura relacionados à anodização galvanostática do zircônio em meios como ácido fosfórico [60], ácido oxálico [67], citrato de amônio [90] e fluoreto de sódio [91]. Segundo Ortega *et al.* [90], isto acontece porque o campo elétrico diminui com o aumento da temperatura devido a uma redução na eficiência da corrente. Já El-Mahdy *et al.* [91] atribuíram este comportamento ao aumento da solubilidade do óxido que ocorre quando a temperatura se eleva. Outro fator que também pode ser considerado é viscosidade da solução, que diminui com a elevação da temperatura, aumentando a mobilidade iônica das espécies no eletrólito. E isto reduz a resistividade da solução e conseqüentemente o campo elétrico, diminuindo o potencial e taxa de anodização dE/dQ .

Já o porquê do efeito positivo da temperatura sobre dE/dQ no sistema de dopagem anódica do ZrO_2 com os íons Ca^{2+} não está claro, sendo necessário mais estudos para avaliar o comportamento deste parâmetro neste sistema. Entretanto, vale ressaltar que durante todo o processo, há uma competição entre a reação de formação do óxido e a reação de dissolução e o perfil de potencial observado na curva de anodização reflete a relação entre esses dois processos. Quanto maior o coeficiente angular da curva de anodização, maior a velocidade de formação do óxido. Isto significa que a velocidade de formação do óxido é

maior do que a velocidade de dissolução ($v_{ox} > v_{diss}$). Já se o coeficiente angular da curva é menor, mais lento é o processo de formação do óxido e maior a velocidade de dissolução ($v_{ox} < v_{diss}$). Assim, os resultados mostram que o aumento na temperatura nos dois sistemas afetam o eletrólito de forma diferente, favorecendo a reação de dissolução do óxido nos filmes de ZrO_2 obtidos em ácido fosfórico contendo o complexo $Na_2[Ca(EDTA)]$ e inibindo a dissolução nos filmes obtidos em ácido oxálico contendo o complexo $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

Já analisando a influência da concentração do dopante sobre o crescimento do filme de óxido barreira verificou-se que ela foi significativa somente nos experimentos de dopagem anódica com nióbio. Nos ensaios de dopagem com cálcio, a concentração do eletrólito não apresentou influência significativa sobre a taxa de anodização no intervalo investigado, embora tenha apresentado uma dependência com as demais variáveis (efeito de interação $j \times T \times dop$). Note que a diferença entre os níveis dessa variável no caso dos filmes com nióbio foi de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (Tabela 3.1) e essa pequena diferença foi suficiente para afetar a taxa de crescimento do filme barreira. Como no início da anodização a incorporação de íons no óxido não é significativa, a diminuição do potencial com o aumento da concentração nos experimentos de dopagem com nióbio pode ser explicado em termos da mudança de resistividade da solução. De uma forma geral, o aumento na concentração do eletrólito tende diminuir o potencial anódico pela redução da resistividade da solução, que diminui o campo elétrico [67].

3.1.1.2 – Efeito das condições de preparação sobre o potencial e a amplitude das oscilações

Durante a ruptura eletrolítica do filme, a taxa de crescimento do óxido de zircônio diminui e são observadas oscilações de potencial associadas aos processos locais de destruição e reconstrução do filme [1,7]. De acordo com o modelo de avalanche de elétrons [7], o fenômeno da ruptura ocorre inicialmente em algumas regiões da superfície do filme, na interface óxido/eletrólito. Quando o filme é rompido, a corrente se concentra nestes pontos, promovendo a rápida reconstrução. A destruição localizada do filme promove a queda do potencial, enquanto que a reconstrução eleva o potencial pela reação de formação do óxido. De acordo com Sikora *et al.* [46], o fator responsável pela iniciação da ruptura é o campo

elétrico local, que é dependente da espessura local do filme e da densidade de defeitos locais. Como a camada de óxido não é homogênea, o filme tende a se romper nos pontos menos espessos, já que a resistividade do filme é menor. A formação do óxido se dá pela oxidação do metal exposto pela abertura de um canal no filme, que ocorre quando se atinge um valor crítico de espessura. Este canal apresenta resistência quase nula para a passagem de corrente, o que permite que o filme seja rapidamente reconstruído.

Já no estado estacionário, os processos de destruição e reconstrução se estabilizam, pois a superfície do filme se torna homogênea e o fenômeno da avalanche de elétrons atinge seu valor máximo. Isto significa que as taxas de formação e de dissolução do óxido se tornam equivalentes, pois o fluxo de matéria e de energia se mantêm constante até o final da anodização.

Para investigar os efeitos das condições de preparação sobre o potencial de ruptura e a amplitude das oscilações nestas duas regiões foram utilizados como respostas do planejamento fatorial o potencial médio (\bar{E}) e a amplitude de oscilação máxima (\bar{A}) calculados na região de ruptura do óxido e no estado estacionário. As respostas médias obtidas para os experimentos de anodização dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio são mostradas na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 – Respostas eletroquímicas médias obtidas nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio referentes ao planejamento fatorial completo 2^3 proposto.

Exp.	Região de ruptura		Estado estacionário	
	\bar{E}_R (V)	\bar{A}_R (V)	\bar{E}_{ss} (V)	\bar{A}_{ss} (V)
1	389,5 ± 2,4	6,2 ± 1,8	426,9 ± 4,0	4,9 ± 1,8
2	397,7 ± 2,4	4,7 ± 1,8	449,1 ± 4,0	5,6 ± 1,8
3	381,2 ± 2,4	5,8 ± 1,8	406,0 ± 4,0	3,2 ± 1,8
4	392,7 ± 2,4	5,0 ± 1,8	438,6 ± 4,0	3,7 ± 1,8
5	358,8 ± 2,4	8,9 ± 1,8	427,7 ± 4,0	7,1 ± 1,8
6	368,0 ± 2,4	8,5 ± 1,8	434,0 ± 4,0	17,1 ± 1,8
7	361,6 ± 2,4	7,2 ± 1,8	404,5 ± 4,0	2,4 ± 1,8
8	366,8 ± 2,4	5,6 ± 1,8	427,1 ± 4,0	4,3 ± 1,8
Média	377,0 ± 1,4	6,5 ± 1,1	426,7 ± 2,3	6,0 ± 1,0

Os dados da Tabela 3.5 revelam que na região de ruptura eletrolítica do ZrO_2 dopado com nióbio, a média global para todos os experimentos foi 377,0 ± 1,4 V para o potencial e 6,5 ± 1,1 V para a amplitude de oscilação máxima. Já na região do estado estacionário, o valor do potencial médio global foi maior, 426,7 ± 2,3 V, enquanto que a

amplitude máxima global foi de $6,0 \pm 1,0$ V. Analisando os valores obtidos em cada experimento, verifica-se que os ensaios realizados utilizando maior densidade de corrente (20 mA cm^{-2}) e menor concentração de dopante ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) levaram à valores de potencial maiores tanto na região de ruptura quanto no estado estacionário, vide as respostas dos experimentos 2 e 4. Por outro lado, as maiores amplitudes de oscilação de potencial nessas duas regiões foram obtidas nos experimentos 5 e 6, que correspondem aos ensaios realizados em menor temperatura ($8 \text{ }^\circ\text{C}$) e maior concentração de dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$). Para uma melhor compreensão de como as condições de preparação influenciam o potencial médio e a amplitude de oscilação, foram calculados os efeitos das três variáveis sobre as respostas eletroquímicas. Os resultados são exibidos na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T), concentração do dopante (dop) e de suas interações sobre as respostas eletroquímicas investigadas durante a dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio.

	Região de ruptura		Estado estacionário	
	\bar{E}_R (V)	\bar{A}_R (V)	\bar{E}_{ss} (V)	\bar{A}_{ss} (V)
Efeitos principais				
j	$8,5 \pm 2,7$	$-1,1 \pm 2,1$	$20,9 \pm 4,6$	$3,3 \pm 2,0$
T	$-3,0 \pm 2,7$	$-1,2 \pm 2,1$	$-15,4 \pm 4,6$	$-5,2 \pm 2,0$
dop	$-26,5 \pm 2,7$	$2,2 \pm 2,1$	$-6,8 \pm 4,6$	$3,4 \pm 2,0$
Interação de duas variáveis				
$j \times T$	$-0,1 \pm 2,7$	$-0,1 \pm 2,1$	$6,6 \pm 4,6$	$-2,1 \pm 2,0$
$j \times dop$	$-1,3 \pm 2,7$	$0,0 \pm 2,1$	$-6,5 \pm 4,6$	$2,7 \pm 2,0$
$T \times dop$	$3,7 \pm 2,7$	$-1,2 \pm 2,1$	$0,3 \pm 4,6$	$-3,5 \pm 2,0$
Interação de três variáveis				
$j \times T \times dop$	$-1,8 \pm 2,7$	$-0,5 \pm 2,1$	$1,5 \pm 4,6$	$-2,0 \pm 2,0$

Analisando os efeitos da resposta \bar{E}_R na região de ruptura, observa-se que as variáveis que mais afetaram a resposta foram a densidade de corrente e a concentração de dopante, sendo este último o efeito mais significativo. O efeito negativo e mais pronunciado dessa variável indica que a resposta diminuiu em média $26,5 \pm 2,7$ V quanto a concentração do dopante aumentou de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Este resultando é bastante significativo considerando o estreito intervalo de concentração. Já a variável densidade de corrente também afetou o \bar{E}_R nesta região, porém o efeito foi menor. O potencial médio aumentou cerca de $8,5 \pm 2,7$ V quando a densidade de corrente passou de 10 mA cm^{-2} para 20 mA cm^{-2} . Já o efeito da temperatura foi pequeno se comparado com os demais, mas apresentou um pequeno efeito de interação com a concentração de dopante, indicando que se

as duas variáveis forem alteradas simultaneamente, o potencial médio pode aumentar cerca de $3,7 \pm 2,7$ V.

No caso da amplitude de oscilação máxima (\bar{A}_R) alcançada durante a região de ruptura eletrolítica do óxido, nenhuma das variáveis, exceto a concentração do dopante, apresentou efeito significativo, como pode ser observado na Tabela 3.6. No entanto, este efeito foi muito pequeno, com valor muito próximo ao erro associado e pode ser desconsiderado. Estes resultados mostram que a amplitude de oscilação na região de ruptura não depende das condições de preparação dentro do intervalo de valores investigados, o que não implica que não exerça influência em outras condições experimentais. Estudos de crescimento de filmes de ZrO_2 dopados com nióbio realizados em outras condições de temperatura, densidade de corrente e concentração de dopante demonstraram que as condições de preparação podem afetar significativamente a amplitude das oscilações nesta região [67].

No estado estacionário foi observada a influência das três variáveis sobre o potencial. A densidade de corrente foi a variável que apresentou o efeito mais significativo, indicando o aumento de $20,9 \pm 4,6$ V no valor médio do potencial de ruptura quando a densidade de corrente foi alterada para 20 mA cm^{-2} . Já temperatura também apresentou um efeito negativo considerável, indicando uma redução de $15,4 \pm 4,6$ V ao se elevar a temperatura do eletrólito de 8°C para 17°C . Já o efeito da concentração do dopante foi menor em relação aos demais, a resposta diminuiu em média $6,8 \pm 4,6$ V quando a concentração do complexo oxaloniobato de amônio aumentou de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Nesta região, os efeitos de interação entre as variáveis, também foram significativos como pode ser visto nos valores de $6,6 \pm 4,6$ V e $-6,5 \pm 4,6$ V calculados para as interações ($j \times T$) e ($j \times dop$), respectivamente.

Diferentemente da região de ruptura onde as variáveis não apresentaram efeito significativo sobre a amplitude de oscilação máxima de potencial, os resultados obtidos no estado estacionário (Tabela 3.6) mostram que as três variáveis e as três interações entre duas variáveis exerceram influência sobre esta resposta. O maior efeito calculado foi o da temperatura, os resultados revelaram um decréscimo de $5,2 \pm 2,0$ V na resposta quando a temperatura do eletrólito aumentou. Outro efeito importante foi o da interação entre a temperatura e a concentração do dopante ($T \times dop$) que foi de $-3,5 \pm 2,0$ V, mostrando uma dependência entre essas duas variáveis e uma influência de ambas sobre a resposta analisada.

No diagrama de Pareto apresentado na Figura 3.7 são mostrados os efeitos das condições de preparação sobre as quatro respostas eletroquímicas investigadas, normalizados pelo erro associado às medidas.

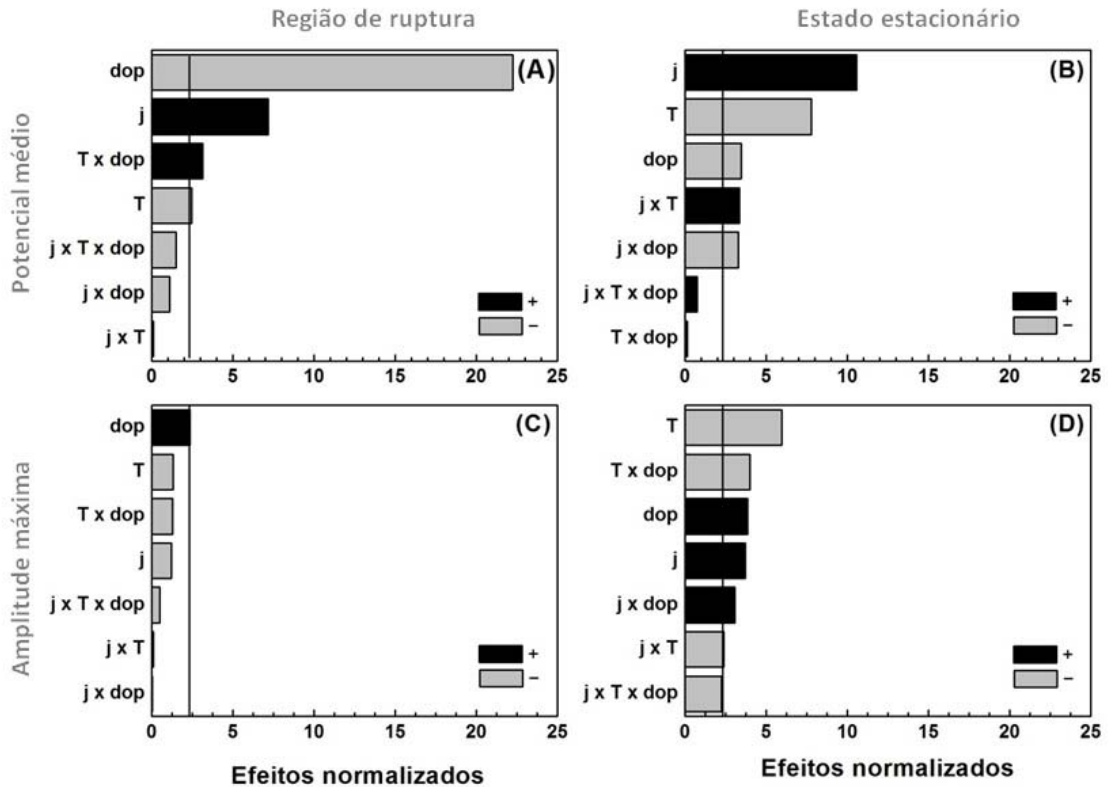


FIGURA 3.7 – Diagramas de Pareto para as respostas: potencial médio na região de ruptura (A) e no estado estacionário (B); e amplitude de oscilação máxima na região de ruptura (C) e no estado estacionário (D), referentes aos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio.

Comparando os efeitos das três variáveis sobre o potencial médio nas Figuras 3.7A e 3.7B verifica-se que a concentração do dopante é principal fator que afetou esta resposta durante o fenômeno da ruptura eletrolítica, mas quando a anodização avançou para o estado estacionário, o efeito desta variável diminuiu e a densidade de corrente passou a ser o fator dominante sobre a resposta. Já a amplitude de oscilação máxima de potencial demonstrou não sofrer influência das condições de preparação durante a ruptura eletrolítica do óxido no intervalo investigado, entretanto, como pode ser visto nas Figuras 3.7C e 3.7D, o efeito destas variáveis e suas interações se tornaram significativos no estado estacionário.

Nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio, a concentração do dopante foi a variável que mais afetou o potencial na região de ruptura eletrolítica (vide Figura 3.7A). Já na região de estado estacionário o efeito desta variável também foi significativo, porém menor, como pode ser visto na Figura 3.7B. O decréscimo no valor do

potencial com o aumento da concentração no eletrólito também foi descrito na literatura por inúmeros pesquisadores, sendo normalmente atribuído à incorporação de íons dentro do óxido que tende a intensificar o processo de ruptura eletrolítica [8,17,25,26]. Segundo Albella *et al.* [8], esses íons podem agir como fontes de elétrons para a avalanche eletrônica, promovendo a queda no valor de potencial em que a ruptura ocorre. Já de acordo com Wood *et al.* [55], o potencial de ruptura é descrito como uma função logarítmica da resistividade do eletrólito, assim o aumento na concentração do eletrólito devido à maior concentração do dopante diminui a resistividade da solução e conseqüentemente, o potencial de ruptura. Além disso, a variação na concentração do dopante também pode afetar o processo de dissolução do óxido. Em um eletrólito mais concentrado, a dissolução pode se intensificar, contribuindo para a diminuição no valor de potencial médio durante a ruptura do óxido.

Depois da concentração do dopante, o segundo maior efeito sobre o valor do potencial médio na região de ruptura foi a densidade de corrente. Já no estado estacionário, esta variável foi a que mais que mais afetou o potencial. Os gráficos de Pareto exibidos nas Figuras 3.7A e 3.7B mostram que o efeito da concentração do dopante sobre o potencial diminuiu consideravelmente no estado estacionário enquanto que os efeitos da densidade de corrente e da temperatura se tornaram significativos. O efeito positivo da densidade de corrente sobre o potencial médio pode ser atribuído ao aumento da velocidade de formação do óxido resultando no aumento da espessura da camada de óxido. De acordo com o modelo de transporte iônico em alto campo elétrico [15,22], o espessamento do óxido provoca um aumento no campo elétrico, de forma que o potencial deve aumentar também para manter o campo elétrico constante durante a anodização galvanostática. Já o efeito negativo da temperatura sobre o potencial pode ser explicado em termos de solubilidade do óxido. Em temperaturas menores, como o óxido é menos solúvel, a taxa de dissolução diminui e o potencial pode aumentar devido ao um favorecimento da reação de crescimento do filme de óxido.

Em relação à amplitude máxima de oscilação de potencial foi verificado que o fator que mais afetou esta resposta no estado estacionário foi a temperatura. Os resultados indicaram um acréscimo na amplitude de oscilação com a diminuição da temperatura. Segundo Sikora *et al.* [46], uma possível explicação para este comportamento, que também foi observado durante a anodização do titânio, é a de que o óxido é menos solúvel em baixas temperaturas, de forma que o filme tende a ter uma espessura maior, o que pode levar a uma maior variação do potencial durante o rompimento do filme. Considerando que o metal é

exposto durante o rompimento, a variação do potencial no filme mais espesso é maior em virtude do aumento da distância entre o sítio de oxidação do filme e o metal.

Outro fator relacionado à temperatura e que também pode influenciar a amplitude das oscilações é a viscosidade da solução que pode interferir no transporte dos íons na interface óxido/eletrólito. De acordo com Bello *et al.* [67], os íons da solução migram até o eletrodo polarizado positivamente e depois voltam ao seio da solução por um processo de difusão. Em uma temperatura mais baixa, maior a viscosidade da solução e, portanto, mais lenta será a difusão das espécies para longe da interface óxido/eletrólito. Esta maior concentração local dos íons próximos à interface pode favorecer a incorporação das espécies no óxido, intensificando o processo de ruptura, levando a uma maior variação de potencial.

Os efeitos das condições de preparação sobre o potencial de ruptura e a amplitude das oscilações na região de ruptura eletrolítica do filme de ZrO_2 e no estado estacionário também foram investigados nos experimentos de dopagem anódica com cálcio. Para isso foram utilizados como respostas do planejamento fatorial 2^3 o potencial médio e a amplitude de oscilação máxima calculados nessas duas regiões das curvas de anodização exibidas na Figura 3.3. As respostas médias obtidas em cada experimento são mostradas na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Respostas eletroquímicas médias obtidas nos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio referentes ao planejamento fatorial 2^3 proposto.

Exp.	Região de ruptura		Estado estacionário	
	\bar{E}_R (V)	\bar{A}_R (V)	\bar{E}_{ss} (V)	\bar{A}_{ss} (V)
1	488,7 ± 8,9	14,1 ± 8,1	467,3 ± 20,1	8,4 ± 8,8
2	515,7 ± 8,9	39,2 ± 8,1	519,9 ± 20,1	7,4 ± 8,8
3	447,8 ± 8,9	8,1 ± 8,1	438,3 ± 20,1	6,6 ± 8,8
4	501,9 ± 8,9	22,0 ± 8,1	499,0 ± 20,1	6,3 ± 8,8
5	551,6 ± 8,9	46,1 ± 8,1	557,5 ± 20,1	26,2 ± 8,8
6	530,0 ± 8,9	54,4 ± 8,1	565,9 ± 20,1	47,4 ± 8,8
7	499,9 ± 8,9	18,0 ± 8,1	496,0 ± 20,1	8,5 ± 8,8
8	522,2 ± 8,9	38,0 ± 8,1	549,7 ± 20,1	10,1 ± 8,8
Média	507,2 ± 5,1	30,0 ± 4,6	511,7 ± 11,6	15,1 ± 5,0

Os dados apresentados na Tabela 3.7 revelam que na região de ruptura eletrolítica o potencial médio global oscilou em torno de $507,2 \pm 5,1$ V com amplitudes de até $30,0 \pm 4,6$ V. Já no estado estacionário, o potencial médio foi de $511,7 \pm 11,6$ V e a média global para a amplitude máxima de oscilação foi de $15,1 \pm 5,0$ V. Esses valores foram maiores

do que os observados durante a dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio, como foi descrito durante a comparação dos cronopotenciogramas dos dois sistemas e mostram que o fenômeno de ruptura eletrolítica é mais intenso no eletrólito contendo ácido fosfórico e o complexo aniônico de cálcio e EDTA.

Analisando os resultados da Tabela 3.7 verifica-se que os maiores valores de \bar{E}_R alcançado na região de ruptura eletrolítica pertencem aos experimentos 5, 6 e 8, que têm em comum o fato de terem sido realizados utilizando uma maior concentração do dopante ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$). Além disso, os maiores valores de amplitude nesta região também podem ser atribuídos a estes experimentos. Entretanto, note que os valores de \bar{E}_R e \bar{A}_R referentes ao experimento 2, executado com menor concentração do dopante ($0,002 \text{ mol L}^{-1}$), também correspondem a altos valores de potencial e de amplitude de oscilação. Já no estado estacionário, os maiores valores de potencial e amplitude são atribuídos aos experimentos 5 e 6, que correspondem às condições de menor temperatura e maior concentração do dopante. Como é difícil observar alguma tendência do sistema pela análise direta desses resultados, os efeitos das variáveis densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante sobre os parâmetros eletroquímicos foram calculados utilizando a matriz do planejamento fatorial 2^3 (Tabela 3.2). Os resultados são apresentados na Tabela 3.8.

TABELA 3.8 – Efeitos das variáveis densidade de corrente (j), temperatura (T), concentração do dopante (dop) e de suas interações sobre as respostas eletroquímicas investigadas durante a dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio.

	Região de ruptura		Estado estacionário	
	\bar{E}_R (V)	\bar{A}_R (V)	\bar{E}_{ss} (V)	\bar{A}_{ss} (V)
Efeitos principais				
j	$20,4 \pm 10,2$	$16,9 \pm 9,3$	$43,8 \pm 23,2$	$5,4 \pm 10,1$
T	$-28,5 \pm 10,2$	$-16,9 \pm 9,3$	$-31,9 \pm 23,2$	$-14,4 \pm 10,1$
dop	$37,4 \pm 10,2$	$18,2 \pm 9,3$	$61,2 \pm 23,2$	$15,9 \pm 10,1$
Interação de duas variáveis				
$j \times T$	$17,8 \pm 10,2$	$0,1 \pm 9,3$	$13,3 \pm 23,2$	$-4,7 \pm 10,1$
$j \times dop$	$-20,1 \pm 10,2$	$-2,7 \pm 9,3$	$-12,8 \pm 23,2$	$6,0 \pm 10,1$
$T \times dop$	$-1,2 \pm 10,2$	$-5,3 \pm 9,3$	$-7,0 \pm 23,2$	$-13,0 \pm 10,1$
Interação de três variáveis				
$j \times T \times dop$	$4,2 \pm 10,2$	$5,7 \pm 9,3$	$9,3 \pm 23,2$	$-5,1 \pm 10,1$

Os resultados da Tabela 3.8 revelam que as três variáveis apresentaram influência significativa sobre as respostas na região de ruptura, sendo maior o efeito da concentração do dopante sobre o potencial médio que foi $37,4 \pm 10,2 \text{ V}$ e sobre a amplitude

de oscilação máxima que foi de $18,2 \pm 9,3$ V. Já a temperatura apresentou um efeito negativo sobre as respostas, indicando que o potencial alcançado na região de ruptura pode diminuir cerca de $28,5 \pm 10,2$ V e a amplitude máxima cerca de $16,9 \pm 9,3$ V quando a temperatura é alterada de 6 °C para 17 °C. Os efeitos de interação ($j \times T$) e ($j \times dop$) sobre o potencial de ruptura médio também foram significativos.

Assim como na região de ruptura, os efeitos principais das três variáveis sobre o \bar{E}_R no estado estacionário também afetaram significativamente as respostas eletroquímicas. O efeito maior foi o da concentração do dopante que foi de $61,2 \pm 23,2$ V, seguido pelo efeito da densidade de corrente, de $43,8 \pm 23,2$ V. Já a temperatura apresentou um efeito negativo indicando uma redução de $31,9 \pm 23,2$ V no valor do potencial médio quando a temperatura é aumentada. Quanto aos efeitos de interação, nenhum deles apresentou significância estatística sobre o potencial médio, porém para a amplitude de oscilação máxima, a interação entre ($T \times dop$) apresentou um pequeno efeito negativo sobre a resposta, indicando um decréscimo no valor da amplitude de $13,0 \pm 10,1$ V, quando as duas variáveis são alteradas simultaneamente. Estes resultados estão sumarizados no diagrama de Pareto ilustrado na Figura 3.8.

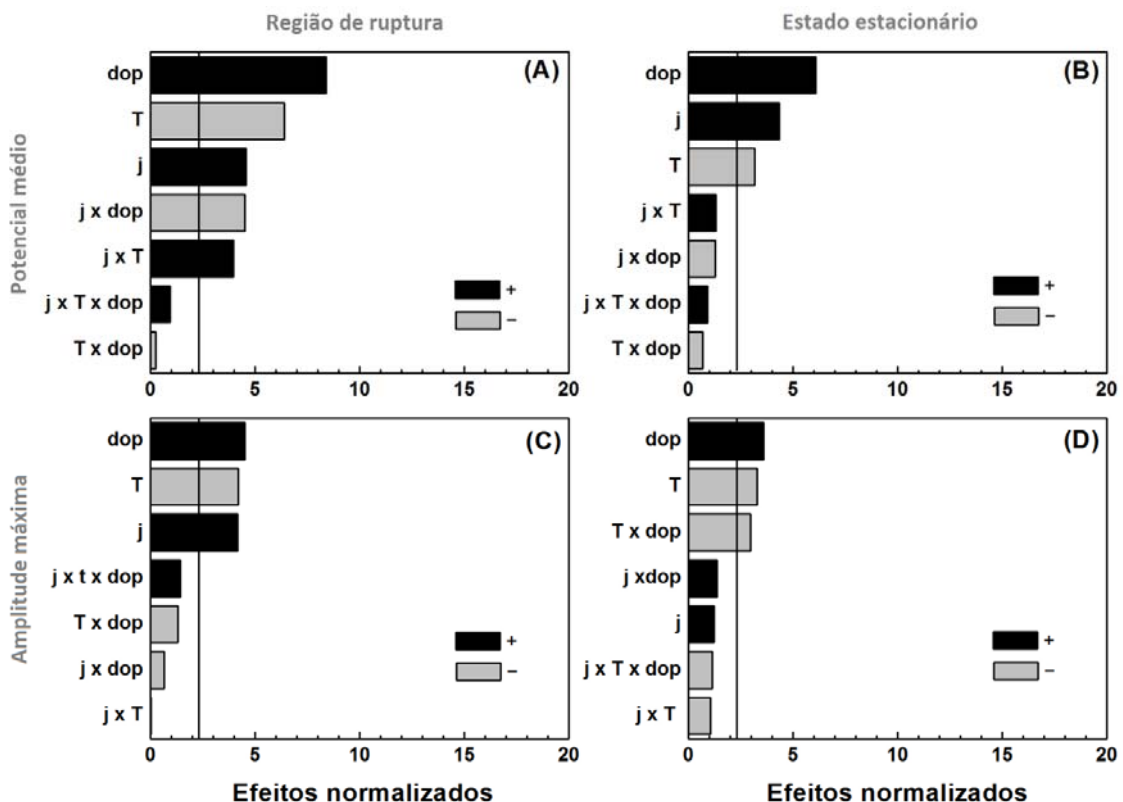


FIGURA 3.8 – Diagramas de Pareto para as respostas: potencial médio na região de ruptura (A) e no estado estacionário (B); e amplitude de oscilação máxima na região de ruptura (C) e no estado estacionário (D), referentes aos experimentos de dopagem anódica do ZrO_2 com cálcio.

Note nas Figuras 3.8A e 3.8B que as três variáveis afetaram o potencial médio na região de ruptura eletrolítica do óxido e no estado estacionário. Os efeitos de interação entre as variáveis ($j \times dop$) e ($j \times T$) também influenciaram o potencial na região de ruptura, mas deixaram de ser significativos no estado estacionário. Em relação à amplitude de oscilação, as três variáveis afetaram a resposta na região de ruptura, porém, no estado estacionário, a densidade de corrente deixa de afetar a resposta e o efeito de interação $T \times dop$ sobre a amplitude se torna importante.

Comportamento eletroquímico dos filmes de ZrO_2 dopados: Nióbio x Cálcio

Analisando esses resultados verifica-se que a concentração do dopante foi a variável que apresentou maior influência sobre as quatro respostas eletroquímicas investigadas no sistema de dopagem anódica de ZrO_2 com cálcio. No entanto, ao contrário dos experimentos de dopagem com nióbio, o efeito sobre o potencial médio nos filmes com cálcio foi positivo, indicando um acréscimo nesta resposta com o aumento da concentração do dopante tanto na região de ruptura quanto no estado estacionário. De acordo com a literatura [8,17,25,26], em soluções mais concentradas o potencial de ruptura tende a ser menor devido à incorporação de íons dentro do óxido, que pode intensificar o processo de ruptura. Já neste caso, uma possível explicação para o efeito positivo desta variável sobre o potencial seria a de que aumento na concentração do complexo $Na_2[Ca(EDTA)]$ na solução de ácido fosfórico estaria inibindo a dissolução do óxido e, conseqüentemente, favorecendo a reação de crescimento do ZrO_2 , o que elevaria o potencial. Isto mostra que os efeitos do aumento da concentração de dopante sobre o potencial nos dois sistemas podem estar relacionados aos diferentes mecanismos de dissolução dos dois tipos de eletrólitos utilizados, como será visto mais adiante, na análise da morfologia desses filmes.

As variáveis densidade de corrente e temperatura apresentaram efeitos similares nos dois conjuntos de dados. Nos experimentos realizados com uma densidade de corrente maior foi verificado o aumento no valor médio do potencial e na amplitude de oscilação máxima. Já a temperatura apresentou um efeito negativo sobre as respostas eletroquímicas analisadas, mostrando que a elevação da temperatura dos eletrólitos diminuiu nos valores de potencial e de amplitude de oscilação. Como descrito anteriormente, a densidade de corrente influencia a mobilização das espécies iônicas, o que pode afetar o transporte de íons dentro do filme de óxido e a velocidade das reações, tanto as de formação

do filme de óxido quanto as reações de dissolução. Já a temperatura pode afetar a taxa de dissolução do filme e interferir no transporte de íons na interface óxido/eletrólito devido à mudança de viscosidade do meio.

Para investigar quais as implicações destes resultados nas propriedades microestruturais dos filmes formados, amostras obtidas ao término das anodizações dos filmes de ZrO_2 dopados com íons nióbio e cálcio foram submetidos à análise de Raios-X. Os resultados da caracterização microestrutural desses filmes são discutidos na sequência.

3.1.2 – Caracterização microestrutural dos filmes de ZrO_2 dopados

A zircônia é um óxido polimorfo e existe em fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica [92]. A fase monoclinica é termodinamicamente estável em baixas temperaturas e a sua conversão para a fase tetragonal ocorre em 1170 °C. Já a transformação de tetragonal para cúbica pode ser observada em 2370 °C. Durante a síntese do óxido de zircônio utilizando rotas químicas, uma quantidade de material amorfo pode se formar em temperaturas abaixo de 100 °C, sendo necessário tratamento térmico posterior para a cristalização do material. Por outro lado, o crescimento do ZrO_2 pelo método eletroquímico em condições de ruptura eletrolítica favorece a cristalização do material, pois as altas temperaturas locais decorrentes da formação dos *sparks* é suficiente para fundir o material e cristalizá-lo. De acordo com Diamanti *et al.* [93], os arcos elétricos gerados nos eventos de ruptura têm uma densidade de energia muito alta, da ordem de 10^4 A cm⁻², e durante a descarga dos arcos, as temperaturas locais chegam a aproximadamente 8.000 K. Deste modo, é possível que ocorra um processo de fusão localizada do óxido, permitindo que íons presentes no eletrólito entrem na sua formação, modificando sua composição química e estrutural. No entanto, o ZrO_2 formado galvanostaticamente na ausência de dopantes tende a cristalizar predominantemente na forma monoclinica [2,67,77], o que implica que mesmo ocorrendo a formação de zircônia tetragonal ou cúbica, estas fases podem ser convertidas à monoclinica quando o óxido se resfria. Logo, a adição de dopantes é necessária quando se deseja obter a zircônia estabilizada na forma cúbica ou tetragonal à temperatura ambiente.

Neste trabalho, o conjunto de amostras referentes aos sistemas de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio e com cálcio foram caracterizados estruturalmente por difratometria de Raios-X (DRX), com o objetivo de investigar como a cristalinidade do óxido

varia com as condições de anodização empregadas e como estas variáveis podem afetar a microestrutura do óxido formado. Os resultados obtidos são apresentados nas próximas subseções.

3.1.2.1 – Microestrutura dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio

Os principais picos utilizados para a classificação cristalográfica a partir dos difratogramas de Raios-X são exibidos na Figura 3.9, que mostra a região expandida no intervalo de $20^\circ < 2\theta < 52^\circ$ relativo à amostra de ZrO_2 dopada com nióbio correspondente ao experimento 1, que foi realizado em $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 8^\circ \text{C}$ e $[\text{Nb}^{5+}] = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

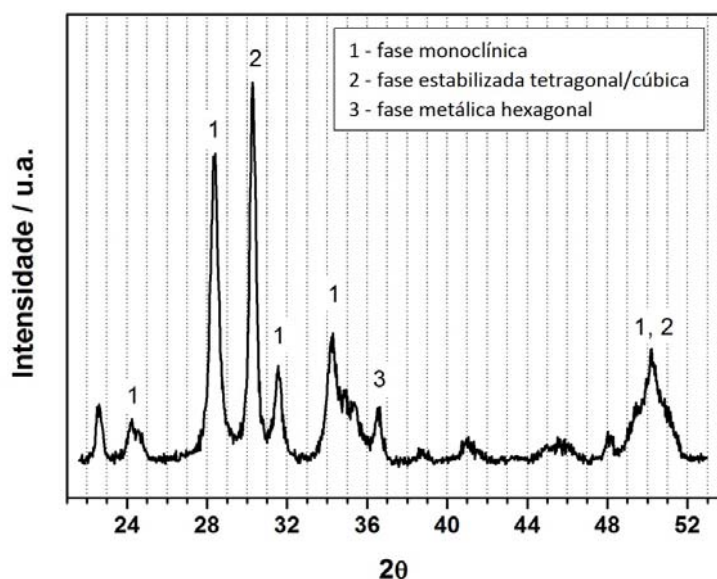


FIGURA 3.9 – Difratograma correspondente à amostra 1 dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio, mostrando os principais picos utilizados para a classificação das fases cristalográficas.

Neste difratograma, os picos observados em $2\theta = 28,4^\circ$ e $2\theta = 31,6^\circ$ referem-se à fase monoclinica, enquanto que o pico observado em $2\theta = 30,3^\circ$ podem ser atribuídos às fases tetragonal ou cúbica [60,76]. Além das fases cristalinas do ZrO_2 , em todo o espectro também podem ser observadas reflexões da fase metálica do zircônio (fase hexagonal), que nesta região do difratograma é observada em $2\theta = 36,6^\circ$.

Devido à sobreposição dos picos mais intensos das fases tetragonal e cúbica não é possível diferenciá-los nesta região. Uma alternativa seria então analisar as reflexões de

alto ângulo ($70^\circ < 2\theta < 90^\circ$), se a resolução for alta o suficiente para permitir uma separação das reflexões dos picos de baixa intensidade neste intervalo [94]. No entanto, as amostras obtidas neste estudo não são espessas o suficiente para permitir uma boa resolução nos difratogramas nesta região de alto ângulo, assim, não é possível diferenciar essas duas fases nos filmes de ZrO_2 dopados utilizando a técnica de DRX. No entanto, isso não compromete a análise dos resultados. Assim como normalmente é feito na literatura [2,60,67,95,96], não faremos distinção dos picos referentes às fases tetragonal e cúbica que ocorrem $2\theta = 30^\circ$, mas iremos nos referir a este pico como “fase estabilizada”, que pode ser constituída das fases tetragonal e/ou cúbica.

Na Figura 3.10 são mostrados os difratogramas referentes aos oito experimentos propostos pelo planejamento fatorial 2^3 para o estudo de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio, que foram produzidos em solução de $H_2C_2O_4$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o complexo $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3].3H_2O$. Todas as amostras foram obtidas ao final da anodização em $Q = 36 \text{ C}$. Os valores das variáveis utilizados em cada nível são descritos na Tabela 3.1. Ao lado dos difratogramas é mostrada a matriz do planejamento fatorial utilizado.

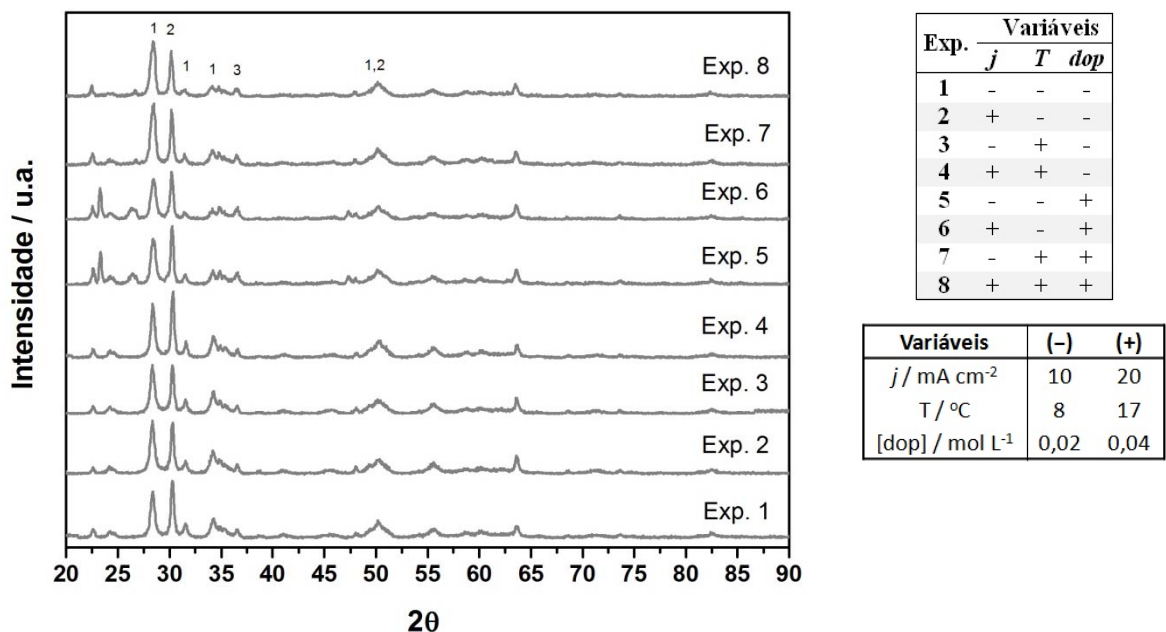


FIGURA 3.10 – Difratogramas para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio obtidos em $Q = 36 \text{ C}$. 1 – fase monoclinica, 2 – fase tetragonal e 3 – fase hexagonal.

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 3.10, observa-se em todas as amostras a presença dos picos principais referentes à fase monoclinica (1) em $2\theta = 28^\circ$ e à fase estabilizada (2) em $2\theta = 30^\circ$. Este resultado mostra que as condições experimentais

utilizadas neste estudo levaram à formação da zircônia parcialmente estabilizada (PSZ). Além disso, considerando que a área do pico mais intenso de cada fase cristalina fornece uma boa estimativa da quantidade relativa presente na amostra, verifica-se que as quantidades de fase monoclinica (1) e da fase estabilizada (2) variaram de acordo com as condições de anodização, já que as intensidades destes picos variaram de um experimento para outro. Na Tabela 3.9 é apresentado o percentual de fase estabilizada que foi calculada integrando-se a área dos picos em $2\theta = 30^\circ$. A área do pico referente à fase monoclinica em $2\theta = 28^\circ$ também foi calculado, mas como este parâmetro é dependente² do percentual de fase estabilizada, este parâmetro foi omitido. As amostras foram produzidas em duplicata para o cálculo do erro associado a cada medida. Nesta tabela também constam a proporção entre a fase estabilizadas (FE) e a fase monoclinica (FM).

TABELA 3.9 – Respostas microestruturais obtidas a partir dos difratogramas das amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio.

Exp.	% Fase Estabilizada	Proporção FE : FM	Tamanho de cristalito (nm)	
			Fase estabilizada	Fase monoclinica
1	52,6 ± 4,6	1,1 : 1	21,1 ± 4,7	17,6 ± 1,8
2	42,8 ± 4,6	0,8 : 1	27,6 ± 4,7	18,0 ± 1,8
3	36,5 ± 4,6	0,6 : 1	22,2 ± 4,7	14,9 ± 1,8
4	46,0 ± 4,6	0,9 : 1	25,2 ± 4,7	17,9 ± 1,8
5	39,2 ± 4,6	0,7 : 1	18,4 ± 4,7	12,5 ± 1,8
6	33,1 ± 4,6	0,5 : 1	27,5 ± 4,7	13,6 ± 1,8
7	30,7 ± 4,6	0,5 : 1	21,4 ± 4,7	12,5 ± 1,8
8	26,0 ± 4,6	0,4 : 1	26,1 ± 4,7	12,9 ± 1,8
Média	38,4 ± 2,6	0,7 : 1	23,7 ± 2,3	15,0 ± 1,1

Observa-se na Tabela 3.9 que a média global para o percentual de fase estabilizada foi de 38,4 ± 2,6 % e que o experimento 1, realizado utilizando os menores níveis das três variáveis, foi o que resultou na maior quantidade de fase estabilizada, 52,6 ± 4,8 %, revelando que densidade de corrente menor (10 mA cm⁻²), baixa temperatura (8 °C) e menor concentração do dopante (0,02 mol L⁻¹) tendem a elevar a quantidade das fases tetragonal e/ou cúbica em relação à monoclinica. Note que nesta condição, a proporção entre as fases estabilizada e monoclinica (FE : FM) foi de 1,1 : 1. Por outro lado, o menor valor de % FE foi obtido no experimento 8, realizado utilizando os maiores níveis das variáveis, isto é, maior

² Considerando que não há ZrO_2 amorfo e que todo o óxido se cristalizou ao término da anodização, então:
100% de óxido formado = % FE + % FM.

densidade de corrente (20 mA cm^{-2}), temperatura mais elevada ($17 \text{ }^\circ\text{C}$) e maior concentração do dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$). A proporção FE : FM neste ensaio foi de $0,4 : 1$. Nas demais condições, verificou-se um percentual maior da fase monoclinica em relação à fase estabilizada. Vale ressaltar que pela observação direta dos picos indicados nos difratogramas da Figura 3.10, o pico da fase estabilizada em $2\theta = 31^\circ$ em alguns experimentos é mais intenso do que a da fase monoclinica $2\theta = 28^\circ$, como pode ser visto nos experimentos 4, 5 e 6. No entanto, os picos referentes à fase monoclinica são mais largos e têm maior área, por isso a quantidade de fase monoclinica calculada foi maior na maioria dos experimentos. Segundo alguns autores [67], a homogeneidade e a cristalinidade de uma fase estão associadas à largura do pico, de modo que, quanto mais estreitos são os picos, maior a cristalinidade da fase.

Esses resultados revelam que os filmes de ZrO_2 dopados com íons nióbio apresentam maior quantidade de fase estabilizada do que nos filmes de ZrO_2 puros. Comparando amostras de ZrO_2 dopadas com não-dopadas, Bello *et al.* [67] verificou que nos filmes de ZrO_2 puros produzidos galvanostaticamente em ácido oxálico, o percentual de fase estabilizada variou de 20 a 30 % dependendo da condição experimental, enquanto que nos filmes dopados esta quantidade aumentou, variando de 35 a 46 % e o maior percentual de fase estabilizada foi obtido à $j = 32 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Em outros trabalhos na literatura descrevendo a oxidação anódica de zircônio foram observados a formação predominante da fase monoclinica durante o crescimento do ZrO_2 puro [2,77,96]. Analisando as mudanças na microestrutura do óxido ao longo da anodização galvanostática do zircônio em ácido fosfórico, Trivinho-Strixino *et al.* [77] verificou que no início do processo de ruptura eletrolítica é formada uma quantidade significativa fase tetragonal de cerca de 49 %, mas que diminui rapidamente até aproximadamente 14 % ainda nos primeiros estágios da ruptura, permanecendo em torno deste valor até o final do experimento em $Q = 43 \text{ C}$. De acordo com Qin *et al.* [97], o percentual de fase estabilizada é maior na interface metal/óxido, no entanto, esta quantidade tende a diminuir durante o processo de oxidação, por isso observa-se majoritariamente a formação da fase monoclinica nos filmes de ZrO_2 não-dopados. Além disso, os autores também sugerem que a quantidade de fase tetragonal é dependente da distribuição do tamanho de grão dentro do filme. A diminuição no tamanho dos cristalitos permite a estabilização das fases tetragonal e cúbica à temperatura ambiente.

A partir dos picos principais de cada fase foi calculado o tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer [82] para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio. De acordo com a Tabela 3.9, o diâmetro médio calculado para a fase estabilizada foi de $23,7 \pm 2,3 \text{ nm}$,

enquanto que para a fase monoclinica, o diâmetro médio foi de $15,0 \pm 1,1$ nm. Analisando os resultados para a fase estabilizada, observa-se que os maiores cristallitos foram produzidos aplicando-se uma maior densidade de corrente (20 mA cm^{-2}). Já no caso da fase monoclinica, os cristallitos com maior diâmetro foram àqueles produzidos utilizando maior concentração de dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$). Estes valores, da ordem de nanômetros, estão dentro dos valores observados (7 a 63 nm) para filmes de ZrO_2 crescidos eletroquimicamente em diferentes condições experimentais [2,77,96-98].

Como descrito anteriormente, a transformação da zircônia monoclinica para a tetragonal pode ser obtida pela redução no tamanho de cristallito. Segundo alguns autores [62,99], o tamanho crítico para a conversão é de aproximadamente 30 nm. Acima deste valor há somente a fase monoclinica e abaixo deste valor, ambas as fases coexistem. Mas somente abaixo de 17 nm é que se pode ter somente a fase tetragonal. No entanto, estes valores, amplamente utilizados como referência na literatura, foram determinados a partir de dados provenientes da análise microestrutural de nanopartículas de zircônia obtida na forma de pó, produzida por rotas químicas. Nos filmes de óxido anódico alguns fatores como a tensão interna dentro do óxido devem ser considerados, pois podem alterar o balanço de energia para a estabilização da fase tetragonal à temperatura ambiente, alterando estes valores críticos.

Os resultados apresentados na Tabela 3.9 mostram que o tamanho médio de cristallito da fase estabilizada ($23,7 \pm 2,3$ nm) foi maior do que da fase monoclinica ($15,0 \pm 1,1$ nm). Este comportamento é o inverso do observado para os filmes de ZrO_2 puros, crescidos galvanostática em ácido fosfórico, conforme descrito por Trivinho-Strixino *et al.* [77] que observou valores de 11 nm e 46 nm para as fases tetragonal e monoclinica, respectivamente, ao término da anodização em $Q = 43$ C. Esta alteração no tamanho de cristallito pode estar relacionada à deformação microestrutural provocada pela incorporação de íons Nb^{5+} dentro da matriz do óxido.

Para estudar como a quantidade de fase estabilizada e o tamanho de cristallito são afetados pelas condições experimentais, os resultados apresentados na Tabela 3.9 foram utilizados como resposta do planejamento fatorial 2^3 . Os efeitos das variáveis densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante sobre as respostas microestruturais para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio são mostrados na Tabela 3.10. Assim como nas respostas eletroquímicas, os erros foram calculados considerando o teste *t* de Student para 8 graus de liberdade em um intervalo de confiança de 95 %.

TABELA 3.10 – Efeitos da densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) sobre as respostas microestruturais para os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio.

	% FE	Tamanho de cristalito (nm)	
		Fase estabilizada	Fase monoclinica
Efeitos principais			
j	$-2,7 \pm 5,3$	$5,8 \pm 5,5$	$1,2 \pm 2,1$
T	$-7,1 \pm 5,3$	$0,1 \pm 5,5$	$-0,9 \pm 2,1$
dop	$-12,2 \pm 5,3$	$-0,7 \pm 5,5$	$-4,2 \pm 2,1$
Interação de duas variáveis			
$j \times T$	$5,2 \pm 5,3$	$-2,0 \pm 5,5$	$0,4 \pm 2,1$
$j \times dop$	$-2,7 \pm 5,3$	$1,1 \pm 5,5$	$-0,5 \pm 2,1$
$T \times dop$	$-0,7 \pm 5,3$	$0,7 \pm 5,5$	$0,5 \pm 2,1$
Interação de três variáveis			
$j \times T \times dop$	$-4,5 \pm 5,3$	$-0,2 \pm 5,5$	$-0,8 \pm 2,1$

Analisando a percentual de fase estabilizada (% FE) na Tabela 3.10, verifica-se que os efeitos que mais influenciam esta resposta são a concentração de dopante e a temperatura. A densidade de corrente não apresentou efeito significativo. Os resultados revelaram um decréscimo de $7,1 \pm 5,3$ % na porcentagem de fase estabilizada quando a temperatura aumentou de 8 °C para 17 °C e uma redução de $12,2 \pm 5,3$ % quando a concentração do dopante foi modificada de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Em relação ao tamanho de cristalino da fase estabilizada, a densidade de corrente foi a única variável que apresentou efeito significativo, porém este efeito foi muito pequeno, indicando que a resposta cresceu em média $5,8 \pm 5,5$ nm quando a densidade de corrente foi alterada de 10 mA cm^{-2} para 20 mA cm^{-2} . Já para a fase monoclinica, o efeito mais significativo foi a concentração do dopante, indicando uma redução de $4,2 \pm 2,1$ nm na resposta com o aumento da concentração do dopante. Não houve efeito de interação significativo das respostas analisadas sobre o percentual de fase estabilizada e tamanho de cristalito. Os resultados apresentados na Tabela 3.10 estão sumarizados no diagrama de Pareto ilustrado na Figura 3.11.

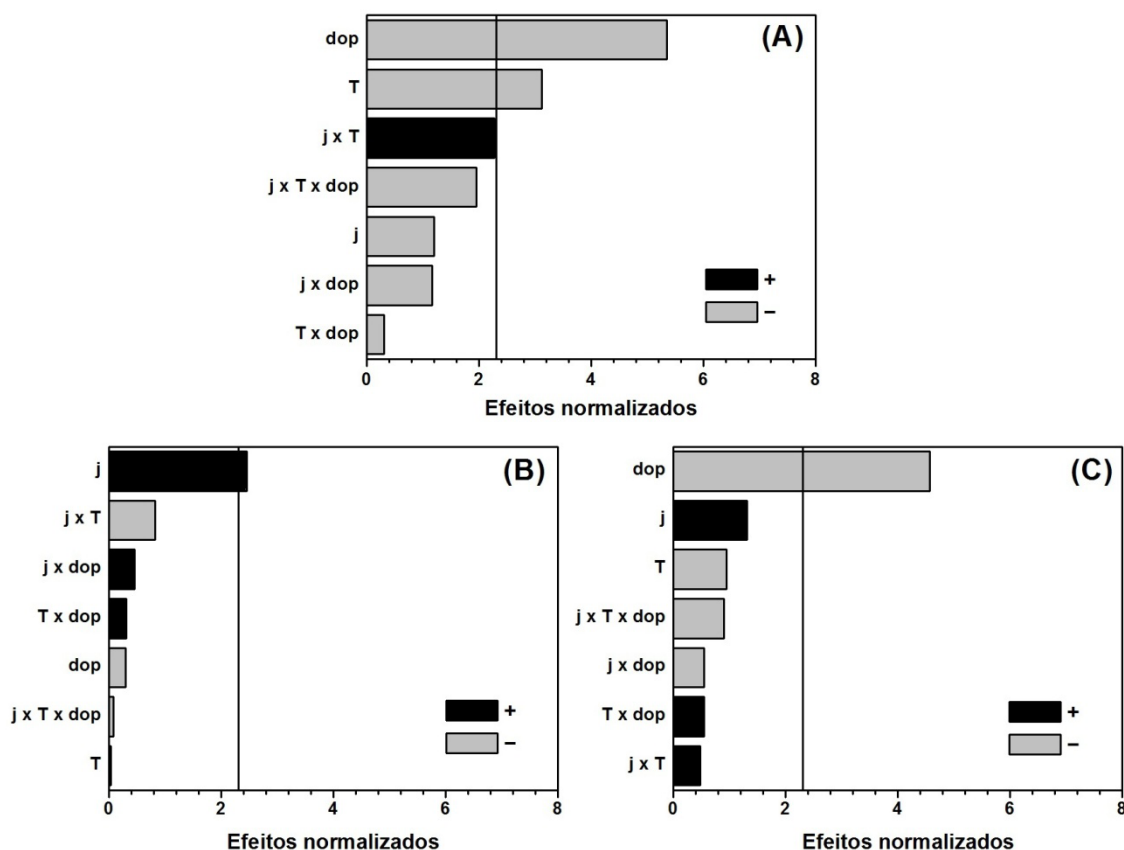


FIGURA 3.11 – Diagramas de Pareto para as respostas (A) porcentagem de fase estabilizada, (B) tamanho de cristalito da fase estabilizada e (C) tamanho de cristalito da fase monoclinica referentes às amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio.

Os resultados de DRX mostraram o principal fator que afetou a quantidade de fase estabilizada nas condições estudadas foi a concentração de dopante, como pode ser visto na Figura 3.10A. Entretanto, esta variável apresentou um efeito negativo sobre a resposta, mostrando que a porcentagem de fase estabilizada diminuiu com o aumento da concentração do complexo oxaloniobato de amônio. Este resultado revela que uma quantidade pequena de íons nióbio introduzidos na rede cristalina da zircônia já é capaz de estabilizar as fases tetragonal e/ou cúbica e o aumento da concentração do dopante não irá resultar no aumento da quantidade de fase estabilizada formada. Comportamento semelhante foi observado por Sikora *et al.* [46] na investigação da dopagem anódica do óxido de titânio utilizando o mesmo tipo de eletrólito. Segundo os autores, em uma análise comparativa com o filme de TiO_2 puro, foi observado um acréscimo de 3% na quantidade da fase cristalina anatase quando o complexo foi adicionado no eletrólito, porém não foi verificado aumento da quantidade da fase cristalina com o aumento da concentração do dopante.

Já a temperatura também exerceu influência sobre o percentual de fase estabilizada, indicando um decréscimo nesta resposta quando a temperatura do eletrólito aumentou (Figura 3.11A). Em baixas temperaturas há um aumento da viscosidade, o que torna mais lenta a difusão das espécies e pode favorecer a incorporação dos íons nióbio no óxido que penetram na rede cristalina para estabilizá-lo em virtude da maior concentração local desses íons próximos à superfície do óxido.

Em relação ao tamanho de cristalito, observa-se um efeito significativo da densidade de corrente sobre o percentual de fase estabilizada (Figura 3.11B). Porém este efeito é muito pequeno, exercendo pouca influência sobre esta resposta. A relação entre o aumento da densidade de corrente e o aumento do tamanho de cristalito já foi reportado na literatura para a zircônia monoclinica. Segundo o autor [60], uma explicação seria de que o espessamento do filme, provocado pela elevação da densidade de corrente pode promover um crescimento por um mecanismo de nucleação, gerando policristalitos com maior quantidade de células unitárias e, conseqüentemente, maior diâmetro. Isso poderia ser uma possível explicação para o pequeno acréscimo observado no tamanho de cristalito da fase estabilizada como aumento da densidade de corrente.

Analisando os efeitos das condições de preparação sobre o tamanho de cristalito da fase monoclinica (Figura 3.11C), foi observado que o principal efeito sobre a resposta é a concentração de dopante. Como pode ser observado na Figura 3.11C, o tamanho médio de grão diminui quando a concentração de dopante aumenta. Conforme é descrito na literatura, o aumento na concentração de dopantes diminui a energia livre de superfície, levando a uma redução no tamanho de partícula e a uma estabilização mais efetiva da zircônia. No entanto, esse efeito depende do dopante utilizado [100-102].

3.1.2.2 – Microestrutura dos filmes de ZrO₂ dopados com cálcio

Na Figura 3.12 são mostrados os difratogramas referentes aos oito experimentos propostos pelo planejamento fatorial 2³ (Tabela 3.2) para o estudo de dopagem anódica do ZrO₂ com cálcio, produzidos pela adição do complexo Na₂[Ca(EDTA)] em solução de H₃PO₄ 0,01 mol L⁻¹. Todas as amostras foram obtidas ao final da anodização em $Q = 36$ C.

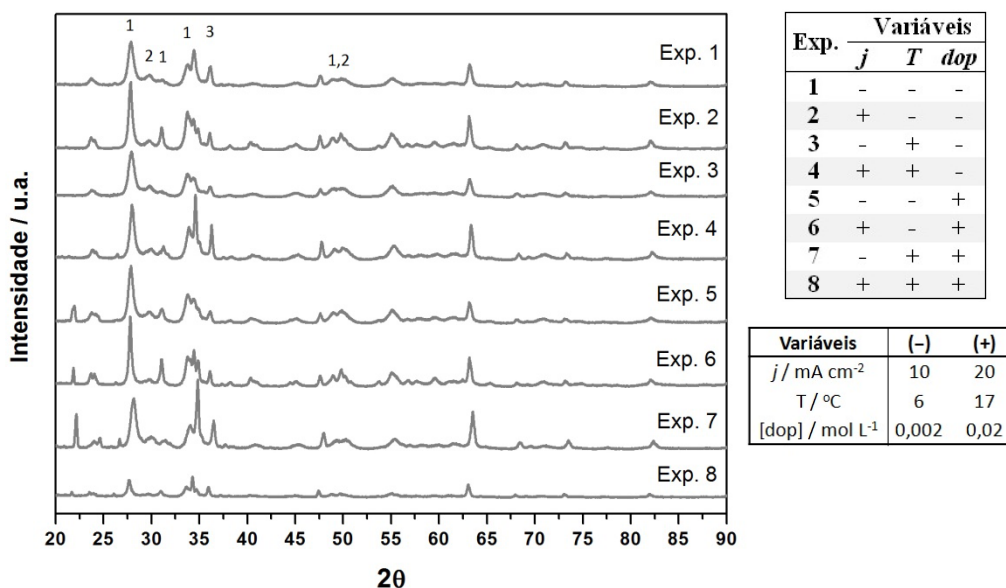


FIGURA 3.12 – Difratoogramas para os filmes de ZrO₂ dopados com cálcio obtidos em $Q = 36$ C. 1 – fase monoclinica, 2 – fase tetragonal e 3 – fase hexagonal.

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 3.12, observa-se a presença dos picos principais referentes à fase monoclinica em $2\theta = 28^\circ$ e à fase estabilizada em $2\theta = 30^\circ$, porém o pico referente à fase estabilizada é bem menos intenso se comparado com o pico da fase monoclinica, indicando que nestas condições, o ZrO₂ é formado predominantemente pela fase monoclinica. Na Tabela 3.11 é mostrada a quantidade de fase estabilizada nos oito experimentos calculada a partir da área do pico principal em $2\theta = 31^\circ$.

TABELA 3.11 – Respostas microestruturais obtidas a partir dos difratogramas das amostras de ZrO₂ dopadas com cálcio.

Exp.	% Fase Estabilizada	Proporção FE : FM	Tamanho de cristalito (nm)	
			Fase estabilizada	Fase monoclinica
1	35,6	0,6 : 1	8,8	15,6
2	11,9	0,1 : 1	14,4	23,8
3	10,3	0,1 : 1	16,4	14,3
4	14,3	0,2 : 1	15,1	19,5
5	12,9	0,2 : 1	14,4	18,5
6	8,6	0,1 : 1	18,4	33,8
7	22,0	0,3 : 1	11,2	16,4
8	17,7	0,2 : 1	14,4	25,7
Média	16,7	0,2 : 1	14,1	20,9

Como pode ser observado na Tabela 3.11, a quantidade de ZrO₂ estabilizado nas fases tetragonal e/ou cúbica é muito pequena nos filmes dopados com cálcio. A média

global calculada foi de 16,7 % e o maior percentual de fase estabilizada, que foi de 35,6 %, foi obtida na amostra correspondente ao experimento 1, realizado com os menores valores de densidade de corrente (10 mA cm^{-2}), temperatura ($6 \text{ }^\circ\text{C}$) e concentração do dopante ($0,002 \text{ mol L}^{-1}$). Nesta condição a proporção entre a fase estabilizada e a fase monoclinica foi de 0,6 : 1. Já a menor quantidade de fase estabilizada foi obtida no experimento 6, que foi produzido utilizando os maiores valores de densidade de corrente (20 mA cm^{-2}) e concentração de dopante ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$), porém menor temperatura ($6 \text{ }^\circ\text{C}$). A proporção entre FE : FM foi de 0,1 : 1.

O tamanho de cristalito de cada fase foi calculado pela equação de Scherrer [82], considerando os picos mais intensos da fase monoclinica e da fase estabilizada em $2\theta = 28^\circ$ e $2\theta = 30^\circ$, respectivamente. O tamanho de cristalito da fase estabilizada variou de 8,8 a 18,4 nm e a média global foi de 14,1 nm. Para a fase monoclinica o tamanho médio de cristalito variou de 14,3 a 33,8 nm e a média global foi maior, 20,9 nm. Este resultado se assemelha com os resultados observados durante a anodização do Zr em ácido fosfórico na ausência de dopantes [77], que revelou tamanho de cristalito da fase monoclinica maior do que a da tetragonal.

O baixo percentual de fase estabilizada e a distribuição do tamanho de cristalito sugerem que os filmes de ZrO_2 podem não ter sido dopados nas condições experimentais utilizadas. Segundo Overmeere *et al.* [2], a estabilização das fases tetragonal e/ou cúbica à temperatura ambiente pode ocorrer de duas formas, pela incorporação de impurezas e dopantes adicionados ao eletrólito ou pela diminuição no tamanho de grão. Resultados da microanálise de EDX, não mostrados aqui, revelaram que os filmes formados consistiam dos elementos Zr e O apenas. Não foi detectado a presença de Ca nessas amostras. Estes resultados sugerem que o pequeno percentual de fase estabilizada pode ter sido formado pela diminuição do tamanho de cristalito. As amostras obtidas são formadas predominantemente de zircônia monoclinica, com pouquíssima quantidade da fase tetragonal, tais como os filmes de ZrO_2 não-dopados produzidos eletroquimicamente [2,77,96]. A única amostra que apresentou indícios de dopagem foi a do experimento 1, que apresentou um percentual de 35,6 % de fase estabilizada e o menor tamanho de cristalito de 8,8 nm.

Para estudar os efeitos das condições de preparação sobre as respostas microestruturais investigadas nestes filmes foi utilizada a matriz do planejamento fatorial proposto. Os resultados são apresentados na Tabela 3.12. Como estas amostras de ZrO_2 não foram feitas em duplicatas, o erro dos efeitos foi estimado a partir do efeito de interação de três variáveis. Este tipo de aproximação pode ser feito pois as interações de três ou mais

fatores em planejamentos fatoriais de terceira ou quarta ordem podem ser atribuídos às flutuações aleatórias inerentes ao processo, isto é, ao ruído embutido nos valores das respostas e podendo ser estimados a partir dos efeitos de interação de ordem três ou maior [81].

TABELA 3.12 – Efeitos da densidade de corrente (j), temperatura (T) e concentração de dopante (dop) sobre as respostas microestruturais para os filmes de ZrO_2 dopados com cálcio.

	% FE	Tamanho de cristalito (nm)	
		Fase estabilizada	Fase monoclinica
Efeitos principais			
j	$-7,1 \pm 6,9$	$2,9 \pm 1,5$	$9,5 \pm 0,7$
T	$-1,2 \pm 6,9$	$0,3 \pm 1,5$	$-3,9 \pm 0,7$
dop	$-2,7 \pm 6,9$	$0,9 \pm 1,5$	$5,3 \pm 0,7$
Interação de duas variáveis			
$j \times T$	$6,9 \pm 6,9$	$-1,9 \pm 1,5$	$-2,3 \pm 0,7$
$j \times dop$	$2,8 \pm 6,9$	$0,7 \pm 1,5$	$2,8 \pm 0,7$
$T \times dop$	$10,3 \pm 6,9$	$-3,9 \pm 1,5$	$-1,2 \pm 0,7$
Interação de três variáveis			
$j \times T \times dop$	$-6,9 \pm 6,9$	$1,5 \pm 1,5$	$-0,7 \pm 0,7$

Os resultados exibidos na Tabela 3.12 revelam que o principal efeito sobre o percentual de fase estabilizada é o efeito de interação entre a temperatura e a concentração de dopante ($T \times dop$). Um acréscimo de $10,3 \pm 6,9$ % na quantidade de fase estabilizada foi observado quando estas duas variáveis foram modificadas simultaneamente. Já a densidade de corrente também apresentou uma pequena influência sobre esta resposta, sofrendo uma redução de $7,1 \pm 6,9$ % quando a densidade de corrente foi alterada de 10 mA cm^{-2} para 20 mA cm^{-2} .

O efeito de interação ($T \times dop$) também afetou o tamanho de cristalito da fase estabilizada. Os resultados da Tabela 3.12 revelam que o tamanho de cristalito diminuiu cerca de $3,9 \pm 1,5$ nm quando estas duas variáveis foram alteradas. Já a densidade de corrente apresentou um efeito positivo sobre a resposta indicando um aumento de $2,9 \pm 1,5$ nm quando se aplicou uma densidade de corrente maior. Um pequeno efeito de interação de $1,9 \pm 1,5$ nm entre as variáveis ($j \times T$) também foi observado sobre a resposta.

Já os efeitos das três variáveis sobre o tamanho de cristalito da fase monoclinica foram maiores. As três variáveis investigadas e os três efeitos de interação entre as variáveis afetaram esta resposta, sendo a densidade de corrente, a variável que apresentou o efeito mais significativo ($9,5 \pm 0,9$ nm). A concentração do dopante apresentou um efeito negativo, indicado uma redução de $5,3 \pm 0,9$ nm no diâmetro do cristalito quando a

concentração do complexo $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ aumentou de $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Outro efeito importante foi o da temperatura, pois um decréscimo de $3,9 \pm 0,9 \text{ nm}$ na resposta foi observado quando a temperatura do sistema aumentou de $6 \text{ }^\circ\text{C}$ para $17 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos diagramas de Pareto apresentados na Figura 3.13 são ilustrados os efeitos normalizados das variáveis de preparação sobre as respostas microestruturais. Para efeito de comparação, os efeitos normalizados são mostrados na mesma escala.

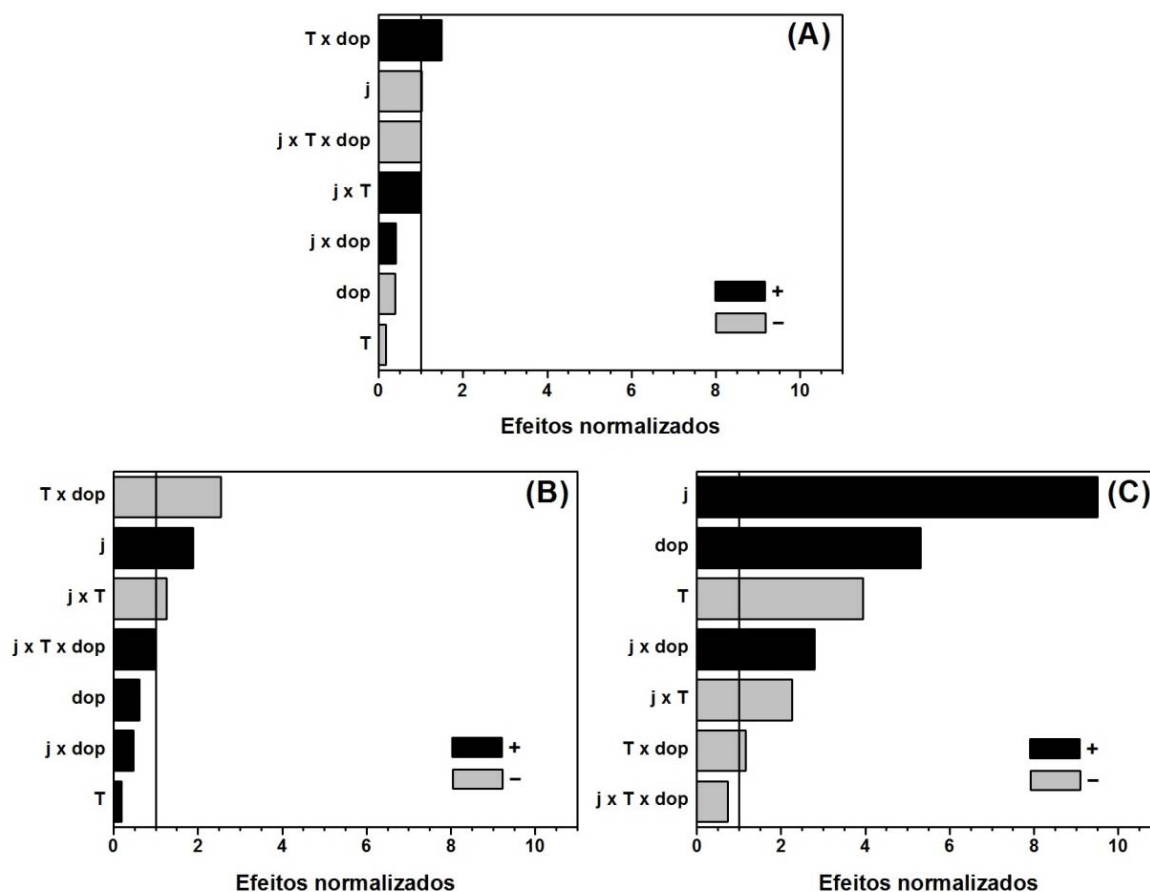


FIGURA 3.13 – Diagramas de Pareto para as respostas (A) porcentagem de fase estabilizada, (B) tamanho de cristalito da fase estabilizada e (C) tamanho de cristalito da fase monoclinica referentes às amostras de ZrO_2 dopadas com cálcio.

Note na Figura 3.13A que o principal efeito sobre a quantidade de fase estabilizada formada é o efeito de interação dentre as variáveis temperatura e concentração de dopante. Já analisando os efeitos das variáveis sobre o tamanho de grão, verifica-se que os efeitos das variáveis sobre o tamanho de cristalito da fase monoclinica são maiores e mais significativos do que os referentes à fase estabilizada. Em ambas as fases, foi observada uma influência significativa da densidade de corrente sobre o tamanho de grão, que pode ser explicado pelo crescimento do mecanismo de nucleação decorrente do espessamento do filme

em densidade de corrente mais alta, que poderia gerar policristalitos com maior quantidade de células unitárias [60]. Já a temperatura também afetou significativamente o diâmetro de cristalito da fase monoclinica. Experimentos envolvendo tratamento térmicos de amostras de nanopartículas de zircônia cristalina mostraram que o tamanho de grão pode variar dependendo da temperatura utilizada durante a síntese e o tempo do tratamento térmico [102]. Neste caso, para os filmes dopados de ZrO_2 com cálcio, foi verificado uma diminuição no diâmetro do cristalito quando a temperatura do sistema foi elevada de 6 °C para 17 °C. Os efeitos de interação da temperatura com as demais variáveis, os efeitos ($T \times dop$) e ($j \times T$), também influenciaram o tamanho de cristalito nas fases monoclinica e estabilizada, indicando uma dependência da temperatura com a densidade de corrente e da temperatura com a concentração de dopante. Em relação à concentração de dopante, foi verificado um efeito contrário do esperado para o tamanho do cristalito da fase monoclinica, visto que a adição de dopantes tende a reduzir o diâmetro dos cristais. O aumento da concentração dos íons Ca^{2+} em solução resultou no aumento do tamanho de grão da fase monoclinica, o que foi um comportamento diferente das amostras de zircônia dopadas com nióbio, porém similar ao observado em filmes de ZrO_2 não-dopado.

Propriedades microestruturais dos filmes de ZrO_2 dopados: Nióbio x Cálcio

Como descrito na Seção 1.3, as transformações estruturais do ZrO_2 estão associadas com as alterações no número de coordenação do zircônio provocadas pelo aumento de vacâncias de íons oxigênio devido à elevação da temperatura. Pequenas quantidades de vacâncias de íons oxigênio são suficientes para promover a transformação da fase monoclinica para a tetragonal, entretanto maiores quantidades são necessárias para a conversão para a fase cúbica. De acordo com Shukla *et al.* [62], o tamanho do dopante pode interferir no número de coordenação do zircônio no óxido alterando as concentrações de vacâncias de oxigênio. Íons dopantes grandes favorecem o número de coordenação igual a 8, permitindo a associação das vacâncias de íons oxigênio com os íons Zr^{4+} . Como resultado, pequenas e grandes quantidades de vacâncias são obtidas promovendo a estabilização da zircônia tanto na forma tetragonal quanto cúbica. Já os íons dopantes pequenos favorecem o número de coordenação 6, competindo com os íons Zr^{4+} pelas vacâncias de íon oxigênio. Como consequência, o número de vacâncias associadas com os íons Zr^{4+} diminui, mesmo com o aumento da quantidade de dopante e o resultado é a estabilização da fase tetragonal

somente. No caso dos dopantes utilizados neste trabalho, ambos apresentam raio iônico maiores do que o do íon Zr^{4+} que é de 0,72 Å. O raio iônico do íon Nb^{5+} é de 0,78 Å, valor próximo ao raio iônico do íon Zr^{4+} , enquanto que o íon Ca^{2+} tem raio iônico de 0,99 Å [60]. Isto sugere um número de coordenação é igual a 8 nos dois sistemas investigados levando à estabilização tanto da fase tetragonal quanto cúbica, visto que a concentração de vacâncias de íons oxigênio dentro do filme do óxido pode variar.

Comparando as propriedades microestruturais dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio com aqueles dopados com nióbio, verifica-se os maiores percentuais de fase tetragonal e/ou cúbica foram obtidos na anodização realizada em ácido oxálico na presença do complexo oxaloniobato de amônio, pois a percentagem da fase estabilizada nestes filmes foi maior do que nos filmes crescido em ácido fosfórico com o complexo aniônico de cálcio e EDTA. No entanto, os resultados também revelaram que o aumento da concentração do dopante não elevou a quantidade de fase estabilizada, mostrando que uma pequena quantidade do dopante é suficiente para estabilizar parcialmente a zircônia.

De acordo com as regras de Hume-Rothery [103], para a obtenção da zircônia totalmente estabilizada (SZ), é necessário que o dopante apresente características semelhantes às do óxido, tais como raio iônico próximos, mesma estrutura cristalina, mesma valência. Assim, as diferenças nesses parâmetros levariam à formação de um material parcialmente estabilizado. Com isso, é de se esperar uma diferença nas quantidades de fase estabilizada para cada dopante utilizado. Segundo Silva *et al.* [60], o raio iônico é um parâmetro que influencia significativamente o processo de estabilização da zircônia. Como os íons cálcio apresentam maior tamanho, a incorporação e a permanência desta espécie no óxido pode ter sido dificultada e por isso não foi observada quantidades significativas de cálcio na rede cristalina do ZrO_2 . Entretanto, vale ressaltar que os resultados obtidos neste estudo são válidos apenas nos intervalos de valores das variáveis investigados, visto que Bello *et al.* [67] verificou a formação de até 62 % de fase estabilizada em filmes de ZrO_2 dopados com cálcio utilizando valores próximos ao desse estudo para a temperatura e concentração de dopante, porém aplicando uma densidade de corrente maior (32 mA cm^{-2}).

Djurado *et al.* [104] propõem outros fatores para estabilização da ZrO_2 em baixas temperaturas: (i) a quantidade de dopante utilizado; (ii) o pH da solução durante a síntese; (iii) o tamanho de grão da fase tetragonal e (iv) a presença de defeitos intrínsecos. Segundo os autores, se o diâmetro do cristalito for menor do que 23 nm é possível estabilizar a fase tetragonal sem o uso de dopantes. Já outros autores propuseram o valor crítico de 30nm para coexistência das fases tetragonal e monoclinica [62,99]. No entanto, esses valores não

podem ser utilizados como referência nos filmes produzidos por dopagem anódica, pois o tamanho crítico no qual ocorrerá a estabilização de uma fase cristalina de alta temperatura dependerá da técnica empregada para a obtenção do material e os valores críticos citados referem-se à nanopartículas de ZrO_2 produzidas por rotas químicas e não filmes anódicos. Porém, o fato do tamanho de grão da fase tetragonal exercer influência sobre a estabilização do material, pode auxiliar na compreensão dos diferentes resultados observados nos dois sistemas de dopagem estudados, visto que em ambos os sistemas as partículas da fase estabilizada e da monoclinica apresentaram tamanho distintos. Nos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio, o tamanho médio global dos cristalitos da fase estabilizada foi de $23,7 \pm 2,3$ nm e da fase monoclinica foi de $15,0 \pm 1,1$ nm, enquanto que a percentagem média de fase estabilizada foi de $38,4 \pm 2,6$ %. Já nos filmes dopados com cálcio, tamanho de cristalito médio global da fase estabilizada caiu para 14,1 nm e da fase monoclinica aumentou para 20,9 nm. No entanto, a quantidade média de fase estabilizada para todos os ensaios foi de 16,7 %. Este resultado revela que nos filmes dopados com nióbio, que apresentaram uma quantidade de fase estabilizada maior, o tamanho de grão da fase estabilizada é maior do que a da fase monoclinica, enquanto que nos filmes dopados com cálcio, o comportamento é inverso. Este resultado sugere que além do raio iônico do dopante, o tamanho de grão pode ter influenciado o processo de estabilização nos dois sistemas, levando aos resultados distintos. No caso dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio, pode ser que os cristalitos não tenham atingido um tamanho de grão crítico para estabilizar o sistema, resultando no baixo percentual de fase estabilizada. Como este resultado se assemelha aos dos filmes de ZrO_2 puros e como não foi encontrado indícios de cálcio nas amostras, é provável que esses filmes preparados no eletrólito contendo ácido fosfórico e o complexo não tenham sido dopados nas condições experimentais empregadas.

Embora os resultados apontem para a formação de filmes de ZrO_2 puros no eletrólito contendo o ácido fosfórico e $Na_2[Ca(EDTA)]$, não podemos afirmar com certeza se o pequeno percentual de fase estabilizada obtido foi formado devido a uma dopagem mesmo que ineficiente ou à diminuição no tamanho de cristalito. Assim, mais estudos são necessários para investigar este sistema de forma a obtermos resultados mais conclusivos.

3.1.3 – Caracterização morfológica dos filmes de ZrO_2 dopados

Os óxidos anódicos produzidos em condições de ruptura eletrolítica são caracterizados por uma estrutura porosa que se forma devido a uma competição entre as reações de crescimento do óxido e de dissolução química do material que está sendo formado durante o fenômeno de ruptura. A reação de dissolução cria os caminhos de penetração que vão se tornando poros ao longo do processo, enquanto que a reação de formação do óxido fecha os poros, podendo ou não haver o aprisionamento dos gases dentro da estrutura do óxido. O resultado é uma estrutura porosa esponjosa irregular do tipo *wormholes* [46,105,106]. Segundo alguns autores [107,108], são nesses canais que as descargas elétricas se propagam.

Através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG) foi possível fazer um estudo da morfologia dos filmes preparados nos dois planejamentos fatoriais estudados. Entretanto, somente os filmes de ZrO_2 dopados com nióbio apresentaram a estrutura porosa. Os filmes dopados com cálcio apresentaram uma morfologia mais compacta, com fraturas, como será mostrado mais adiante. A diferença na morfologia dos dois sistemas ou mais especificamente, a ausência ou presença de poros, pode ser atribuída à mudança no mecanismo de dissolução do óxido que pode ser lateralmente homogêneo ou localizado.

Na Figura 3.14 são apresentadas as micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio obtidas ao término da anodização, em $Q = 36 C$, correspondentes às curvas de anodização exibidas na Figura 3.2.

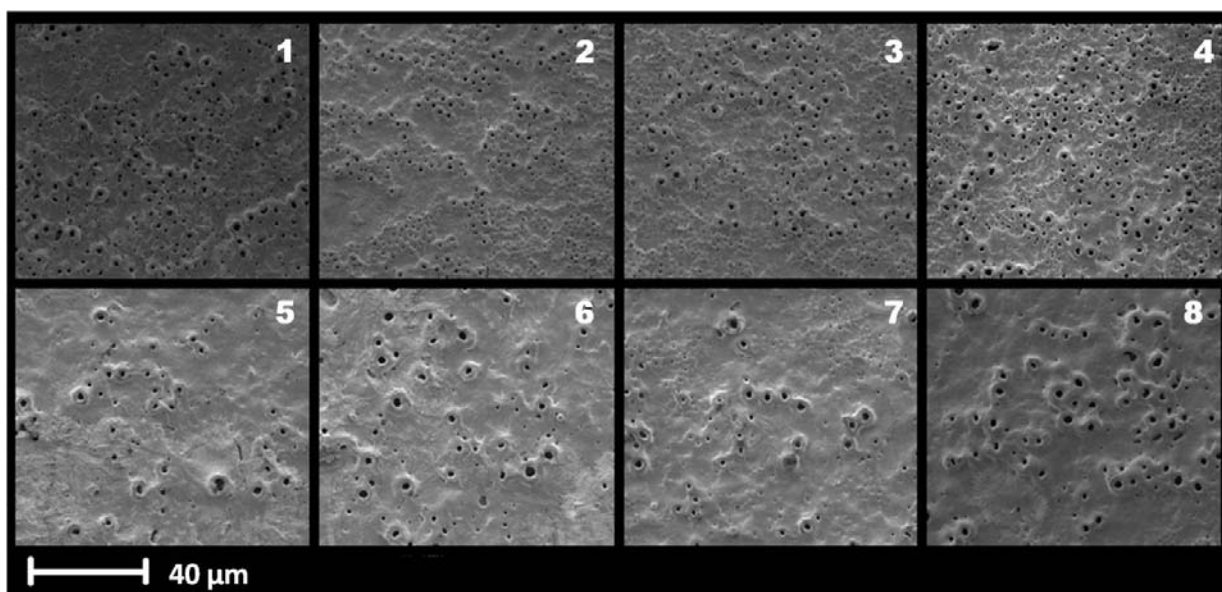


FIGURA 3.14 – Micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio preparados em $H_2C_2O_4$ 0,05 M + $NH_4H_2[NbO(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ nas condições indicadas na Tabela 3.2. Ampliação de 8000 x.

Os resultados das micrografias mostram que a morfologia dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio crescidos galvanostaticamente são caracterizadas por uma estrutura porosa com arranjo irregular que se distribui por todo o substrato. No entanto, a quantidade de poros e o tamanho dos mesmos são dependentes das condições de anodização utilizadas. Nota-se na Figura 3.14, por exemplo, que as micrografias referentes aos experimentos enumerados de 1 a 4, contêm uma maior quantidade de poros, porém com diâmetro menor. Essas amostras correspondem aos ensaios realizados utilizando uma menor concentração de dopante de ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$). Já as micrografias enumeradas de 5 a 8, correspondentes aos experimentos efetuados utilizando maior concentração de dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), apresentam maior tamanho de poro, porém em quantidade bem menor. Este resultado revela o efeito da concentração do dopante sobre o tamanho e número de poros nas amostras de ZrO_2 dopadas com nióbio.

Para verificar a influência das condições de preparação sobre a morfologia dos filmes dopados foi determinado o diâmetro médio dos poros em cada amostra, que foi utilizado como resposta morfológica do planejamento fatorial. A metodologia utilizada para o cálculo do tamanho dos poros foi descrita na Seção 2.2.3. Com auxílio do *software* ImageJ® através da ferramenta *Analyse Particles*, a área média dos poros em cada micrografia foi determinada e depois convertida em diâmetro. Para o cálculo do erro foi utilizado como duplicata uma imagem da mesma amostra, porém de outra região da superfície do óxido. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.13.

TABELA 3.13 – Diâmetro médio dos poros calculados a partir das micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio.

Exp.	<i>j</i>	<i>T</i>	<i>dop</i>	Diâmetro médio (μm)
1	–	–	–	$27,2 \pm 9,1$
2	+	–	–	$18,7 \pm 9,1$
3	–	+	–	$26,7 \pm 9,1$
4	+	+	–	$28,0 \pm 9,1$
5	–	–	+	$29,0 \pm 9,1$
6	+	–	+	$54,4 \pm 9,1$
7	–	+	+	$34,0 \pm 9,1$
8	+	+	+	$45,1 \pm 9,1$
Média				$32,9 \pm 4,6$

Os dados da Tabela 3.13 mostram que o diâmetro médio nas amostras variou de $18,7 \pm 9,1 \mu\text{m}$ a $54,4 \pm 9,1 \mu\text{m}$, com uma média global de $32,9 \pm 4,6 \mu\text{m}$, sendo que os maiores valores foram obtidos nas amostras correspondentes aos experimentos 6 e 8,

realizados com maior densidade de corrente (20 mA cm^{-2}) e concentração de dopante ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$). Já o menor valor foi obtido no experimento 2, realizado utilizando maior densidade de corrente, porém menor temperatura ($8 \text{ }^\circ\text{C}$) e concentração de dopante ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$).

A partir dos dados da Tabela 3.13, o efeito da densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante sobre o diâmetro médio dos poros (\bar{D}) foram calculados seguindo a matriz do planejamento fatorial 2^3 . Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.15, onde são apresentados o diagrama de Pareto com efeitos normalizados e uma tabela com os efeitos de cada variável sobre a resposta e as suas interações. O erro associado também foi calculado considerando o teste *t* de *Student* para 8 graus de liberdade em um intervalo de confiança de 95 %.

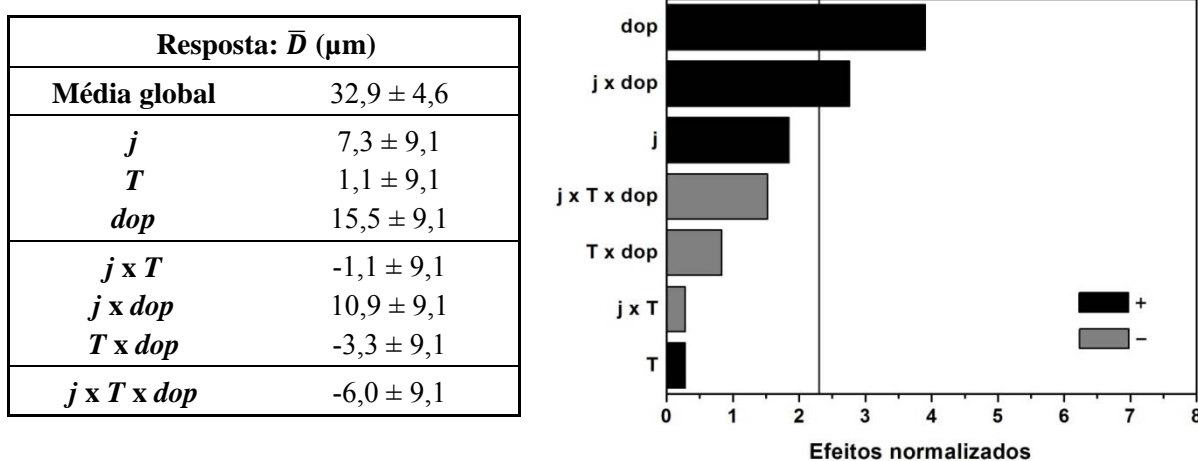


FIGURA 3.15 – Tabela mostrando os efeitos de cada variável e suas interações sobre o diâmetro médio dos poros (\bar{D}) e o diagrama de Pareto com os efeitos normalizados ao lado.

Como pode ser observado na Figura 3.15, a principal variável que afetou o diâmetro médio dos poros nos filmes de ZrO_2 dopados com nióbio foi a concentração do dopante. Os resultados mostraram um aumento de $15,5 \pm 9,1 \mu\text{m}$ no diâmetro quando a concentração dos íons oxaloniobato em solução foi alterado de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Nem a temperatura, nem a densidade de corrente apresentaram efeitos significativos sobre morfologia dos filmes, embora um efeito de interação significativo (*j x dop*) tenha sido observado, indicado uma dependência entre essas duas variáveis. Isto significa que a alteração simultânea dos valores de densidade de corrente e da concentração do dopante levou a um aumento de $10,9 \pm 9,1 \mu\text{m}$ no tamanho do poro.

Os resultados do comportamento eletroquímico observado durante o crescimento desses filmes revelou que o aumento na concentração de dopante provocou um aumento na amplitude de oscilação de potencial e uma redução do valor de potencial médio, o

que pode indicar uma intensificação dos processos de dissolução conforme o tempo de anodização aumenta. Como o processo de dissolução em ácido oxálico é localizado, a intensificação desses processos com o aumento da incorporação de íons causados pode ter ocasionado o alargamento dos poros.

Além disso, o aumento na densidade de corrente implica no aumento na velocidade de formação do óxido e conseqüentemente no espessamento do filme de óxido, o que pode intensificar também o processo de abertura dos canais de propagação das descargas elétricas que darão origem aos poros. Logo, é de se esperar também um efeito de interação significativo entre a densidade de corrente e a concentração de dopante sobre o tamanho do poro.

Já para o estudo da morfologia dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio, os filmes correspondentes às curvas de anodização exibidas na Figura 3.3 também foram submetidos à análise por FEG. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 3.16. Todas as amostras foram obtidas todas ao término da anodização em $Q = 36 C$.

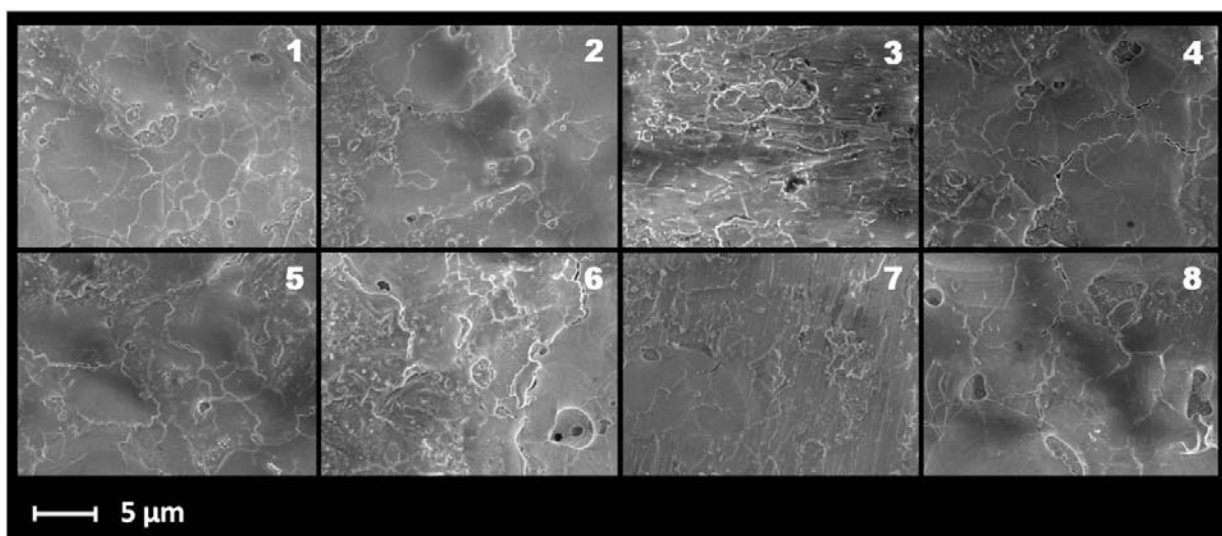


FIGURA 3.16 – Micrografias dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio preparados em H_3PO_4 0,01 M + $Na_2[Ca(EDTA)]$ nas condições indicadas na Tabela 3.1. Ampliação de 4000 x.

Como pode ser observado na Figura 3.16, diferentemente da morfologia dos filmes dopados com nióbio, os filmes de ZrO_2 dopados com cálcio apresentaram uma morfologia com uma estrutura mais compacta, com placas de contorno irregular, algumas trincas e com pouca ou quase nenhuma presença de poros na superfície do óxido formado. As condições de preparação utilizadas aparentam exercer pouca influência sobre a morfologia dos filmes. Um resultado similar já havia sido descrito por Bello *et al.* [67] que constatou uma morfologia do óxido de zircônio preparado em ácido fosfórico sem a presença de poros ao

longo do filme e com poucas regiões apresentando algum indício de poros que estavam se formando. Ao que tudo indica, o dopante utilizado parece não ter influência sobre a morfologia resultante e sim o tipo de ácido utilizado, neste caso, o ácido fosfórico. Devido à ausência de poros não foi possível fazer uma investigação sobre a influência das condições de preparação sobre a morfologia dos filmes de ZrO_2 dopados com cálcio utilizado a técnica de planejamento fatorial, pois ficou difícil escolher uma resposta para a análise.

Há duas possibilidades que explicar a formação de um filme compacto sem poros em ácido fosfórico, a primeira possibilidade é de que a mudança no mecanismo de dissolução do óxido de zircônio em ácido fosfórico pode ser lateralmente homogêneo ao invés de localizado. Já a outra possibilidade é a de que o filme de ZrO_2 é pouco solúvel em ácido fosfórico, o que pode ser evidenciado pelos altos potenciais alcançados durante os experimentos. A formação dessas fraturas na superfície do filme pode estar relacionada à variação de volume local decorrente das transições de fase da zircônia. Os dados de microestrutura mostraram que a estabilização não foi efetiva neste caso, porém as altas temperaturas locais dos *sparks* pode ter ocasionado a formação de quantidades significativas de zircônia na forma tetragonal e cúbica em algum ponto da anodização, mas o que pode ter ocorrido é a conversão dessas fases para a monoclinica durante o resfriamento do óxido pelo eletrólito, gerando trincas no filme devido à expansão de 3 – 5% no volume [58]. De fato, alguns autores [77] observaram uma grande quantidade de fase tetragonal (~ 49 %) formada no início do processo de ruptura do zircônio em ácido fosfórico, porém esse percentual cai rapidamente, de forma que, ao final da anodização, tem-se a formação predominante da fase monoclinica. A transformação das fases tetragonal/cúbica para a monoclinica durante o resfriamento produz uma alta tensão interna, gerando um stress compressivo macroscópico que pode resultar na formação de fraturas no óxido [97]. Quanto maior o tamanho dos cristalitos, maior a possibilidade de formação das fraturas, pois o deslocamento dos planos cristalinos causado pela tensão interna dentro do óxido atinge um ponto no qual eles não conseguem se acomodar mais elasticamente.

Dopagem anódica de ZrO_2 com nióbio e cálcio: comportamento eletroquímico e caracterização morfológica e microestrutural

Analisando os efeitos das variáveis de preparação sobre as respostas investigadas no sistema de dopagem anódica do ZrO_2 com nióbio e no sistema de dopagem com cálcio, foi verificado que as três variáveis de preparação são extremamente importantes na anodização do zircônio, afetando a maioria dos processos e produzindo resultados diferentes dependendo dos valores utilizados. Os resultados mostraram que a densidade de corrente influenciou a taxa de formação do filme de óxido barreira, o potencial médio, a amplitude de oscilação e o tamanho de cristalito. Não foi verificado um efeito direto desta variável sobre o percentual de fase estabilizada, porém como ela afetou o tamanho de grão, pode ter influenciado indiretamente a estabilização, visto que ela pode ocorrer não só pela introdução do dopante na matriz do óxido, mas também pela diminuição do diâmetro do cristalito. Efeitos de interação da densidade de corrente com as outras variáveis também foram observados em alguns casos. O grande número de respostas que este parâmetro influencia é decorrente do seu efeito sobre a mobilização das espécies iônicas e, conseqüentemente, sobre o transporte de íons dentro do filme de óxido e a velocidade das reações de formação e de dissolução do ZrO_2 , interferindo nos diferentes processos que ocorrem durante o crescimento do óxido e também nas propriedades microestruturais e morfológicas dos filmes formados.

A temperatura também apresentou efeito significativo sobre as respostas eletroquímicas nos dois sistemas investigados. Já em relação às repostas microestruturais, esta variável afetou o percentual de fase estabilizada nos filmes dopados com nióbio e o tamanho de cristalito da fase monoclinica nos filmes dopados com cálcio. Não foi verificada influência desta variável sobre o tamanho de poro. Alguns efeitos de interação com outras variáveis também foram observados sobre algumas das respostas analisadas. O efeito da temperatura sobre a oxidação anódica do zircônio é indireto, porém esta variável pode afetar a taxa de dissolução do filme e interferir no transporte de íons na interface óxido/eletrólito devido à mudança de viscosidade e resistividade do meio, levando à resultados distintos dependendo do valor de temperatura utilizado.

A concentração do dopante afetou todas as respostas investigadas nos dois sistemas. Em alguns casos, os efeitos foram significativos, já em outros, o efeito foi menor. Também foi observada uma dependência desta variável com as outras em algumas condições experimentais. O principal efeito deste parâmetro está relacionado com o aumento da incorporação dos íons dopantes dentro do óxido e intensificação do processo de dissolução do óxido que podem ocorrer quando a concentração dos dopantes aumenta.

Um aspecto importante que deve ser destacado é que os resultados obtidos não foram só decorrentes das alterações nos valores de densidade de corrente, temperatura e concentração de dopante, mas os eletrólitos utilizados também contribuíram muito nesse processo. Foi observado que durante o crescimento do óxido, os filmes produzidos em solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ apresentaram menores valores de potencial e de amplitude de oscilação, enquanto que os filmes produzidos em solução de H_3PO_4 e $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ alcançaram maiores valores de potencial e exibiram maior amplitude de oscilação. Considerando que o potencial alcançado é o resultado da competição entre as reações de formação e de dissolução do óxido, podemos concluir ZrO_2 se dissolve mais facilmente em ácido oxálico do que em ácido fosfórico. Além disso, o mecanismo de dissolução nos dois casos é diferente, como pode ser visto pela análise das micrografias dos filmes. Em ácido oxálico a dissolução é localizada, levando a formação de uma estrutura porosa irregular. Por outro lado, há duas possibilidades para a formação de um filme compacto na anodização em ácido fosfórico. A primeira seria a de que o processo de dissolução em ácido fosfórico seja lateralmente homogêneo, enquanto que a segunda possibilidade é a de que o filme seja pouco solúvel neste eletrólito, o que pode ser evidenciado pelos altos potenciais alcançados durante a ruptura. Já a formação das fraturas pode ter sido originada em função das transformações de fase da zircônia. Considerando a microestrutura dos óxidos formados, o material dopado com nióbio apresentou maiores índices de estabilização da zircônia nas formas tetragonal e/ou cúbica. No entanto, os resultados revelaram que o aumento da concentração do dopante não elevou a quantidade de fase estabilizada, mostrando que uma pequena quantidade do dopante é suficiente para estabilizar parcialmente a zircônia em baixas temperaturas. Já o percentual de fase estabilizada no material dopado com cálcio foi baixo nas condições de preparação utilizadas, sendo estes filmes constituídos predominantemente pela fase monoclinica. Esses resultados podem ser atribuídos ao tamanho dos íons dopantes, visto que o nióbio tem raio iônico próximo ao do zircônio, podendo penetrar mais facilmente na rede cristalina do óxido e estabilizá-lo, enquanto que o cálcio tem um raio iônico maior, o que pode dificultar a sua entrada e permanência dentro do matriz do óxido. Essa baixa quantidade de fase estabilizada e a ausência de cálcio nas amostras conforme foi verificado pela microanálise por EDX sugerem que os filmes produzidos em ácido fosfórico podem não ter sido dopados, no entanto, não se pode afirmar com certeza se o pequeno percentual de fase de estabilizada nestes filmes foram formados pela diminuição do tamanho de cristalito ou pela dopagem com os íons cálcio.

3.2 – A emissão de *sparks* durante a ruptura eletrolítica do ZrO_2

O fenômeno de ruptura eletrolítica observado durante o crescimento galvanostático de ZrO_2 é caracterizado pela redução da taxa de anodização, oscilações de potencial e pela emissão de descargas elétricas luminescentes na superfície do eletrodo. Essas descargas elétricas recebem o nome de *sparks* devido às condições em que ocorrem e às suas características de intensidade, duração, tamanho e frequência [3,36].

Em óxidos anódicos, o crescimento do óxido inicia-se por um mecanismo de migração iônica. Porém, na medida em que a anodização se desenvolve, o transporte eletrônico vai se tornando importante. Assim, após o filme de óxido atingir um valor crítico de espessura ocorre a ruptura eletrolítica do óxido. Como descrito na Seção 3.1, durante a ruptura os processos de dissolução são intensificados pela incorporação de espécies aniônicas do eletrólito, provocando o rompimento do filme nas regiões de menor espessura, onde a resistividade é menor [46]. Associadas a este fenômeno, são observadas oscilações de potencial. A queda do potencial ocorre devido ao rompimento do filme, enquanto que a elevação do potencial é provocada pela sua reconstrução. E quanto mais espesso é o filme, maior é a queda de potencial, ou seja, a amplitude de oscilação é maior. Segundo alguns autores [46], o *spark* é uma resposta a um fenômeno de tunelamento que pode abrir um canal no filme. Este canal oferece um caminho menos resistivo para a passagem de corrente, por isso é um caminho preferencial para a dissolução do filme. De acordo com Sikora *et al.* [46], o diâmetro deste canal é da ordem de nanômetros, no entanto outros autores estimam que o diâmetro do canal varia de 1 a 5 μm [3].

Na Figura 3.17 é ilustrado como ocorre a formação do *spark* durante o crescimento do ZrO_2 em condições de ruptura eletrolítica. Este processo ocorre da seguinte forma: (i) antes do início da anodização, a superfície do metal é coberta por uma fina camada de óxido de poucos nanômetros, que se forma espontaneamente em contato com o ar. (ii) Quando a corrente é aplicada, a camada de óxido nativa começa a crescer e uma nova camada de filme de óxido se forma pelo mecanismo de transporte iônico. Esta camada de óxido mais compacta é chamada de camada barreira. (iii) Após a ruptura eletrolítica do ZrO_2 , uma estrutura porosa é formada sobre o filme barreira, resultado da formação das descargas elétricas e do processo de dissolução localizado. O *spark* abre um canal no filme nas regiões de menor espessura, que se torna o caminho preferencial para a dissolução, e conseqüentemente, a formação do poro.

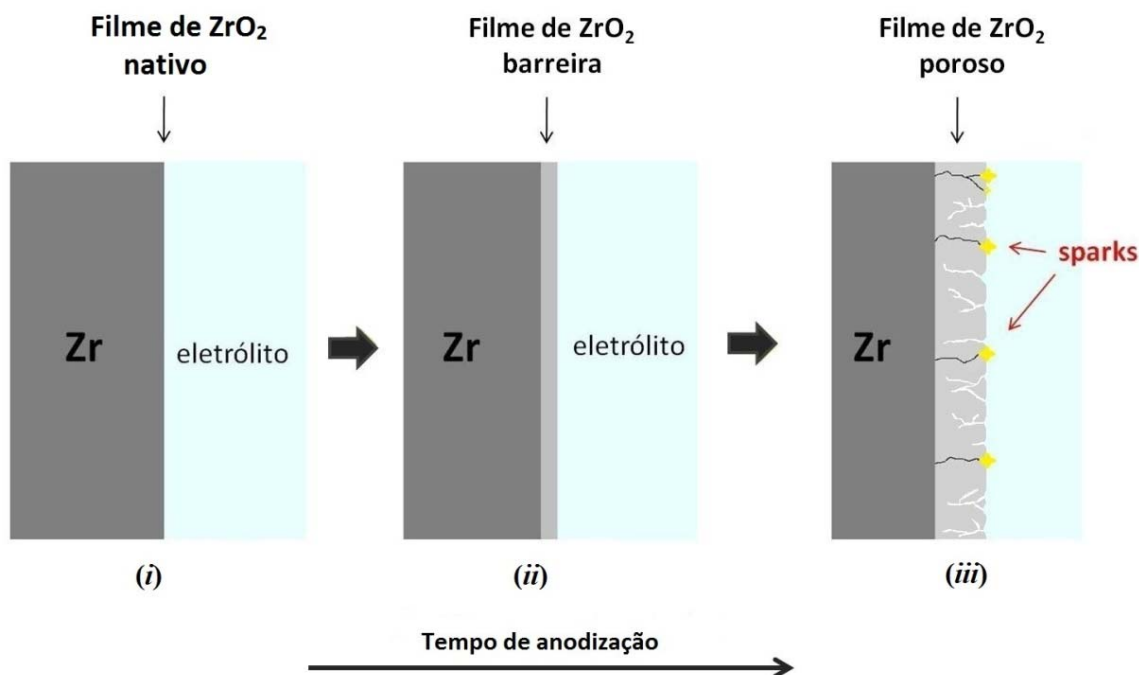


FIGURA 3.17 – Representação esquemática da formação dos *sparks* durante o crescimento galvanostático do ZrO_2 em condições de ruptura eletrolítica.

Para estudar mais detalhadamente este fenômeno, a superfície do eletrodo foi filmada durante as anodizações utilizando uma câmera de alta velocidade de aquisição de imagens. Os experimentos foram feitos em ácido fosfórico e ácido oxálico aplicando-se densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2} . O uso dessa câmera no modo HS (*high speed*) possibilitou a visualização desses eventos a uma taxa de 600 quadros por segundo, permitindo o cálculo da duração média dos *sparks* com uma resolução de 1,67 ms. Como há uma perda de resolução de imagem da câmera no modo HS, os experimentos também foram filmados em alta definição utilizando o modo HD (*high definition*), visando uma estimativa com maior precisão do tamanho e do número médio de *sparks* durante o experimento. Por ser um trabalho inédito na literatura, optou-se primeiro por fazer um mapeamento do sistema e por isso não foram utilizados dopantes. A partir da análise das imagens extraídas dos vídeos foi possível observar como essas descargas elétricas vão se modificando ao longo do processo. As condições experimentais utilizadas nesse estudo são descritas na Tabela 3.14.

TABELA 3.14 – Condições experimentais utilizadas na caracterização dos *sparks*.

Variáveis	Valores	
	Densidade de corrente	10 mA cm^{-2}
Tipo de eletrólito	$H_3PO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	$H_2C_2O_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$
Temperatura	$5 \text{ }^\circ\text{C}$	$5 \text{ }^\circ\text{C}$

Essas variáveis foram combinadas gerando um total de quatro experimentos. A temperatura do eletrólito em todos os ensaios foi mantida fixa em 5 °C. Essas condições foram escolhidas baseadas nos estudos de dopagem anódica que demonstraram que o fenômeno de ruptura eletrolítica se intensifica em eletrólitos mais concentrados e baixas temperaturas. Nestas condições, os *sparks* apresentam maior intensidade luminosa, facilitando a captura pela câmera no modo HS. O tempo de duração dos experimentos foi de 1.800 s, que foi determinado pela capacidade da câmera no modo de alta velocidade. Na Figura 3.18 são apresentados os quatro cronopotenciogramas obtidos durante a anodização galvanostática do zircônio em ácido fosfórico e ácido oxálico nas condições experimentais indicadas na Tabela 3.14.

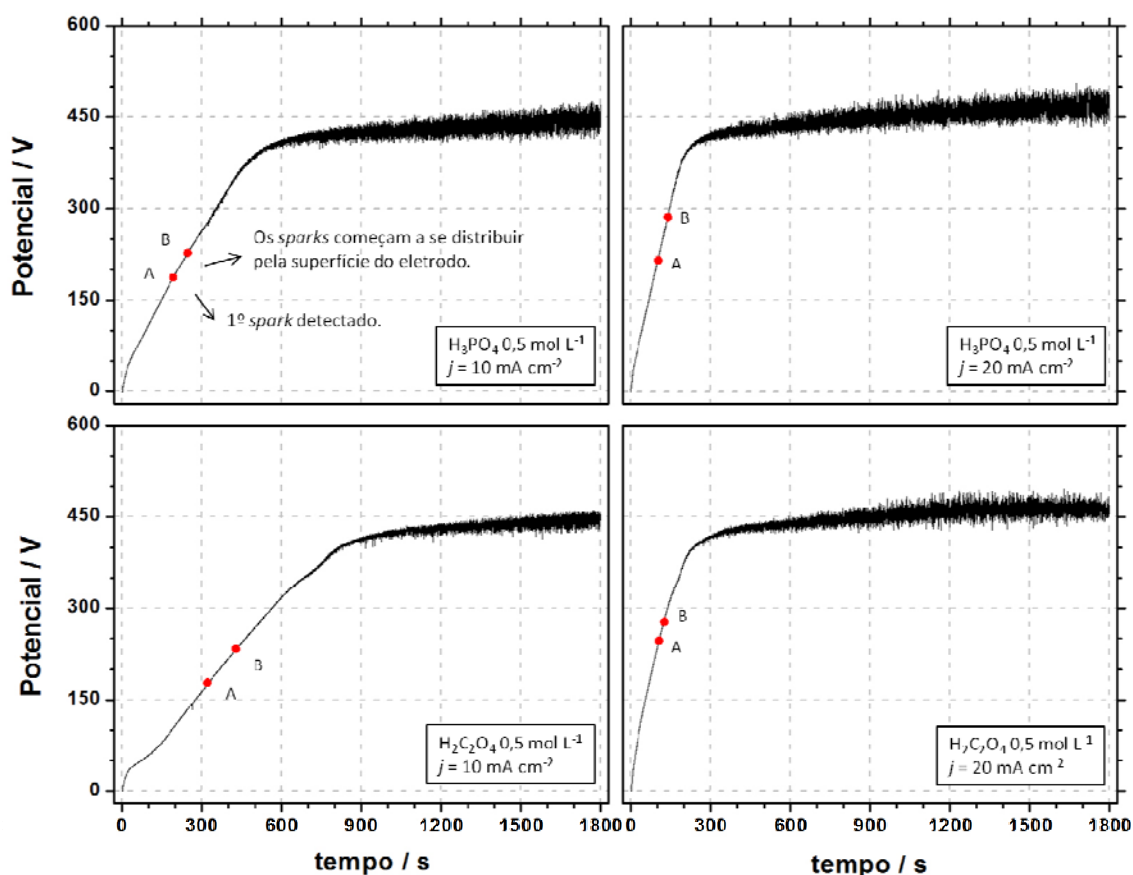


FIGURA 3.18 – Cronopotenciogramas referentes ao estudo de caracterização dos *sparks* através da filmagem da superfície do eletrodo.

Nota-se na Figura 3.18 a presença da região de crescimento do filme barreira e da região de ruptura eletrolítica do ZrO_2 . A transição para a região de estado estacionário não foi observada no intervalo de anodização utilizado (vide Figura 3.1 para comparação). Para

que a reação de crescimento do filme de ZrO_2 atingisse o estado estacionário nestas condições experimentais, as anodizações teriam que ser estendidas por um tempo mais longo (~ 3.600 s).

Os cronopotenciogramas apresentados nesta figura mostram a taxa de formação do filme barreira de ZrO_2 maior nos experimentos realizados a 20 mA cm^{-2} , visto que menos tempo foi necessário para se chegar na região de ruptura. Já nos filmes crescidos à 10 mA cm^{-2} , a velocidade de formação do óxido foi menor nos dois eletrólitos utilizados. Desta forma, os filmes crescidos em maior densidade de corrente, atingiram a região de ruptura antes dos demais filmes. A mudança no coeficiente angular dos experimentos efetuados à 20 mA cm^{-2} ocorreu antes dos 300 segundos de anodização, diferentemente dos ensaios realizados à 10 mA cm^{-2} . Este resultado é similar ao comportamento observado nos filmes de ZrO_2 dopados (Seção 3.1), quanto mais alta a densidade de corrente aplicada, mais rápido é o crescimento do óxido e maior o potencial, já que a carga que passa por unidade de tempo também é maior. Na região de ruptura eletrolítica dos filmes, foi verificado o aumento gradativo da amplitude das oscilações de potencial, o que indica o aumento na espessura do filme durante o processo.

Os resultados das imagens extraídas dos vídeos revelaram que os primeiros *sparks* surgem na superfície do eletrodo na região de pré-ruptura, antes da mudança no coeficiente angular da curva de anodização. Na Figura 3.18, os pontos onde os primeiros *sparks* foram registrados em cada experimento estão indicados por (A). Esses pontos aparecem no intervalo de potencial de 175 a 245 V, dependendo da condição experimental, ainda na região de formação do filme barreira. Entretanto, após a detecção do primeiro *spark*, o surgimento de outras descargas ocorre de forma esporádica. Somente nos pontos indicados por (B), no intervalo de potencial de 227 a 298 V, *sparks* de fraca intensidade luminosa começam a surgir em maior quantidade, de forma simultânea e se distribuindo por toda a superfície do eletrodo. Para ilustrar este comportamento no início do processo e mostrar como essas descargas elétricas mudam ao longo do experimento, na Figura 3.19 são mostradas as imagens de alta definição extraídas em alguns pontos da anodização realizada em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

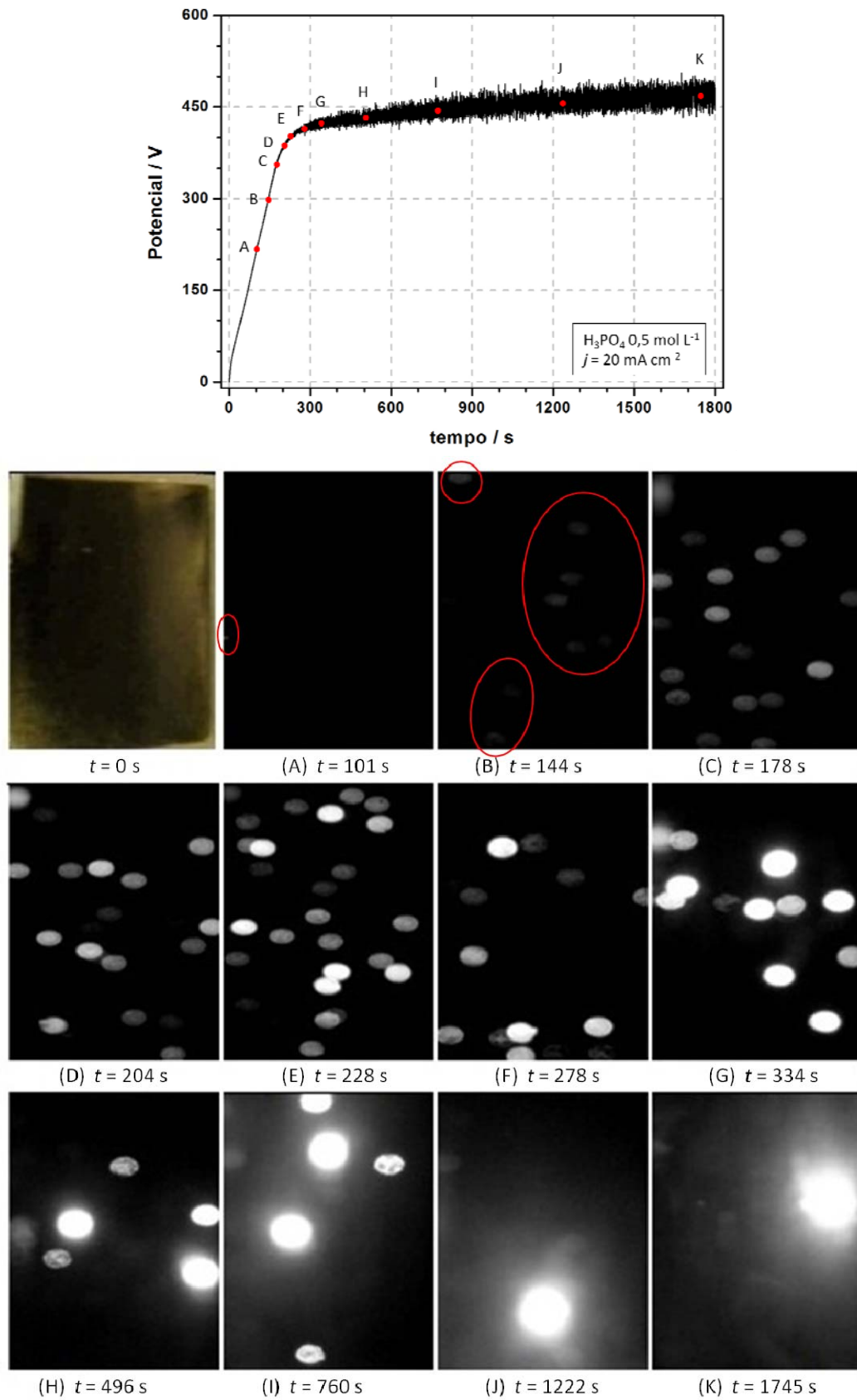


FIGURA 3.19 – Cronopotenciograma mostrando crescimento do ZrO_2 em H_3PO_4 0,5 mol L⁻¹, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e as imagens dos *sparks* sobre a superfície do eletrodo durante o experimento.

As imagens da superfície do eletrodo na Figura 3.19, mostram como a quantidade, tamanho e intensidade das descargas elétricas vão se modificando ao longo do processo. Neste experimento, o primeiro *spark* é registrado pela câmera em $t = 101$ s. Ele surge na borda do eletrodo no potencial de 215 V e apresenta uma pequena área, além de uma intensidade luminosa muito baixa. A partir do aparecimento desse *spark*, um ou outro pode se visto ocorrendo de forma esporádica sobre a superfície do eletrodo. Somente aos 144 segundos, no potencial de 298 V, foi observada a presença simultânea de vários *sparks*, de fraca intensidade e curta duração (2 – 4 ms) ocorrendo simultaneamente. Aos poucos eles vão se distribuindo por toda a superfície do eletrodo. Na medida em que anodização avança para a região de ruptura eletrolítica, a intensidade, a quantidade e o tamanho dessas descargas aumentam, como se observa nas imagens obtidas em $t = 178$ s e 204 s. Aos 228 segundos, no potencial de 402 V, ocorre uma mudança abrupta no coeficiente angular da curva de anodização, indicando a queda significativa na velocidade de crescimento do filme de ZrO_2 . A partir desse ponto observa-se um aumento gradativo na amplitude de oscilação de potencial devido à intensificação dos processos de dissolução. Nas imagens obtidas em $t = 278$ s e $t = 334$ s, verifica-se que a quantidade de *sparks* ainda é grande, mas vai diminuindo conforme a reação se desenvolve. Note que a intensidade dos *sparks* e o tamanho vão aumentando conforme a amplitude das oscilações cresce. A partir de 496 segundos, os microarcos elétricos – maiores, mais intensos e duradouros (> 1 s) – começam a aparecer concomitantemente com os *sparks*. No entanto, na medida em que a anodização prossegue, os *sparks* vão reduzindo em quantidade e frequência e os microarcos elétricos passam a ter um efeito mais duradouro e destrutivo sobre o filme [109], como se observa nas imagens em 760, 1222 e 1745 segundos. Como a camada de óxido se torna mais espessa, mais energia é necessária para a corrente atravessar o filme [39,89].

Um comportamento similar foi observado nas demais amostras: o aumento do tamanho e intensidade com o tempo de reação, a diminuição gradativa na quantidade e frequência dos *sparks* logo após a significativa redução da taxa de anodização e a transição do regime de *sparks* para o regime de microarcos elétricos (*arcing regime*) [109] conforme a anodização avança para o estado estacionário.

No estudo da anodização galvanostática do alumínio em solução alcalina, Moon *et al.* [39] verificaram que o tamanho das microdescargas elétricas aumenta continuamente enquanto que a densidade das microdescargas diminuem com o tempo de anodização. De acordo com os autores, as microdescargas são geradas no processo de ruptura dielétrica através de sítios mais vulneráveis na camada de óxido. Com o espessamento do

filme, o número de sítios deste tipo reduz e por isso a densidade de microdescargas tendem a diminuir com o tempo. Já o crescente aumento do tamanho das microdescargas é atribuído ao reduzido número de sítios de descargas elétricas com alta densidade de corrente local. Além disso, segundo os autores, o aumento da espessura durante a anodização pode contribuir ao aumento do tamanho das microdescargas devido à alta resistência do filme.

Por outro lado, Yerokhin *et al.* [3], propõem que o surgimento dos microarcos elétricos está associado com fato do mecanismo de ionização por impacto ser mantido pelo processo de ionização térmica na medida em que a anodização se desenvolve. No entanto, como esse processo de ionização térmica é parcialmente bloqueado pelas cargas negativas na interface óxido/solução ocorre uma redução na frequência dos *sparks*. Assim, pouco a pouco, os *sparks* vão cedendo lugar aos microarcos elétricos, de maior duração e tamanho, mas que ocorrem com menor frequência.

Para estudar como o tamanho e a duração dessas microdescargas elétricas variam durante a anodização e como a densidade de corrente e o tipo de eletrólito influenciam o processo, as imagens extraídas dos vídeos produzidos nos quatro experimentos propostos foram submetidas a um tratamento de imagens para o cálculo desses parâmetros. Nessa etapa do trabalho o principal desafio foi desenvolver uma metodologia adequada para o tratamento dessas imagens, visto que experimento de 1.800 segundos filmado a 600 quadros por segundo (modo HS) gera cerca de 1.080.000 quadros de 432 x 192 pixels, o que exigiu um grande custo computacional para o processamento das imagens e o tratamento estatístico. Mesmo o tratamento dos vídeos produzidos em alta definição (HD), que geraram um número relativamente menor de quadros, cerca de 54.000 imagens, também exigiu esforço computacional devido à maior resolução das imagens, de 1280 x 720 pixels. Neste estudo foram utilizadas quatro condições experimentais e as anodizações foram todas feitas em duplicatas, o que gerou um total de 16 vídeos para a análise, sendo oito vídeos produzidos no modo HS e oito no modo HD.

Inicialmente, os vídeos foram submetidos a uma etapa de pré-processamento, descrita na Seção 2.2.4, que consistiu na extração das imagens dos vídeos, conversão para escala de 8-bits, definição dos limites de luminosidade e binarização. Esta etapa foi essencial para redução do tamanho dos arquivos e, conseqüentemente, do tempo de processamento. No entanto, a execução da rotina de pré-tratamento dos vídeos em HD levou 5 horas em média para ser concluída em um computador com processador Intel Core i7-950 306GHZ 8MB com 24 Gb de memória RAM. Já para os vídeos produzidos em alta velocidade de aquisição de imagens (modo HS), cerca de 9 horas foram necessárias para a execução dessa rotina.

Concluído o pré-tratamento, foi feita a análise das imagens, que foram agrupadas em 11 conjuntos, cada um representando uma região da curva de anodização de 167 segundos. Para o cálculo do número médio de *sparks* por imagem e tamanho, as cerca de 54.000 imagens obtidas em um arquivo de vídeo HD foram agrupadas em conjuntos de 5.000 quadros. Essa quantidade foi determinada pela capacidade de processamento em batelada do *software* de tratamento de imagens ImageJ®, que tem um limite de 4 Gb. Já para o cálculo do tempo de duração médio dos *sparks*, que foram feitos a partir dos vídeos em HS, o total de 1.080.000 quadros gerados foram divididos em grupos de 100.000 imagens, também equivalentes a um intervalo de 167 segundos. O cálculo de tamanho dos *sparks* em um conjunto de 5.000 imagens levou 5 minutos para ser concluído, enquanto que o cálculo do número de *sparks* por quadro foram necessários cerca de 15 minutos. Já o processamento de 100.000 imagens utilizando a técnica de *Unfolding* [85], descrita na Seção 2.2.4, que foi executada para estimar o tempo de duração médio dos *sparks*, levou cerca de 7 horas para ser finalizado.

Na Figura 3.20 são apresentados os cronopotenciogramas referentes às anodizações feitas em solução de ácido fosfórico e os valores médios para a densidade de *sparks*, área média e tempo de duração das microdescargas elétricas, em cada um dos intervalos de imagens analisados. O erro foi calculado considerando o desvio padrão da média obtida nos experimentos e nas suas duplicatas. Nos gráficos, as regiões enumeradas de 1 a 11 correspondem ao intervalo de imagens analisadas em cada vídeo, sendo que cada região mostrada nos gráficos de densidade e área média de *sparks* equivale a um conjunto de 5.000 quadros extraídos dos vídeos HD, enquanto que cada região mostrada no gráfico do tempo de duração dos *sparks* corresponde a um conjunto de 100.000 imagens extraídas dos vídeos HS. Desta forma, os valores de densidade e de área média apresentados em cada região correspondem à média global dos valores calculados em cada uma das 5.000 imagens. Já os valores médios do tempo de duração de uma região de 100.000 quadros equivalem à média global dos resultados obtidos em cada subconjunto de 10.000 quadros.

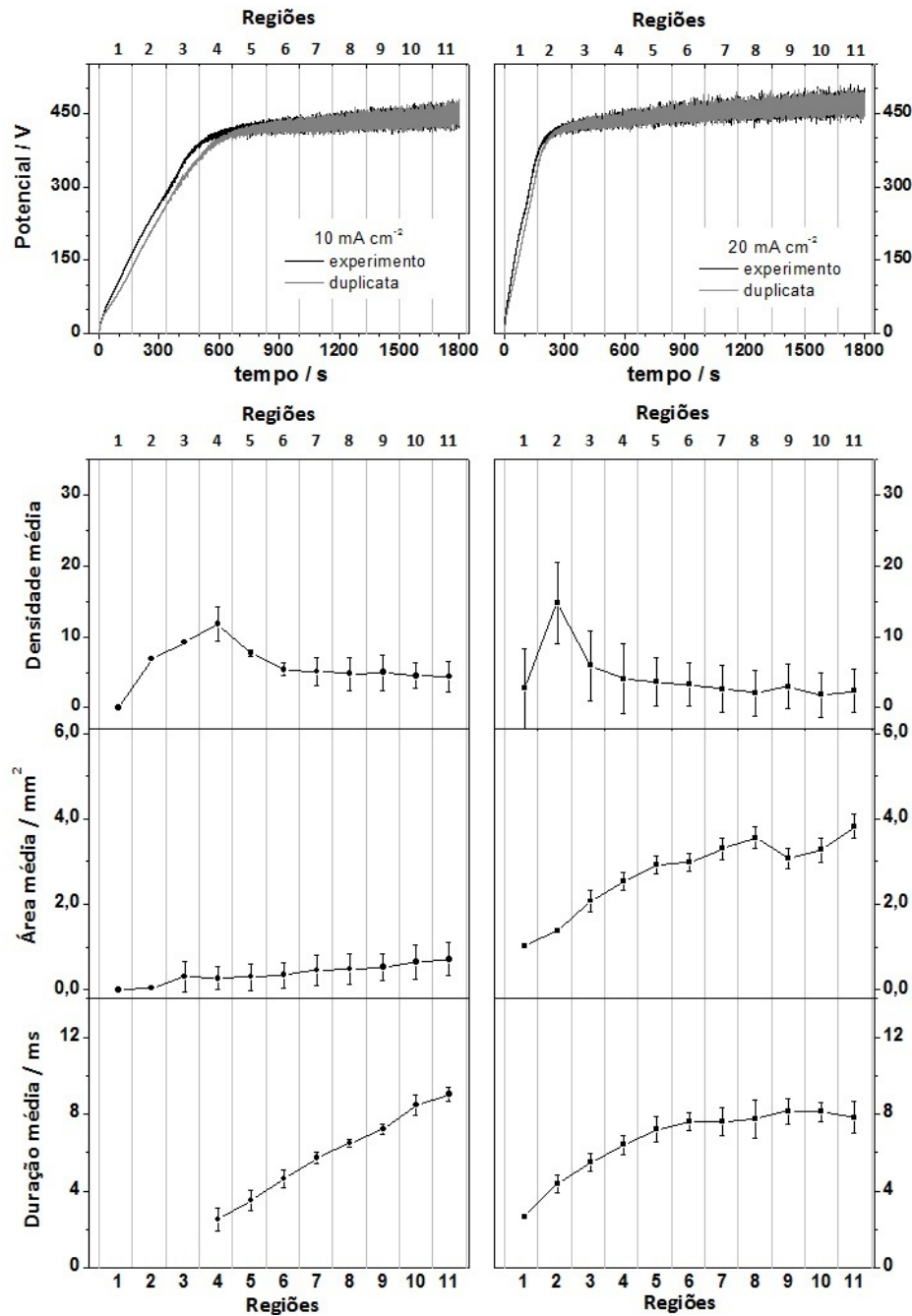


FIGURA 3.20 – Cronopotenciogramas obtidos durante a anodização galvanostática do zircônio em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e os valores médios obtidos em cada região de análise das imagens para a densidade, área e tempo de duração das microdescargas elétricas.

Os resultados apresentados na Figura 3.20 demonstram uma boa reprodutibilidade dos cronopotenciogramas, com um pequeno desvio na região de formação do filme de óxido barreira. Analisando os parâmetros espaciais, observa-se que a densidade de *sparks*, isto é, o número médio de *sparks* contados a cada 33,3 ms, aumenta rapidamente nas regiões onde se inicia a ruptura eletrolítica do ZrO_2 , decrescendo logo em seguida. Já no tamanho dos *sparks*, observa-se um aumento gradativo da área média com o tempo de

anodização. Entretanto, estes valores são maiores nos experimentos realizados em maior densidade de corrente (20 mA cm^{-2}). Na anodização realizada à 10 mA cm^{-2} , o valor máximo de densidade encontrado logo no início da região de ruptura, foi de $11,8 \pm 2,5 \text{ sparks}$ por quadro, enquanto que no experimento feito à 20 mA cm^{-2} , o valor máximo foi de $14,8 \pm 5,7 \text{ sparks}$ por quadro. Em relação à área, os valores médios variaram de $0,01$ a $0,7 \pm 0,4 \text{ mm}^2$ nos experimentos feitos à 10 mA cm^{-2} e $1,0$ a $3,8 \pm 0,4 \text{ mm}^2$ nas anodizações realizadas em maior densidade de corrente. Em relação ao tempo de duração das microdescargas elétricas, também foi verificado um aumento gradual ao longo da anodização, porém os valores obtidos de uma condição experimental para a outra não diferiram significativamente. Nas anodizações realizadas em menor densidade de corrente, o tempo de duração médio dos *sparks* variou de $2,5 \pm 0,5$ a $9,0 \pm 0,4 \text{ ms}$, enquanto que nos experimentos efetuados à 20 mA cm^{-2} , os valores variaram de $2,7$ a $7,8 \pm 0,8 \text{ ms}$.

De acordo com alguns autores [39], o aumento da espessura durante a anodização pode contribuir para o aumento do tamanho das microdescargas devido à alta resistência do filme. Como uma maior densidade de corrente favorece a reação de formação do ZrO_2 , o filme é mais espesso e por isso os *sparks* observados no experimento feito à 20 mA cm^{-2} apresentam maior área. Por esta mesma razão, observa-se um aumento no tempo de duração das microdescargas elétricas durante a anodização conforme aumenta a espessura do filme de óxido. Já o número de *sparks* tende a diminuir com o tempo devido à transição para o regime de microarcos elétricos [109]. Vale ressaltar que no intervalo de anodização utilizado não foi observado o regime de microarcos elétricos, apenas observou-se a transição para este regime, visto que tanto *sparks* quanto os microarcos elétricos foram registrados pela câmera de vídeo simultaneamente. Durante a anodização galvanostática do zircônio, o regime de microarcos elétricos é normalmente visualizado no estado estacionário.

É importante salientar também que a câmera Casio Exilim F1 utilizada neste trabalho apresenta uma limitação no modo de alta velocidade (HS). Para compensar o ganho na resolução temporal há uma perda de resolução de imagem, de forma que *sparks* com intensidade muito fraca não foram identificados pela câmera no modo HS. No entanto, isso não comprometeu o cálculo do tempo de duração médio, pois os *sparks* que foram registrados podem ser considerados como dados representativos da população total de *sparks* no intervalo analisado, isto é, no subconjunto de 10.000 quadros. Como dito anteriormente, o tempo de duração médio por região mostrado na Figura 3.20, equivale ao valor médio global calculado nos dez subconjuntos de 10.000 imagens, que equivalem a um intervalo de 16,7 segundos de reação. Esta aproximação pode ser feita, pois a análise dos vídeos em alta definição de

imagem (HD) mostrou que o tamanho e a duração das microdescargas não variam significativamente em um intervalo de tempo curto como 16,7 s. Mudanças significativas no padrão das imagens podem ser observadas em intervalos de tempo maiores como 166,7 s, que é o intervalo de tempo de um conjunto de 100.000 imagens que formam as regiões enumeradas de 1 a 11 nos gráficos.

Por outro lado, houve uma perda de informação significativa nos estágios iniciais das anodizações feitas em menor densidade de corrente. Como a câmera no modo HS não registrou os primeiros *sparks* de fraca intensidade luminosa que aparecem sobre a superfície do eletrodo na região de pré-ruptura do ZrO_2 , não consta nos gráficos das Figuras 3.20 e 3.21, os dados de duração dos *sparks* nas primeiras regiões dos experimentos realizados à 10 mA cm^{-2} . Já nos ensaios realizados em maior densidade de corrente, este problema não afetou a significativamente análise dos dados nestas regiões, pois como a carga que passa por unidade de tempo é maior, os potenciais tendem a ser mais altos do que nos experimentos feitos com menor densidade de corrente. A partir da observação visual dos experimentos foi verificado que a intensidade luminosa das descargas elétricas é dependente do potencial, o que significa que quanto maior o potencial, maior a intensidade do *spark*. Se por um lado, esta limitação de intensidade da câmera no modo HS dificultou a análise do tempo de duração dos *sparks* nos estágios iniciais das anodizações realizadas à 10 mA cm^{-2} , por outro lado acabou comprovando este efeito entre a intensidade luminosa do *spark* e o potencial.

Diferentemente do cálculo da densidade e do tamanho médio dos *sparks* que pode ser feito diretamente a partir da análise individual das imagens, o cálculo do tempo de duração foi feito através da análise conjunta de uma sequência de quadros, como foi descrito na Seção 2.2.4. Para isso, uma metodologia utilizando análise multivariada de dados foi desenvolvida baseada na técnica de *Unfolding* [85]. Considerando que uma sequência de \mathbf{K} imagens de dimensões $\mathbf{M} \times \mathbf{N}$ pode ser representada na forma de um arranjo tridimensional $\mathbf{M} \times \mathbf{N} \times \mathbf{K}$, o rearranjo na forma bidimensional pode ser feito escrevendo uma variável como combinação de outras duas, como por exemplo, $\mathbf{M} * \mathbf{N} \times \mathbf{K}$, onde uma das variáveis foi escrita como uma combinação linear das duas variáveis de dimensão \mathbf{M} e \mathbf{N} . Sendo \mathbf{K} , a variável correspondente ao número de quadros, ela pode representar a coordenada “tempo” na reorganização dos dados (vide exemplos nas Figuras 2.5 e 2.6).

O cálculo da duração dos *sparks* utilizando esta metodologia foi feita a partir dos vídeos obtidos em alta velocidade (HS). Os vídeos foram gravados a uma taxa de 600 quadros por segundo, com uma resolução temporal de 1,67 ms. Inicialmente, o conjunto de

1.080.000 imagens foram binarizados na etapa de pré-tratamento e divididos em grupos de 100.000 quadros para a análise. A execução desta rotina que foi feita no Matlab® através do comando *Reshape* levou cerca de 7 horas para ser concluída, de forma que, o tratamento de um vídeo inteiro registrando de 1.800 segundos de anodização, exigiu um total de 80 horas de processamento, sem considerar a etapa de pré-tratamento do vídeo. Durante a execução desta rotina, a cada 10.000 quadros, uma imagem rearranjada foi gerada. A utilização desta abordagem permite a visualização do comportamento dos *sparks* no tempo. Na Figura 3.21 são apresentadas as imagens rearranjadas em certos pontos da anodização feita em ácido fosfórico à 20 mA cm^{-2} . Cada imagem corresponde a um intervalo de reação de 16,7 segundos. Lembrando que por causa da resolução da câmera no modo HS, *sparks* com duração inferiores à 1,67 ms e com fraca intensidade luminosa não foram registrados.

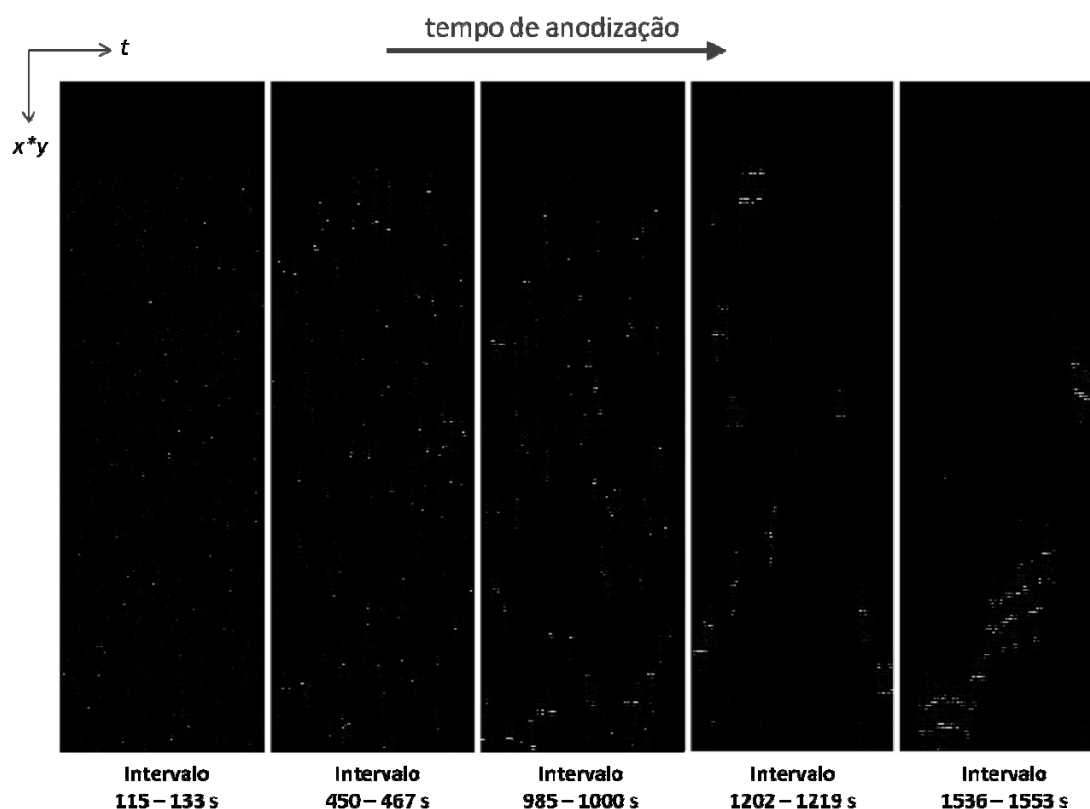


FIGURA 3.21 – Imagens rearranjadas utilizando a técnica de *Unfolding* mostrando a evolução do comportamento dos *sparks* em um intervalo de 10.000 imagens (16,7 ms) durante a anodização do Zr em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$. Dimensão das imagens: 35.532×10.000 pixels.

Nesta figura, um conjunto de 10.000 imagens foram agrupadas em uma imagem bidimensional onde o eixo-x corresponde ao tempo e o eixo-y representa uma combinação das dimensões x e y do eletrodo. Como o eletrodo utilizado neste experimento

têm dimensões 189 x 188 pixels, as imagens rearranjadas mostradas na Figura 3.21 têm dimensões de 35.532 x 10.000 pixels ($188 \times 189 = 35.532$ pixels). Utilizando a ferramenta “*Analyse particles*” do ImageJ® foi possível calcular o tamanho médio das partículas ao longo do eixo- x . Utilizando a conversão 1 pixel = 1,67 ms, que é a resolução temporal da câmera, o tempo de duração médio dos *sparks* em uma imagem foi então determinado.

Analisando o comportamento dos *sparks* nas imagens rearranjas, observa-se uma mudança de padrão de formação das descargas elétricas ao longo do experimento. As imagens da Figura 3.23 mostram que com o decorrer da anodização há uma diminuição gradativa na quantidade de *sparks* e o aumento do tamanho das partículas em x . Em relação ao número de descargas elétricas, estes resultados confirmam o comportamento observado na análise das imagens em alta definição. Analisando o comprimento das partículas em x , verifica-se que na medida em que a anodização se devolve e os filmes se tornam mais espessos, o tempo de duração dos *sparks* aumenta e a transição do regime de *sparks* para o regime de microarcos elétricos é observada.

Os resultados dos experimentos feitos em ácido oxálico também apresentaram uma boa reprodutibilidade dos cronopotenciogramas, como pode ser visto na Figura 3.22. Nesta figura são mostrados os cronopotenciogramas e as duplicatas das anodizações do zircônio realizadas em ácido oxálico à 10 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2} . Juntamente com as curvas de anodização também são mostrados os valores médios obtidos em cada região de análise dos vídeos para a densidade, área e tempo de duração dos *sparks*.

Em relação à densidade de *sparks*, nota-se na Figura 3.22 um rápido aumento desta resposta nos estágios iniciais de ruptura do óxido e uma posterior diminuição no número de descargas elétricas com o tempo de anodização, comportamento similar ao observado nos experimentos feitos em ácido fosfórico, porém com valores maiores. O valor máximo encontrado foi de $24,0 \pm 5,9$ e $41,6 \pm 3,9$ *sparks* por quadro nos experimentos feitos à 10 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2} , respectivamente.

Já em relação ao tamanho e tempo de duração das microdescargas elétricas, o comportamento diferiu dos daqueles obtidos em ácido fosfórico. Analisando o tempo de duração, foi verificado o aumento contínuo da duração dos *sparks* ao longo dos experimentos realizados à 10 mA cm^{-2} , com um decréscimo no valor na região 11. Já nos experimentos feitos à 20 mA cm^{-2} , foi observado um crescimento no tempo de duração dos *sparks* até a região 5. A partir da região 6, o tamanho das descargas elétricas decresce. Quando comparados com os resultados obtidos em ácido fosfórico, os *sparks* apresentam menor duração quando o ácido oxálico é utilizado como eletrólito. Nesta condição, os valores médios

variaram de $1,7 \pm 0,1$ ms a $3,9 \pm 0,6$ ms nas anodizações feitas à 10 mA cm^{-2} e variaram de $1,8 \pm 0,1$ ms a $4,4 \pm 0,1$ ms quando aplicou-se 20 mA cm^{-2} de densidade de corrente.

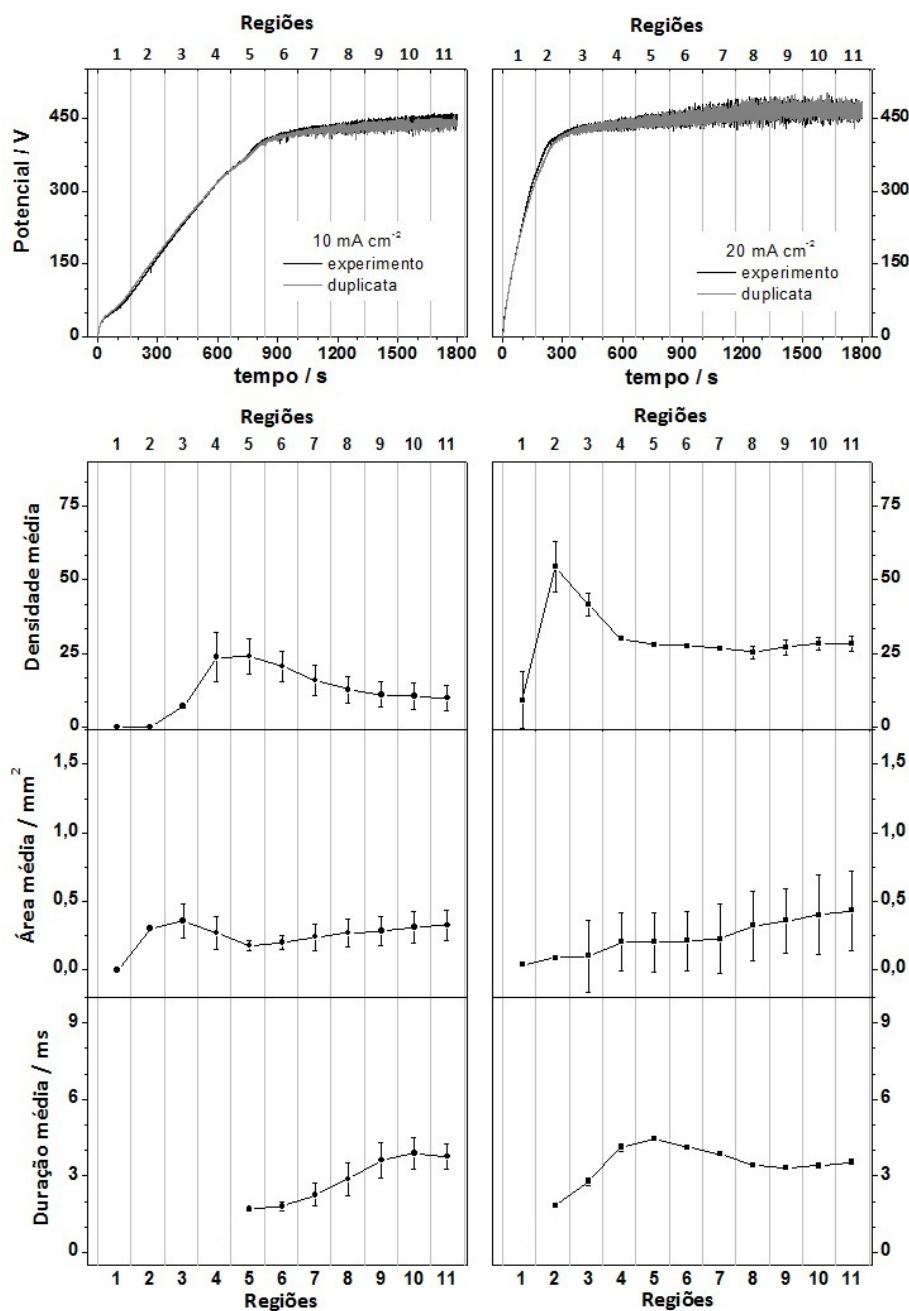


FIGURA 3.22 – Cronopotenciogramas obtidos durante a anodização galvanostática do zircônio em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e os valores médios obtidos em cada região de análise das imagens para a densidade, área e tempo de duração das microdescargas elétricas.

Analisando o tamanho do *spark*, o aumento gradual da área no decorrer do processo foi observado apenas no experimento realizado à 20 mA cm^{-2} , onde os valores variaram de $0,04 \text{ mm}^2$ a $0,43 \pm 0,29 \text{ mm}^2$. Quando utilizou-se 10 mA cm^{-2} , foi verificado o surgimento de *sparks* de grande área porém fraca intensidade ainda na região de pré-ruptura.

No entanto, no início do processo de ruptura eletrolítica, a área média dessas descargas elétricas diminuiu, como pode ser visto na região 5 (Figura 3.22). A partir deste ponto, o tamanho médio dos *sparks* volta a crescer novamente até o final do experimento. Nesta condição, a área média variou de $0,18 \pm 0,03 \text{ mm}^2$ a $0,36 \pm 0,13 \text{ mm}^2$. Este comportamento diferente, isto é, o aumento inicial da área seguido por um decréscimo e depois novamente por um crescimento, ocorreu em virtude de um fato curioso. Os vídeos referentes aos experimentos feitos em ácido oxálico à 10 mA cm^{-2} revelou uma mudança no formato das *sparks*, que levou à diminuição no tamanho no início da região de ruptura do óxido, como é mostrado na Figura 3.23. Vale ressaltar que este comportamento não foi atípico, visto que foi também observado no experimento feito em duplicata.

As imagens mostradas na Figura 3.23 ilustram o comportamento das descargas elétricas durante a anodização do zircônio em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 10 mA cm^{-2} . Nas imagens pertencentes ao intervalo de tempo de 323 a 505 segundos são mostrados o início do fenômeno na região de formação do filme barreira. Após o surgimento do primeiro *spark* em $t = 323 \text{ s}$, outras descargas de fraca intensidade e de maior tamanho são observadas nas regiões de 2 a 4. Os valores de área médio calculados foram $0,30 \text{ mm}^2$, $0,36 \pm 0,12 \text{ mm}^2$ e $0,27 \pm 0,12 \text{ mm}^2$ para as regiões 2, 3 e 4, respectivamente. Já nas imagens obtidas em 585 e 645 segundos, foi verificado o aumento da intensidade luminosa e uma alteração no formato das descargas elétricas, que mudaram de ovais para discos. Isto resultou na redução do valor da área média dos *sparks* nas regiões 4 e 5, como pode ser visto nas imagens em $t = 704 \text{ s}$ e $t = 806 \text{ s}$. Na região 5, a área média dos *sparks* foi de $0,18 \pm 0,03 \text{ mm}^2$, o menor valor encontrado. Conforme a anodização se desenvolve, amplitude das oscilações de potencial cresce e novamente um aumento gradativo no tamanho médio dos *sparks* pode ser observado, como é ilustrado nas imagens obtidas em 891, 977 e 1148 segundos. Nessas imagens verifica-se a presença simultânea de *sparks* ovais e em formato de disco. Os *sparks* de formato oval apresentam características de microarcs, pois são mais intensos, maiores e mais duradouros, ocorrendo em menor quantidade em relação àqueles no formato de disco. No entanto, apesar de terem maior área, o valor médio da área ainda é pequeno devido à presença de uma grande quantidade de *sparks* em disco. Na medida em que a reação avança, a quantidade de *sparks* em disco vai diminuindo gradativamente e os microarcs elétricos vão aumentando em tamanho e duração, como é mostrado na imagem em 1444 s e 1773 s. Nas regiões de 6 a 11 observa-se um aumento gradativo da área média $0,20 \pm 0,05 \text{ mm}^2$ a $0,33 \pm 0,11 \text{ mm}^2$, devido à diminuição dos *sparks* com o tempo e a formação dos microarcs elétricos.

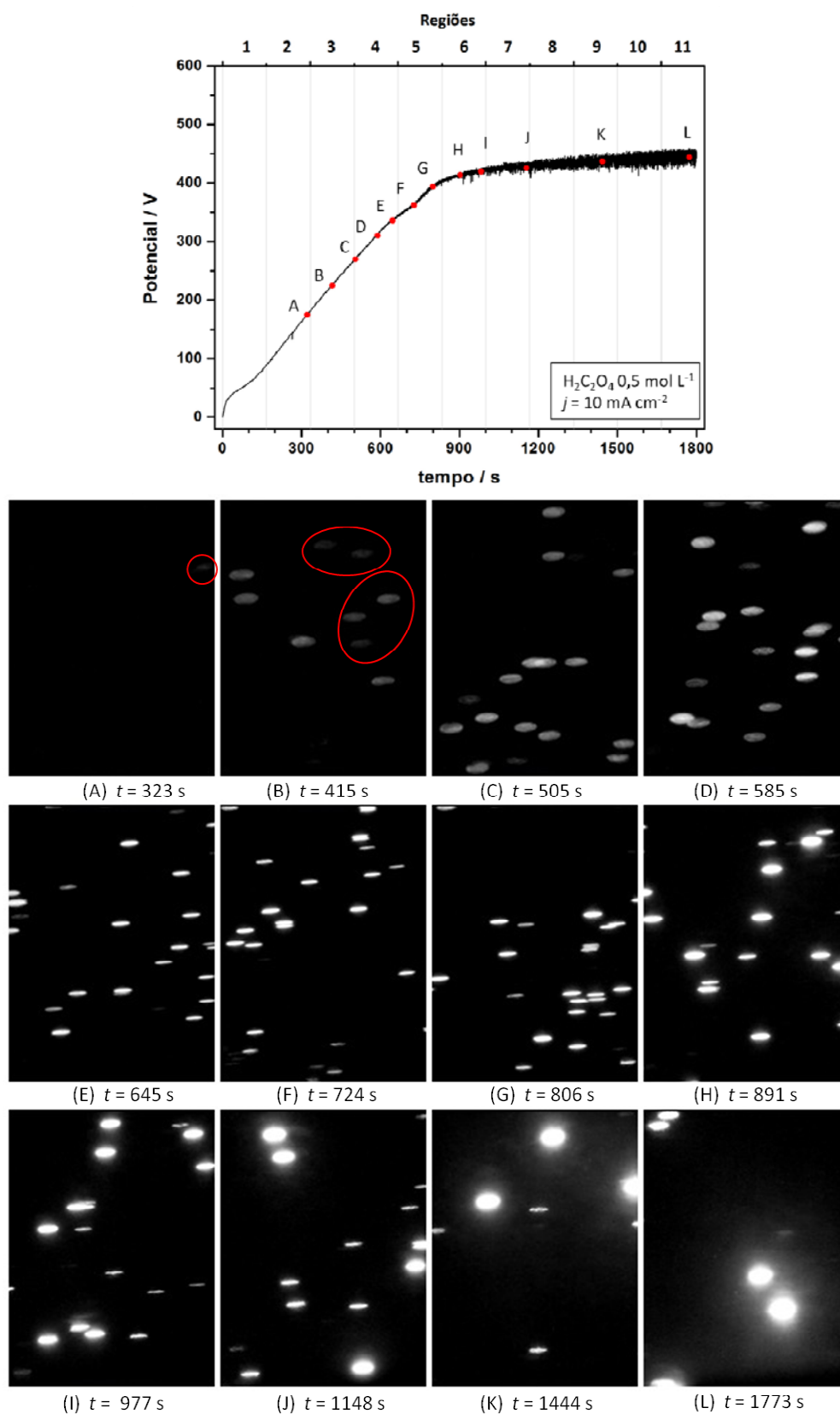


FIGURA 3.23 – Cronopotenciograma mostrando crescimento do ZrO₂ em H₂C₂O₄ 0,5 mol L⁻¹, $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e as imagens dos *sparks* sobre a superfície do eletrodo durante o experimento.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.20 e 3.22 demonstram uma boa reprodutibilidade dos experimentos. No entanto, dependendo da resposta investigada, os erros ou desvios observados nos valores médios podem ser significativos. Isso é resultado do comportamento oscilatório das respostas obtidas. Assim como na região de ruptura são observadas oscilações de potencial, a densidade e o tamanho dos *sparks* também apresentaram um comportamento oscilatório, como pode ser visualizado na Figura 3.24. Nesta figura é apresentado o cronopotenciograma referente à anodização feita em ácido fosfórico à 10 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2} e as correspondentes variações no número médio de *sparks* e na área média dos mesmos, como uma resolução de 33,3 ms. Também são mostrados como o tempo de duração médio varia durante o experimento em intervalos de 16,7 s, isto é, durante a análise de 10.000 quadros.

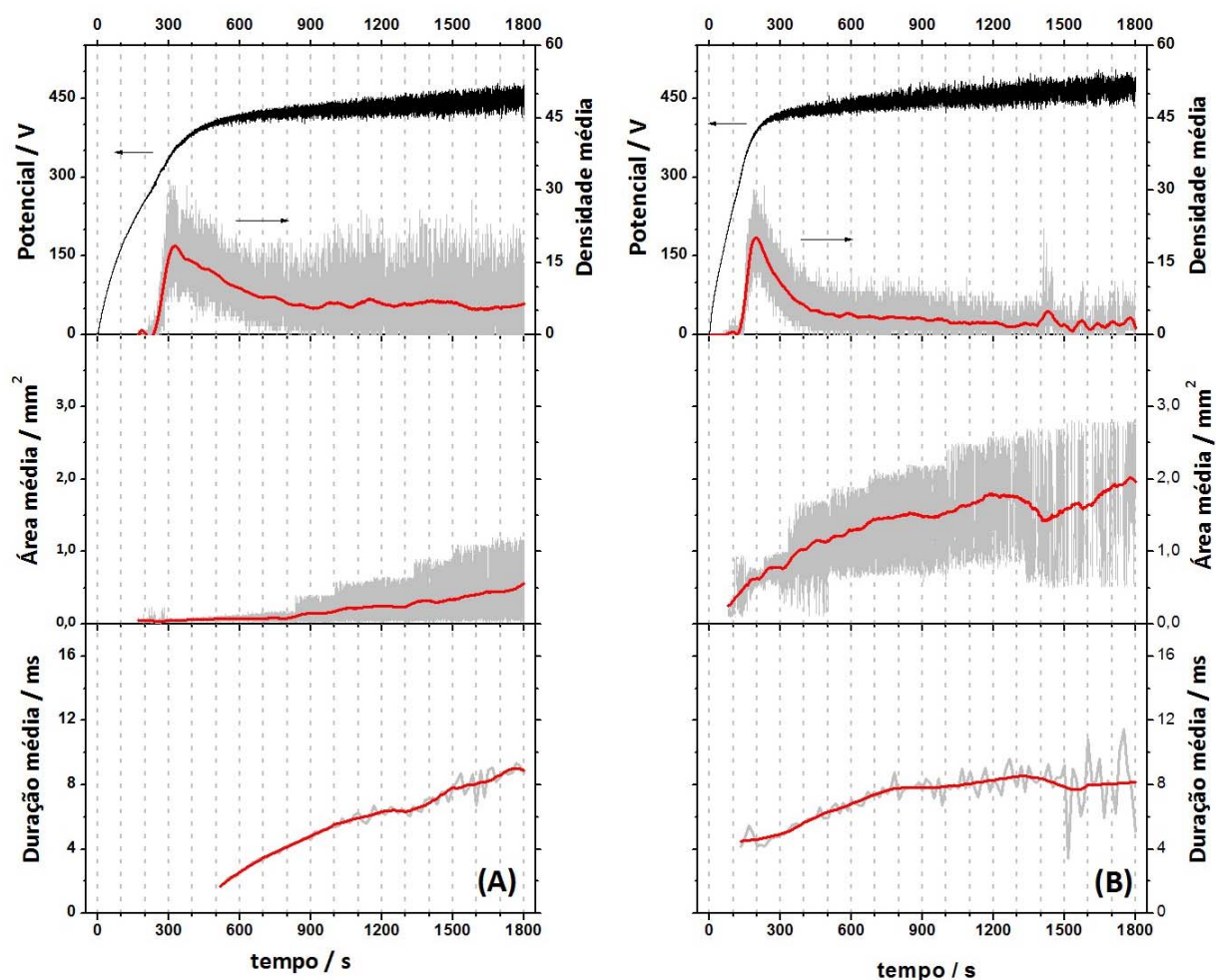


FIGURA 3.24 – Curvas de anodização do zircônio em H_3PO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas à (A) 10 mA cm^{-2} e (B) 20 mA cm^{-2} e a variação de densidade, área e duração média dos *sparks* ao longo dos experimentos.

Como pode ser visto na Figura 3.24, as respostas analisadas apresentam um comportamento oscilatório. A linha vermelha mostra a tendência dos sistemas e revela como esses parâmetros variam no tempo. Nota-se nos dois gráficos superiores um rápido aumento na densidade de *sparks* na região de pré-ruptura, mas que logo decai quando o sistema atinge a região de ruptura eletrolítica. Note também que o valor máximo desta curva coincide com a mudança do coeficiente angular na curva de anodização, o que sugere que o decréscimo na quantidade de *sparks* pode estar relacionado com a redução da taxa de anodização. Comparando os dois experimentos, verifica-se que a amplitude de oscilação da densidade de *sparks* é maior no experimento realizado à 10 mA cm^{-2} .

Em relação ao tamanho das descargas elétricas, observa-se que a amplitude de oscilação do valor de área média aumenta com o tempo de anodização e tem amplitude maior no experimento feito à 20 mA cm^{-2} . Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a área média dos *sparks*. Observa-se também na anodização feita à 20 mA cm^{-2} , uma diminuição na frequência de oscilação após 900 s, que pode estar associado à queda no número de *sparks*. Já o tempo de duração médio dos *sparks* cresce gradativamente no experimento feito à 10 mA cm^{-2} , enquanto que na anodização feita à 20 mA cm^{-2} , após um período de crescimento, as oscilações se estabilizam em torno de um valor médio, aproximadamente 8 ms, após os 700 segundos de reação.

Na Figura 3.25 são apresentados as curvas de variação da densidade, área e tempo de duração dos *sparks* em função do tempo para os experimentos feitos em ácido oxálico. O comportamento das curvas apresentadas na Figura 3.25 difere um pouco dos experimentos realizados em ácido fosfórico. O aumento no número de descargas elétricas ainda na região de pré-ruptura do ZrO_2 , seguido por uma queda ao entrar na região de ruptura eletrolítica foi observado somente no experimento feito à 20 mA cm^{-2} . Na anodização feita em menor densidade de corrente, que corresponde ao experimento onde foram visualizadas as mudanças nos formatos dos *sparks*, a quantidade de descargas elétricas começa a aumentar na região de pré-ruptura, porém continua crescendo ao entrar na região de ruptura eletrolítica, sofrendo uma queda somente aos 760 s. Analisando o tamanho das descargas elétricas neste experimento também pode ser observado um aumento inicial seguido por uma queda no valor da área média dos *sparks*, associada à mudança no formato das descargas elétricas, como foi visto na Figura 3.23. Em aproximadamente 700 segundos, a área começa a crescer novamente. Comparando as curvas de densidade de *sparks* e área média, observa-se que nesta região, a quantidade de *sparks* pára de crescer, o que sugere uma relação entre a queda na densidade de *sparks* e o aumento de área provocado pelo surgimento dos primeiros

microarcs elétricos. Já no experimento feito à 20 mA cm^{-2} , observa-se aumento contínuo no tamanho dos *sparks*, assim como nas anodizações feitas em ácido fosfórico, porém a área média dos *sparks* é menor em ácido oxálico. O tempo de duração médio dos *sparks* também apresentam menores valores nesta condição, quando comparados com os experimentos feitos em ácido fosfórico. No experimento feito em maior densidade de corrente, foi observado um aumento inicial nesta resposta até 670 segundos, seguido por uma diminuição no valor até 1300 segundos e depois uma estabilização em torno de 3,5 ms.

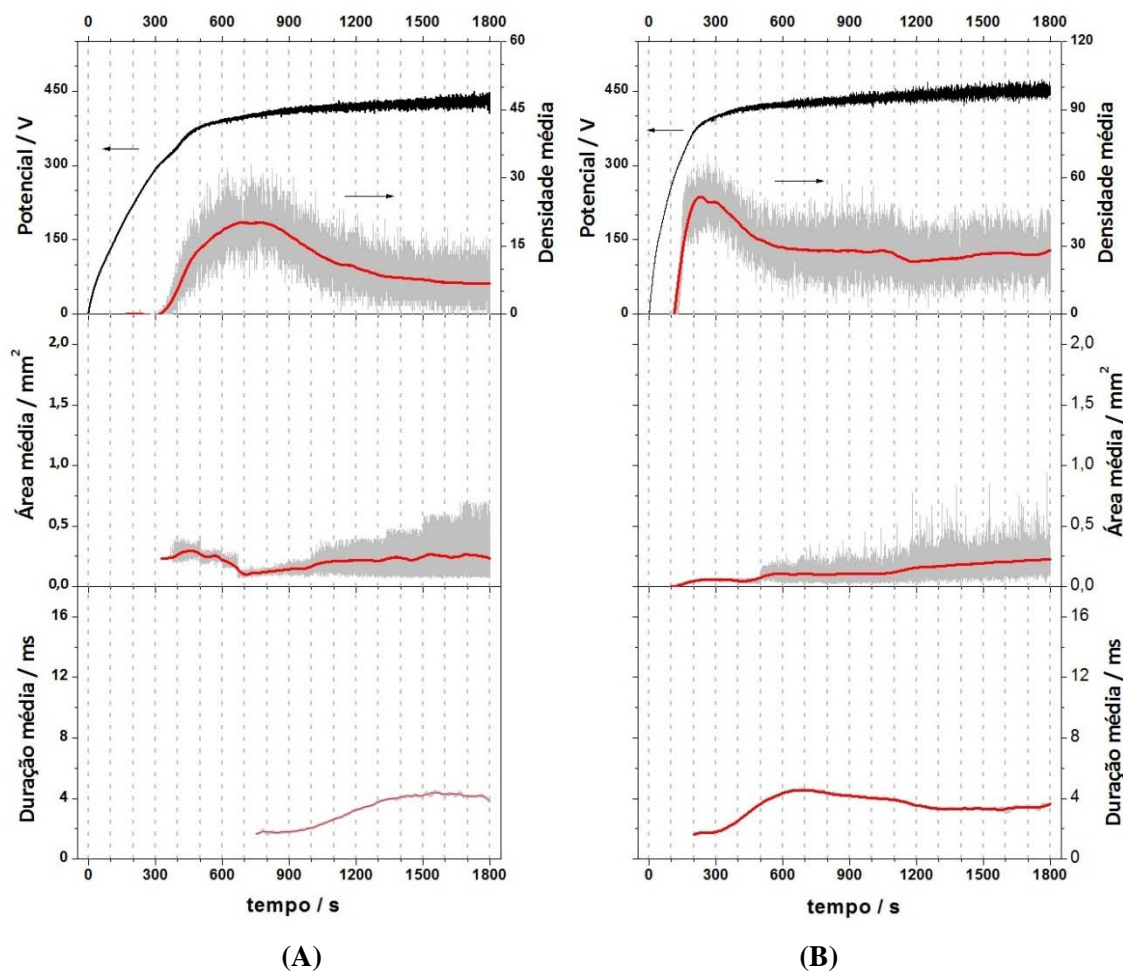


FIGURA 3.25 – Curvas de anodização do zircônio em $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ obtidas à (A) 10 mA cm^{-2} e (B) 20 mA cm^{-2} e a variação de densidade, área e duração média dos *sparks* ao longo do experimentos.

Comparando os resultados obtidos nos dois eletrólitos verificou-se que os experimentos realizados em ácido fosfórico apresentam um número menor de descargas elétricas como pode ser nas curvas de densidade de *sparks*. No entanto, a área e o tempo de duração médio apresentaram maiores valores do que os observados em ácido oxálico.

Analisando os sistemas de uma forma geral, foi verificado que quando o sistema atinge um valor de potencial específico, *sparks* de fraca intensidade luminosa surgem

na região de pré-ruptura do óxido. Após o aparecimento dos primeiros *sparks* ocorre um rápido crescimento da quantidade dessas descargas elétricas até o início da região de ruptura eletrolítica, onde número de *sparks* começa a decair. O tamanho e o tempo de duração das descargas elétricas tendem a aumentar com o tempo de anodização dando lugar aos microarcs elétricos. Isto ocorre porque o aumento na espessura do filme faz com que mais energia seja necessária para a passagem de corrente através do filme. No entanto, no experimento feito em ácido oxálico com menor densidade de corrente apresentou um comportamento mais complexo, com mudança no formato das descargas elétricas e no padrão das curvas de tamanho e tempo de duração dos *sparks*. Não houve mudança no padrão da curva de densidade de *sparks*, mas ocorreu um deslocamento do valor máximo que ocorreu depois do início da ruptura eletrolítica do ZrO_2 e não simultaneamente à mudança do coeficiente angular da curva de anodização como nos demais experimentos. Além disso, como os resultados obtidos nos experimentos feitos em maior densidade de corrente neste eletrólito foram similares aos obtidos em ácido fosfórico, não podemos atribuir este comportamento às características do eletrólito utilizado. Vale lembrar que há na literatura estudos mostrando mudanças de coloração dos *sparks* atribuídos a presença de impurezas do metal ou do eletrólito [47,48,110], entretanto, não há nenhum relato descrevendo alterações no formato das descargas elétricas durante a oxidação anódica de metais válvula, o que implica que mais estudos serão necessários para investigar mais detalhadamente o porquê desta divergência nos resultados.

No entanto, os resultados obtidos foram bastante promissores, permitindo investigar o comportamento temporal dos *sparks* e associá-los com as transformações observadas nas curvas de anodização do zircônio. Os resultados da caracterização dos *sparks*, bem como os da dopagem anódica revelaram muitos aspectos eletroquímicos, morfológicos e microestruturais que auxiliaram na compreensão do fenômeno de ruptura eletrolítica. Embora não tenha sido criado um novo modelo para explicar o fenômeno, este trabalho ofereceu uma nova e diferenciada metodologia que permitiu avaliar os processos de uma forma mais profunda, fornecendo novos *insights* e diretrizes para o desenvolvimento de trabalhos posteriores.

Abaixo constam algumas questões que ainda não foram esclarecidas, mas servem para reflexão e direcionamento de futuros trabalhos:

- Onde se inicia a ruptura eletrolítica do óxido de zircônio, na mudança do coeficiente angular da curva de anodização ou com a formação dos primeiros *sparks*?

- O que causa a mudança no coeficiente angular da curva de anodização? *Stress* interno dentro do óxido provocado pela incorporação de ânions do eletrólito ou intensificação dos processos de dissolução?
- O que define a amplitude das oscilações de potencial? A profundidade do pite formado pelo processo de dissolução na região superficial do óxido ou profundidade do canal de propagação do *spark*?
- Por que nos filmes sem poros, a amplitude de oscilação é maior?
- Qual o diâmetro do canal de propagação do *spark*? Teria a mesma ordem de grandeza dos poros formados?
- O que define o diâmetro do poro? Por que o tamanho dos poros aumenta com o tempo de anodização?
- Qual o papel da evolução de gás oxigênio no processo? Teria influência sobre a manutenção das descargas elétricas?

Mesmo sem uma explicação para estas questões, os resultados obtidos nos estudos de dopagem anódica e de caracterização dos *sparks*, juntamente com os modelos propostos na literatura, permitem que possamos descrever os processos que ocorrem durante o crescimento galvanostático do ZrO_2 em condições de ruptura eletrolítica da seguinte forma:

Região de formação do filme de óxido barreira

No início da anodização, a camada nativa de óxido de zircônio é crescida pela aplicação de uma densidade de corrente constante. Neste estágio, a principal contribuição à carga elétrica é o transporte iônico que leva ao crescimento do filme de ZrO_2 . O crescimento do filme ocorre preferencialmente na interface metal/óxido. Alta densidade de corrente e baixa temperatura tendem a elevar a taxa de anodização.

Região de pré-ruptura

Na medida em que a espessura do filme aumenta, o potencial se eleva para manter o campo elétrico constante e o transporte eletrônico dentro do filme de óxido vai se tornando importante, resultando no desvio da lei de Faraday. A reação de eletrólise da água e a oxidação de impurezas do eletrólito na interface óxido/eletrólito contribuem para este processo, pois liberam elétrons que podem iniciar o mecanismo de ionização por impacto, promovendo o fenômeno de avalanche de elétrons. Este processo ocorre quando o filme atinge um valor de espessura crítico. Nesta região, as primeiras descargas elétricas, do tipo

spark, são observadas na superfície do eletrodo. Esses *sparks* têm pequena área, baixa intensidade luminosa, mas ocorrem em alta frequência. Os *sparks* são uma resposta a um fenômeno de tunelamento que pode abrir canais dentro do filme que se tornarão o sítio preferencial para a reação de dissolução do óxido e poderão levar a formação de poros dependendo do tipo de eletrólito. Na medida em que o potencial se eleva, o número de *sparks* cresce rapidamente, mas diminui quando ocorre a ruptura eletrolítica do óxido. As altas temperaturas dos *sparks* podem elevar a concentração de vacâncias de íons oxigênio dentro do filme, gerando uma tensão na rede cristalina do óxido e provocando a conversão para as fases tetragonal e cúbica.

Região de ruptura eletrolítica

Nessa região ocorre uma queda significativa na taxa de anodização, que pode ser identificada na curva de anodização pela mudança abrupta no coeficiente angular. As oscilações de potencial associadas ao processo de dissolução do filme vão aumentando em amplitude conforme a reação se desenvolve. O aumento na concentração de íons no eletrólito pode intensificar o processo de dissolução, resultando no aumento da amplitude de oscilação de potencial. Dependendo do tipo de eletrólito o processo de dissolução pode ser localizado ou lateralmente homogêneo. No primeiro caso o resultado é a formação de uma estrutura porosa do tipo esponjosa. No segundo, forma-se um filme compacto mas com fraturas. Devido ao espessamento do filme, mais energia é necessária para a corrente atravessar o filme de forma que os *sparks* vão crescendo em tamanho e duração. Aos poucos, os *sparks* vão dando lugar aos microarcos elétricos, que ocorrem com uma frequência menor, por isso observa-se a queda na quantidade de descargas elétricas nesta região. Nesse regime, elementos do eletrólito podem incorporar-se ao óxido que está se formando e a alta temperatura das descargas podem promover a cristalização do material. Se íons dopantes estiverem presentes, poderá ocorrer a estabilização da zircônia nas formas tetragonal e/ou cúbica. Do contrário, as quantidades de tetragonal ou cúbica formadas poderão ser convertidas à forma monoclinica durante o resfriamento do óxido.

Estado estacionário

Nesta região, os fluxos de matéria e energia se estabilizam e os *sparks* cessam, porém os microarcos elétricos ainda são observados sobre a superfície do eletrodo. Estes microarcos apresentam maior intensidade, tamanho e duração e que podem causar efeitos destrutivos no filme.

4 – Conclusões

Os resultados do estudo de dopagem anódica do ZrO_2 com os íons cálcio e nióbio revelaram uma influência significativa das variáveis densidade de corrente, temperatura e concentração do dopante sobre praticamente todos os parâmetros analisados. Como essas variáveis afetam a mobilização e o transporte das espécies iônicas, a resistividade do meio e o processo de dissolução do óxido, as alterações nos valores dessas variáveis levaram a mudanças nas características dos filmes. No entanto, o comportamento eletroquímico observado e as propriedades morfológicas e microestruturais dos filmes formados não foram só resultado dos valores dessas variáveis que foram utilizados, mas podem também serem atribuídos às diferentes características dos eletrólitos. A solução ácida utilizada e o tipo de íon dopante afetaram fortemente o processo.

Durante o crescimento galvanostático do ZrO_2 em solução de ácido oxálico contendo os íons Nb^{5+} , foram observados menores valores de potencial e de amplitude de oscilação. Os filmes formados apresentaram uma estrutura porosa e maiores porcentagem de fase estabilizada. Já os filmes produzidos em solução de ácido fosfórico contendo os íons Ca^{2+} , exibiram maiores potenciais nas curvas de anodização e maiores amplitudes de oscilação de potencial. Os filmes apresentaram uma estrutura compacta com fraturas e um baixo percentual de fase estabilizada nas condições de preparação empregadas.

Os resultados da morfologia dos filmes dopados pode ser atribuídos aos diferentes mecanismos de dissolução do ZrO_2 . Se o processo de dissolução for localizado pode ocorrer a formação de uma estrutura porosa. Por outro lado, se o mecanismo de dissolução for lateralmente homogêneo ou se o filme de óxido for pouco solúvel no eletrólito, pode ocorrer a formação de um filme compacto. Já a estabilização de quantidades significativas das fases tetragonal e/ou cúbica em ácido oxálico pode ser atribuído às características do íon dopante, em especial o raio iônico. Como os íons Nb^{5+} apresentam raio iônico próximo ao do Zr^{4+} , é mais fácil a sua incorporação dentro da zircônia, ao contrário dos íons Ca^{2+} , que tem raio iônico maior, o que pode dificultar a sua permanência dentro da matriz do óxido.

Já os resultados do estudo de caracterização dos *sparks* durante a anodização do zircônio em condições de ruptura eletrolítica permitiram o registro de um comportamento que até então só foi descrito na literatura baseado em observações visuais da superfície do eletrodo durante os experimentos. Mesmo nos trabalhos que utilizaram câmeras normais e de alta velocidade para caracterizar descargas elétricas durante a eletrólise de metais e ligas de

Al, Ti e Mg , os dados foram colhidos em pontos específicos dos experimentos, devido a limitações na capacidade de armazenamento dessas câmeras e na enorme quantidade de dados a serem analisados. O ineditismo do presente trabalho está caracterização destas descargas elétricas na superfície do eletrodo durante *todo* o processo de anodização galvanostática do Zr em *diferentes* condições experimentais. Isto permitiu examinar como as descargas elétricas evoluem no tempo e auxiliou na compreensão do fenômeno de ruptura eletrolítica. Os principais resultados obtidos neste estudo e que merecem destaque são:

- A formação dos primeiros *sparks* ocorre na região de formação do filme barreira do ZrO_2 , muito antes de se atingir a região de ruptura do óxido.
- A intensidade luminosa dos *sparks* é dependente do potencial. Quanto maior o potencial, maior a intensidade dos mesmos.
- Após o aparecimento do primeiro *spark*, ocorre um rápido crescimento no número de *sparks*, atingindo um valor máximo no início da ruptura eletrolítica, na maioria dos experimentos investigados.
- Dependendo da condição experimental, pode ocorrer uma alteração no formato das microdescargas, no entanto a causa ainda é desconhecida.
- Conforme a amplitude de oscilação de potencial aumenta na região de ruptura do ZrO_2 , o número de *sparks* vai lentamente diminuindo, dando lugar aos microarcos elétricos, de maior intensidade, tamanho e duração, mas que ocorrem em menor frequência.

Os resultados deste trabalho se mostraram bastante promissores, revelando aspectos do fenômeno que auxiliaram na compreensão da ruptura eletrolítica. Como descrito anteriormente, este fenômeno é influenciado pelo regime de anodização, temperatura e composição do eletrólito, no entanto há muita controvérsia entre os trabalhos descritos na literatura na estimativa das contribuições de cada um desses fatores sobre o processo como um todo. Desta forma, a metodologia utilizada neste trabalho auxiliou neste sentido, se mostrando bastante adequada para este tipo de estudo. Acredita-se que com o desenvolvimento de computadores com processadores melhores e mais rápidos, esta metodologia tende a ser melhorada, permitindo o tratamento de quantidade de dados cada vez maiores, o que gerará resultados mais precisos. Além disso, este trabalho levantou muitos questionamentos que servirão como base de novos trabalhos de mestrado e doutorado.

5 – Referências Bibliográficas

- [1] PARKHUTIK, V. P.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M., "Electric Breakdown in Anodic Oxide Films". IN: *Moderns Aspects of Electrochemistry*. Conway BE, Bockris JOM, White RE (Eds), vol. 23, Plenum Press, New York, 1992.
- [2] VAN OVERMEERE, Q.; PROOST, J. "Stress-induced breakdown during galvanostatic anodising of zirconium". *Electrochimica Acta*, **55**: 4653, 2010.
- [3] YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.; DOWEY, S. J. "Plasma electrolysis for surface engineering". *Surface & Coatings Technology*, **122**: 73, 1999.
- [4] DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. "Breakdown Phenomena During the Growth of Anodic Oxide Films on Zirconium Metal: Influence of Experimental Parameters on Electrical and Mechanical Breakdown". *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **131**: 2901, 1984.
- [5] YAHALOM, J.; HOAR, T. P. "Galvanostatic anodizing of aluminium". *Electrochimica Acta*, **15**: 887, 1970.
- [6] IKONOPISOV, S.; GIRGINOV, A.; MACHKOVA, M. "Electrochemical breaking down of barrier anodic films during their formation". *Electrochimica Acta*, **24**: 451, 1979.
- [7] IKONOPISOV, S. "Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films". *Electrochimica Acta*, **22**: 1077, 1977.
- [8] ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTINEZ-DUART, J. M. "Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum". *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **131**: 1101, 1984.
- [9] DI QUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. "A Phenomenological approach to the mechanical breakdown of anodic oxide films on zirconium". *Corrosion Science*, **26**: 213, 1986.
- [10] YAHALOM, J.; ZAHAVI, J. "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti". *Electrochimica Acta*, **15**: 1429, 1970.
- [11] VERMILYEA, D. A. "The Crystallization of Anodic Tantalum Oxide Films in the Presence of a Strong Electric Fiels". *Journal of the Electrochemical Society*, **102**: 207, 1955.
- [12] VERMILYEA, D. A. "Nucleation of Crystalline Ta₂O₅ During Field Crystallization". *Journal of the Electrochemical Society*, **104**: 542, 1957.
- [13] LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. "Crystallization in Anodic Oxide-Films". *Corrosion Science*, **28**: 43, 1988.
- [14] HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O.; YEROKHIN, A.; MATTHEWS, A. "Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process". *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43**: 105203, 2010.

- [15] YOUNG, L. "Anodic oxide films on tantalum electrodes". *Transactions of the Faraday Society*, **50**: 159, 1954.
- [16] ADAMS, G. B.; VAN RYSSELBERGHE, P.; MARAGHINI, M. "Anodic polarization of zirconium at low potentials: formation rates, formation field, electrolytic parameters, and film thicknesses of very thin oxide films ". *Journal of the Electrochemical Society*, **102**: 502, 1955.
- [17] KATO, M.; UCHIDA, E.; KUDO, T. "Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum". *Journal of the Metal Finishing Society of Japan*, **35**: 475, 1984.
- [18] VERMILYEA, D. A. "Stresses in anodic films". *Journal of the Electrochemical Society*, **110**: 345, 1963.
- [19] BROOK, P. A.; HOWES, V. R.; LEACH, J. S. L.; NEHRU, A. Y. "Oxide growth processes in presence of an electric field". *Journal of the Electrochemical Society*, **117**: C251, 1970.
- [20] HOPPER, M. A.; WRIGHT, J. A.; DESMET, D. J. "Anodic Oxidation of Zirconium: Evidence of Typical Valve Metal Behavior". *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology*, **124**: 44, 1977.
- [21] ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; FERNANDEZ, M.; MARTINEZ-DUART, J. M. "Anodization and breakdown model for Ta₂O₅ films". *Thin Solid Films*, **125**: 57, 1985.
- [22] VERMILYEA, D. A. "The kinetics of formation and structure of anodic oxide films on tantalum". *Acta Metallurgica*, **1**: 282, 1953.
- [23] SUL, Y.-T.; JOHANSSON, C. B.; JEONG, Y.; ALBREKTSSON, T. "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes". *Medical Engineering & Physics*, **23**: 329, 2001.
- [24] ARIFUKU, F.; YONEYAMA, H.; TAMURA, H. "The behavior of incorporated impurities in tantalum anodic oxide films at the dielectric breakdown". *Electrochimica Acta*, **25**: 863, 1980.
- [25] LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. "The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO₂ films". *Electrochimica Acta*, **29**: 1271, 1984.
- [26] MONTERO, I.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M. "Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta₂O₅ Films". *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **132**: 814, 1985.
- [27] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [28] BOCKRIS, J. O.; REDDY, A. K. N. *Modern Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1973.
- [29] SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M.; ROSS, D. "Nucleation and Growth of Anodic Oxide-Films". *Electrochimica Acta*, **28**: 973, 1983.

- [30] SLUGINOV, N. P. "On luminous phenomena observed in liquids during electrolysis". *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **12**: 193, 1880.
- [31] GÜNTERSCHULTZE, A.; BETZ, H. *Electrolytkondensatoren*. Berlin: Krayn, 1937.
- [32] MCNEILL, W.; GRUSS, L. L. "Anodic synthesis of Cds thin films and coatings". *Journal of the Electrochemical Society*, **111**: C195, 1964.
- [33] MCNEILL, W.; GRUSS, L. L.; HUSTED, D. G. "Anodic synthesis of Cds films". *Journal of the Electrochemical Society*, **112**: 713, 1965.
- [34] NIE, X.; LEYLAND, A.; SONG, H. W.; YEROKHIN, A. L.; DOWEY, S. J.; MATTHEWS, A. "Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys". *Surface & Coatings Technology*, **116**: 1055, 1999.
- [35] TERLEEVA, O. P.; BELEVANTSEV, V. I.; SLONOVA, A. I. "Types of Discharges in Electrochemical Microplasma Processes". *Protection of Metals*, **39**: 57, 2003.
- [36] DESCOEUDRES, A., *Characterization of electrical discharge machining plasmas*. Lausanne, Génie Physique - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006, Tese de doutorado, 137 p.
- [37] GUPTA, P.; TENHUNDFELD, G.; DAIGLE, E. O.; RYABKOV, D. "Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview". *Surface & Coatings Technology*, **201**: 8746, 2007.
- [38] SENGUPTA, S. K.; SRIVASTAVA, A. K.; SINGH, R. "Contact glow discharge electrolysis: A study on its origin in the light of the theory of hydrodynamic instabilities in local solvent vaporisation by Joule heating during electrolysis". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **427**: 1997.
- [39] MOON, S.; JEONG, Y. "Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions". *Corrosion Science*, **51**: 1506, 2009.
- [40] GODJA, N.; KISS, N.; LOCKER, C.; SCHINDEL, A.; GAVRILOVIC, A.; WOSIK, J.; MANN, R.; WENDRINSKY, J.; MERSTALLINGER, A.; NAUER, G. E. "Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties". *Tribology International*, **43**: 1253, 2010.
- [41] KHARITONOV, D. Y.; GUTSEVICH, E. I.; NOVIKOV, G. I.; FRIDMAN, A. A. *On the Mechanism of Impulse Electrolytic Spark Oxidation of Aluminium in Concentrated Sulphuric Acid*. Moscow: TcNIIAtomInform, 1988.
- [42] DUNLEAVY, C. S.; GOLOSNOY, I. O.; CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation". *Surface & Coatings Technology*, **203**: 3410, 2009.
- [43] KLAPKIV, M. D. "Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system". *Materials Science*, **35**: 279, 1999.
- [44] POSUVAILO, V. M. "Analysis of the radiation spectra in the process of synthesis of zirconium oxide in an electrolytic plasma". *Materials Science*, **37**: 677, 2001.

- [45] KLAPKIV, M. D.; POVSTYANA, N. Y.; NYKYFORCHYN, H. M. "Production of conversion oxide-ceramic coatings on zirconium and titanium alloys". *Materials Science*, **42**: 277, 2006.
- [46] SIKORA, M. S., *Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de TiO₂ obtidos por anodização galvanostática*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011, Tese de doutorado, 216 p.
- [47] YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A.; PILKINGTON, A.; MATTHEWS, A. "Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium". *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**: 2110, 2003.
- [48] MATYKINA, E.; BERKANI, A.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E. "Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium". *Electrochimica Acta*, **53**: 1987, 2007.
- [49] ARRABAL, R.; MATYKINA, E.; VIEJO, F.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; MERINO, M. C. "AC plasma electrolytic oxidation of magnesium with zirconia nanoparticles". *Applied Surface Science*, **254**: 6937, 2008.
- [50] MARAGHINI, M.; ADAMS, G. B.; VAN RYSELBERGHE, P. "Studies on the Anodic Polarization of Zirconium and Zirconium Alloys". *Journal of the Electrochemical Society*, **101**: 400, 1954.
- [51] VERMILYEA, D. A. "Formation of Anodic Oxide Films on Cathodes". *Journal of the Electrochemical Society*, **101**: 389, 1954.
- [52] JOHANSEN, H. A.; ADAMS, G. B.; VAN RYSELBERGHE, P. "Anodic Oxidation of Aluminum, Chromium, Hafnium, Niobium, Tantalum, Titanium, Vanadium, and Zirconium at Very Low Current Densities". *Journal of the Electrochemical Society*, **104**: 339, 1957.
- [53] WILKINS, N. J. M. "The Effect of Electrolyte Composition on the Anodic Oxidation of Zirconium". *Journal of the Electrochemical Society*, **109**: 998, 1962.
- [54] HOAR, T. P. "The production and breakdown of the passivity of metals". *Corrosion Science*, **7**: 341, 1967.
- [55] WOOD, G. C.; PEARSON, C. "Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals". *Corrosion Science*, **7**: 119, 1967.
- [56] ARCHIBALD, L. C.; LEACH, J. S. L. "The anodic oxidation of zirconium - II. Growth and morphology of anodic ZrO₂ films". *Electrochimica Acta*, **22**: 21, 1977.
- [57] YOUNG, L. *Anodic Oxide Metals*. London: Academic Press, 1961.
- [58] BOCH, P.; NIEPCE, J. C. *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*. London: ISTE Ltd, 2007.
- [59] PATIL, K. C.; HEDGE, M. S.; RATTAN, T.; ARUNA, S. T. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials. Combustion Synthesis, Properties and Applications*. Singapore: World Scientific Publishing, 2008.

- [60] SILVA, D. X., *Preparação e caracterização de filmes anódicos de óxido de zircônio estabilizados à temperatura ambiente*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2002, Tese de doutorado, 193 p.
- [61] NASAR, R. S., *Estabilização da fase $ZrO_2.MgO$ e sinterização do pó dopado com TiO_2 , CuO e ZnO* . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1994, Tese de doutorado, 135 p.
- [62] SHUKLA, S.; SEAL, S. "Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia". *International Materials Reviews*, **50**: 45, 2005.
- [63] DUWEZ, P.; ODELL, F.; BROWN, F. H. "Stabilization of Zirconia with Calcia and Magnesia". *Journal of the American Ceramic Society*, **35**: 107, 1952.
- [64] GUPTA, T. K.; BECHTOLD, J. H.; KUZNICKI, R. C.; CADOFF, L. H.; ROSSING, B. R. "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia". *Journal of Materials Science*, **12**: 2421, 1977.
- [65] HANNINK, R. H. J.; MURRAY, M. J.; SCOTT, H. G. "Friction and wear of partially stabilized zirconia: basic science and practical applications". *Wear*, **100**: 355, 1984.
- [66] PICONI, C.; MACCAURO, G. "Review: Zirconia as a ceramic biomaterial". *Biomaterials*, **20**: 1, 1999.
- [67] BELLO, M. E. R. B., *Modificação de filmes de óxido de zircônio por dopagem anódica*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007, Tese de doutorado, 231 p.
- [68] MORRISON, S. R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes* New York: Plenum Press, 1984.
- [69] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [70] ZHUIYKOV, S. *Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors*. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [71] BOKHIMI, X.; MORALES, A.; PORTILLA, M.; GARCÍA-RUIZ, A. "Hydroxides as precursors of nanocrystalline oxides". *Nanostructured Materials*, **12**: 589, 1999.
- [72] BOKHIMI, X.; MORALES, A.; NOVARO, O.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; XIAO, T. D.; STRUTT, P. R. "Nanocrystalline tetragonal zirconia stabilized with yttrium and hydroxyls". *Nanostructured Materials*, **12**: 593, 1999.
- [73] ROCHA, R. A.; MUCCILLO, E. N. S.; DESSEMOND, L.; DJURADO, E. "Thermal ageing of nanostructured tetragonal zirconia ceramics: Characterization of interfaces". *Journal of the European Ceramic Society*, **30**: 227, 2010.
- [74] ARANTES, T. M.; MAMBRINI, G. P.; STROPPE, D. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; RAMIREZ, A. J.; CAMARGO, E. R. "Stable colloidal suspensions of nanostructured zirconium oxide synthesized by hydrothermal process". *Journal of Nanoparticle Research*, **12**: 3105, 2010.

- [75] PATRITO, E. M.; TORRESI, R. M.; LEIVA, E. P. M.; MACAGNO, V. A. "Electrochemical behavior of passive zirconium alloys". *Electrochimica Acta*, **37**: 281, 1992.
- [76] BENSADON, E. O.; NASCENTE, P. A. P.; OLIVI, P.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. "Cubic Stabilized Zirconium Oxide Anodic Films Prepared at Room Temperature". *Chemistry of Materials*, **11**: 277, 1999.
- [77] TRIVINHO-STRIXINO, F., *Caracterização Microestrutural, Morfológica e Óptica de Filmes Anódicos de ZrO₂*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007, Tese de doutorado, 92 p.
- [78] TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARAES, F. E. G.; PEREIRA, E. C. "Luminescence in anodic ZrO₂ doped with Eu(III) ions". *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **485**: 766, 2008.
- [79] BRUNS, E.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. *Statistical Design - Chemometrics*. 1. Amsterdam: Elsevier Science, 2006.
- [80] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistic for experiments: an introduction to design, data analysis, and model building*. New York: John Wiley & Sons, 1978.
- [81] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos*. Campinas: Ed. Unicamp, 2007.
- [82] RASHAD, M. M.; BAILOUMY, H. M. "Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes". *Journal of Materials Processing Technology*, **195**: 178, 2008.
- [83] YOUNG, I. T.; GERBRANDS, J. J.; VAN VLIET, L. J., "Fundamentals of image processing". IN: *The Digital Signal Processing Handbook*. Madisetti VK, Williams DB (Eds), vol. CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [84] JARGAS, A. M. *Shell Script Professional*. São Paulo: Novatec, 2008.
- [85] GELADI, P.; GRAHN, H. *Multivariate Image Analysis*. Chichester: John Wiley & Sons, 1996.
- [86] GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. *Digital Image Processing*. New Jersey: Prentice Hall, 2002.
- [87] OLIVEIRA, C. P., *Eletrodeposição de nanoestruturas de cobalto em alumina anódica porosa e sua caracterização magnética*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2009, Tese de Doutorado, 270 p.
- [88] DESPIC, A.; PARKHUTIK, V. P., "Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of Its Anodic Oxide". IN: *Modern Aspects of Electrochemistry*. Bockris JOM, White RE, Conway BE (Eds), vol. 20, Plenum Press, New York, 1989.
- [89] STOJADINOVIC, S.; VASILIC, R.; BELCA, I.; PETKOVIC, M.; KASALICA, B.; NEDIC, Z.; ZEKOVIC, L. "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate". *Corrosion Science*, **52**: 3258, 2010.

- [90] ORTEGA, C.; SIEJKA, J. "A study by nuclear microanalysis and ^{18}O tracing of the growth of anodic oxide films on zirconium". *Journal of the Electrochemical Society*, **129**: 1895, 1982.
- [91] EL-MAHDY, G. A.; MAHMOUND, S. S.; EL-DAHAN, H. A. "Effect of halide ions on the formation and dissolution behaviour of zirconium oxide". *Thin Solid Films*, **286**: 1996.
- [92] ALPER, A. M., "High Temperature Oxides. Part II: Oxides of Rare Earths, Titanium, Zirconium, Hafnium, Niobium and Tantalum". IN: *Refractory Materials: A Series of Monographs*. Margrave JL (Eds), vol. 5-II, Academic Press, New York, 1970.
- [93] DIAMANTI, M. V.; PEDEFERRI, M. P. "Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation". *Corrosion Science*, **49**: 939, 2007.
- [94] DALMASCHIO, C. J., *Modificação superficial de óxidos: proposta de um modelo simples e sua aplicação em um sistema alumina-zircônia*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2008, Dissertação de mestrado, 77 p.
- [95] KOYAMA, S.; AOKI, Y.; NAGATA, S.; KIMURA, H.; HABAZAKI, H. "Amorphous-to-crystalline transition of silicon-incorporated anodic ZrO_2 and improved dielectric properties". *Electrochimica Acta*, **55**: 3144, 2010.
- [96] TSUKADA, T.; VENIGALLA, S.; ADAIR, J. H. "Low-Temperature Electrochemical Synthesis of ZrO_2 Films on Zirconium Substrates: Deposition of Thick Amorphous Films and in situ Crystallization on Zirconium Anode". *Journal of the American Ceramic Society*, **80**: 3187, 1997.
- [97] QIN, W.; NAM, C.; LI, H. L.; SZPUNAR, J. A. "Tetragonal phase stability in ZrO_2 film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance". *Acta Materialia*, **55**: 1695, 2007.
- [98] PAUपोर्टÉ, T.; FINNE, J.; KAHN-HARARI, A.; LINCOT, D. "Growth by plasma electrolysis of zirconium oxide films in the micrometer range". *Surface & Coatings Technology*, **199**: 213, 2005.
- [99] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. "Ceramic steel?". *Nature*, **258**: 703, 1975.
- [100] SHI, J. L.; LIN, Z. X.; YEN, T. S. "Effect of dopants on the crystallite growth of superfine zirconia powder". *Journal of the European Ceramic Society*, **8**: 117, 1991.
- [101] QUINELATO, A. L.; LONGO, E.; PERAZOLLI, L. A.; VARELA, J. A. "Effect of ceria content on the sintering of ZrO_2 based ceramics synthesized from a polymeric precursor". *Journal of the European Ceramic Society*, **20**: 1077, 2000.
- [102] HALMENSCHLAGER, C. M., *Obtenção e caracterização de filmes de zircônia estabilizada por ítria através da técnica de spray-pirólise*. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009, Dissertação de mestrado, 86 p.
- [103] SHACKELFORD, J. F. *Introduction to materials science for engineers*. New Jersey: Prentice Hall, 1985.

- [104] DJURADO, E.; BOUVIER, P.; LUCAZEAU, G. "Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman spectrometry". *Journal of Solid State Chemistry*, **149**: 2000.
- [105] MACAK, J. M.; TSUCHIYA, H.; GHICOV, A.; YASUDA, K.; HAHN, R.; BAUER, S.; SCHMUKI, P. "TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications". *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **11**: 3, 2007.
- [106] TSUCHIYA, H.; SCHMUKI, P. "Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes". *Electrochemistry Communications*, **6** 1131, 2004.
- [107] BULYGIN, E. V.; SVERDLIN, I. A. "Pitting during initiation of spark electric breakdown in the process of aluminium anodization in nonaqueous solutions of trialkylammonium alkylcarboxylates". *Russian Journal of Electrochemistry*, **30**: 513, 1993.
- [108] HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. "Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **28**: 766, 2010.
- [109] MELHEM, A.; HENRION, G.; CZERWIEC, T.; BRIANÇON, J. L.; DUCHANOY, T.; BROCHARD, F.; BELMONTE, T. "Changes induced by process parameters in oxide layers grown by the PEO process on Al alloys". *Surface and Coatings Technology*, **205**: S133, 2011.
- [110] YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A.; PILKINGTON, A.; MATTHEWS, A. "Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy". *Surface & Coatings Technology*, **177**: 779, 2004.