

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Jonata Rodrigues Dias Batista

Investigação do fenômeno oscilatório na síntese de filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em PEO.

Sorocaba

2024

Jonata Rodrigues Dias Batista

Investigação do fenômeno oscilatório na síntese de filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em PEO.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho-Strixino.

Financiamento: Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Sorocaba

2024

Batista, Jonata Rodrigues Dias

Investigação do fenômeno oscilatório na síntese de filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em PEO. / Jonata Rodrigues Dias Batista -- 2024.  
60f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba  
Orientador (a): Francisco Trivinho-Strixino  
Banca Examinadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva, Raphael Nagao de Sousa  
Bibliografia

1. Anodização. 2. Oxidação eletrolítica a plasma. 3. Óxido de nióbio. I. Batista, Jonata Rodrigues Dias. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -  
CRB/8 6979



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Jonata Rodrigues Dias Batista, realizada em 21/03/2024.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva (UFSCar)

Prof. Dr. Raphael Nagao de Sousa (UNICAMP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Altimar e Anisia por todo apoio, aos meus amigos e professores que me acompanharam nessa jornada do ensino básico até a pós-graduação

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço profundamente ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino que me acompanhou, auxiliou e ensinou durante o curso e demonstrou grande paciência com cada desafio que encontramos.

Aos meus pais, Altimar e Anisia, pelo apoio financeiro e emocional durante toda a jornada que foi a pós-graduação, além de todo o carinho pela minha educação.

Aos meus colegas Yasmim, Patrícia e Uanderson, membros do grupo de pesquisa, pela ajuda e apoio durante o desenvolvimento do projeto.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM) por fornecer um ambiente acolhedor para estudo e aprendizagem.

E por fim, o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Em Algum Lugar, Há Algo Incrível Esperando  
Para Ser Descoberto.

(Carl Sagan)

## RESUMO

BATISTA, Jonata Rodrigues Dias. Investigação do fenômeno oscilatório na síntese de filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em PEO. 2024. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2024.

Esta pesquisa se concentrou no processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO), um tipo de anodização que vem sendo extensivamente estudado devido à ampla gama de aplicações, como resistência à corrosão, aderência e resistência ao estresse mecânico, processos catalíticos, entre outras aplicações. O PEO se diferencia da anodização convencional ao empregar tensões consideravelmente elevadas em uma célula eletroquímica, resultando na geração de gás ionizado na superfície do eletrodo de trabalho, no caso específico deste estudo, nióbio. Esse fenômeno confere propriedades singulares ao filme óxido formado. O principal enfoque desta pesquisa foi investigar um comportamento não documentado nas condições estudadas: a ocorrência de oscilações de grande amplitude e baixa frequência durante o processo de anodização do nióbio em diferentes tipos de eletrólitos. Para a obtenção dos dados utilizou-se um sistema constituído de fonte de corrente contínua em regime galvanostático, controle de temperatura do eletrólito e um sistema de aquisição e registro de dados *in situ*, obtendo curvas cronopotenciométricas de tensão versus tempo. Para explorar essa questão, três abordagens foram adotadas. A primeira foi uma anodização conduzida em três eletrólitos distintos (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) e em duas diferentes temperaturas para cada um deles, visando identificar as condições propícias para a manifestação das oscilações. Na segunda, variou-se as densidades de corrente (5, 10 e 20 mA/cm<sup>2</sup>) em um eletrólito de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, constatando-se que o aumento da densidade de corrente resultou em um aumento correspondente na frequência das oscilações, acelerando a cinética do processo. Por fim, a anodização foi interrompida em diferentes momentos da curva de tensão versus tempo para se compreender melhor a evolução do crescimento do filme oxidado na presença das oscilações. As amostras obtidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para imageamento da seção transversal e superficial do filme poroso, bem como difração de raios X (DRX) para determinação da estrutura cristalina. Entre os resultados notáveis, verificou-se que as oscilações ocorrem sob certas combinações de temperatura e eletrólito, indicando uma complexa interação entre esses parâmetros. Além disso, observou-se que o aumento da densidade de corrente intensifica a frequência das oscilações, sugerindo uma influência direta da densidade de corrente na cinética do processo. Por fim, na abordagem que investigou o filme óxido em diferentes momentos de anodização, a análise da seção transversal revelou a formação de filmes finos, com características de ranhuras e superfície rugosa. A análise superficial, por sua vez, indicou uma tendência de redução no tamanho dos poros presentes na superfície à medida que cada ciclo oscilatório avançava. Essa observação sugere a ocorrência de um processo dinâmico de dissolução e subsequente preenchimento dos poros ao longo do tempo, o qual desempenha um papel importante na modulação do comportamento oscilatório do sistema em estudo. A análise estrutural revelou que todas as amostras apresentaram a mesma estrutura cristalina Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbica, indicando que o fenômeno oscilatório não afetou a estrutura cristalina do filme de óxido formado. Esta pesquisa oferece uma investigação detalhada das oscilações de amplitude e frequência durante o processo de oxidação eletrolítica assistida por plasma em nióbio. Os resultados obtidos têm potencial para contribuir significativamente para o entendimento desse fenômeno pouco compreendido e podem ter implicações importantes no controle e otimização de processos de anodização em diversas aplicações.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica a Plasma; Oscilação; Óxido de nióbio; Investigação.



## ABSTRACT

This research focuses on the process of plasma electrolytic oxidation (PEO), a type of anodization that has been extensively studied due to the wide range of applications its coatings provide to materials, such as corrosion resistance, adhesion, and mechanical stress resistance, and catalytic processes. PEO differentiates from conventional anodization by employing significantly higher voltages in an electrochemical cell, resulting in the generation of ionized gas at the surface of the working electrode, in the specific case of this study, niobium. This phenomenon imparts unique properties to the resulting oxide film. The primary focus of this research was to investigate a previously undocumented behavior on a specific condition: the occurrence of low-frequency and high-amplitude oscillations during the anodization process of niobium in different types of electrolytes. Data was collected using a system comprising a direct current source in galvanostatic mode, electrolyte temperature control, and an *in-situ* data acquisition and recording system, generating potentiostatic curves of voltage versus time. Three approaches were taken to explore this phenomenon. The first involved anodization in three distinct electrolytes ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$ , and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) at two temperatures to identify conditions conducive to oscillation manifestation. The second approach varied current densities (5, 10, and 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) in a  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  electrolyte, revealing that increased current density correspondingly elevated oscillation frequency, accelerating the process kinetics. Lastly, anodization was interrupted at different time points on the voltage-time curve to understand better the evolution of oxidized film growth in the presence of oscillations. The obtained samples were analyzed through scanning electron microscopy (SEM) to visualize cross-sectional and surface images of the porous film, as well as X-ray diffraction (XRD) to determine the crystal structure. Among notable results, it was observed that oscillations occur under specific combinations of temperature and electrolyte, indicating a complex interplay between these parameters. Additionally, an increase in current density was observed to intensify oscillation frequency, suggesting a direct influence of current density on process kinetics. Furthermore, in the approach investigating the oxide film at different anodization times, cross-sectional analysis unveiled the formation of thin films with grooves and rough surfaces. Surface analysis indicated a trend of pore size reduction on the surface as each oscillatory cycle advanced, suggesting a dynamic process of dissolution and subsequent pore filling over time, which plays a crucial role in modulating the oscillatory behavior. Structural analysis revealed that all samples exhibited the same orthorhombic  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  crystal structure, suggesting that the oscillatory phenomenon does not affect the crystal structure of the film. This research comprehensively investigates the amplitude and frequency oscillations during the plasma electrolytic oxidation process on niobium. The findings hold the potential to contribute to the understanding of this poorly understood phenomenon with implications for the control and optimization of anodization processes across various applications.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation; Oscillation; Niobium Oxide; Investigation.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Sistema de uma célula eletroquímica em um processo de anodização (A) e a formação da camada de óxido com influência do plasma (B)..... 11
- Figura 2 – Duas curvas eletroquímicas de Potencial vs Corrente apresentando a evolução do processo, em alto campo elétrico, num sistema catódico (curva-a) e num sistema anódico (curva-b) com a formação de um filme óxido. .... 13
- Figura 3 –Curvas de tensão vs tempo durante a anodização do silício em ácido fluorídrico para (a) influência de diferentes temperaturas de eletrólito e, (b) influência de diferentes densidades de corrente nas oscilações..... 17
- Figura 4 – Curvas de tensão vs tempo para amostras de aço carbono 5% anodizadas em PEO em duas condições de área de anodização de 1 cm<sup>2</sup> e 2 cm<sup>2</sup>, e com densidade de corrente 0,32 A/cm<sup>2</sup> e 0,16 A/cm<sup>2</sup>, respectivamente. .... 19
- Figura 5 – Comportamento oscilatório com grande amplitude e alta frequência observado no PEO de magnésio em eletrólito de tetraborato de sódio..... 20
- Figura 6– Esquema do sistema para anodização dos filmes de óxido de nióbio, condições necessárias e técnicas utilizadas para caracterização. .... 21
- Figura 7 – Fotografia do (A) sistema de anodização, aquisição e registro de dados e (B) reator de vidro onde o processo de tratamento do Nb foi realizado. .... 23
- Figura 8 - Diagrama para representar cada abordagem utilizada para obter dados das amostras de filmes anódicos de nióbio sintetizados nas diferentes condições e parâmetros..... 24
- Figura 9 - Curva cronopotenciométrica da anodização do Nb em PEO com manifestação do fenômeno oscilatório nas condições de 20mA/cm<sup>2</sup> e temperatura inicial de 15°C e eletrólito 0,1 mol/L de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Em vermelho o registro *in-situ* da variação da temperatura do eletrólito durante o tratamento. .... 27
- Figura 10 - Curvas cronopotenciométricas em diferentes condições de temperatura e tipo de eletrólito..... 30
- Figura 11 – Difratoograma das amostras em diferentes eletrólitos (A) e as micrografias das superfícies porosas das respectivas amostras (B). .... 31
- Figura 12 – Curvas cronopotenciométricas de amostras preparadas em diferentes densidades de corrente: 5mA/cm<sup>2</sup> 10mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente para as amostras Nb05, Nb10 e Nb20 indicada pela curva preta; em vermelho destaca-se as curvas de temperatura em coletada *in situ* durante a anodização..... 35
- Figura 13 – Inclinação do estágio I das curvas cronopotenciométricas obtidas das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente de 05 mA/cm<sup>2</sup>,10 mA/cm<sup>2</sup>,e 20 mA/cm<sup>2</sup>

respectivamente, e em vermelho destaca-se ajuste linear para estimar a taxa de variação do estágio I. ....	37
Figura 14 – Curvas cronopotenciométricas das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente respectivamente de 05 mA/cm <sup>2</sup> , 10 mA/cm <sup>2</sup> e 20 mA/cm <sup>2</sup> , em C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L a 15°C(A) e micrografia da seção transversal das amostras preparadas em resina (B). ....	38
Figura 15 – Micrografia das superfícies porosas sintetizadas em diferentes densidades de corrente em C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L a 15°C(A) e o gráfico boxplot com a distribuição do tamanho das áreas dos poros (B). ....	39
Figura 16 – Difratoograma do nióbio metálico e das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente respectivamente de 05 mA/cm <sup>2</sup> , 10 mA/cm <sup>2</sup> e 20 mA/cm <sup>2</sup> , preparadas em C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L a 15°C. ....	41
Figura 17 – Curvas cronopotenciométricas encerradas em diferentes tempos de evolução do fenômeno oscilatório até um primeiro ciclo (A) e imagens da seção transversal das respectivas amostras obtidas (B). As condições de síntese foram C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L, em 15°C e densidade de corrente de 10mA/cm <sup>2</sup> . ....	42
Figura 18 – Curvas cronopotenciométricas amostras em condições de 10 mA/cm <sup>2</sup> , temperaturas de 15°C, sob agitação em 0,1mol/L de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L encerradas em diferentes instantes na curva cronopotenciométrica (A), micrografias superficiais das respectivas amostras (B) e um gráfico boxplot sobre os valores das áreas dos poros (C). ....	44
Figura 19 - Curvas cronopotenciométricas encerradas em diferentes tempos de evolução do fenômeno oscilatório no segundo ciclo oscilatório(A); imagens da seção transversal das respectivas amostras obtidas (B) em condições de 10mA/cm <sup>2</sup> , temperaturas de 15°C, sob agitação em 0,1mol/L de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L. ....	46
Figura 20 - Curvas cronopotenciométricas amostras em condições de 10 mA/cm <sup>2</sup> , temperaturas de 15°C, sob agitação em 0,1mol/L de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,1mol/L encerradas em diferentes instantes na curva cronopotenciométrica em um segundo ciclo oscilatório (A), micrografia superficiais das respectivas amostras (B) e um gráfico boxplot sobre os valores das áreas dos poros (C). ....	47

## SUMÁRIO

1.	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	7
2.	<b>OBJETIVO</b> .....	9
3.	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	9
3.1.	PASSIVAÇÃO DE METAIS .....	9
3.2.	ANODIZAÇÃO DO NIÓBIO .....	10
3.3.	OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA .....	11
3.4.	MECANISMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO PEO .....	12
3.5.	FILMES ÓXIDOS SINTETIZADOS EM PEO .....	15
3.6.	APLICAÇÃO DO PEO .....	15
3.7.	FENÔMENO OSCILATÓRIO EM OXIDAÇÕES ANÓDICAS.....	16
3.8.	OSCILAÇÕES EM OXIDAÇÕES EM ALTO CAMPO ELÉTRICO .....	18
4.	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	21
4.1.	PREPARO DO SUBSTRATO .....	21
4.2.	PREPARO DO ELETRÓLITO .....	22
4.3.	SISTEMA DE ANODIZAÇÃO .....	22
4.4.	ABORDAGENS PARA INVESTIGAR AS OSCILAÇÕES.....	23
4.5.	NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS .....	25
4.6.	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E DE COMPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO ANÓDICO .....	25
4.7.	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL .....	26
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
5.1.	ANÁLISE DA CURVA OSCILATÓRIA.....	27
5.2.	DIFERENTES CONDIÇÕES DE ELETRÓLITO E TEMPERATURA.....	29
5.3.	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO OSCILATÓRIO EM DIFERENTES DENSIDADES DE CORRENTE.....	34
5.3.1.	<b>Análise Da Seção Transversal</b> .....	38

5.3.2. <b>Análise da Superfície Porosa de Amostras de Diferentes Densidades de Corrente.</b> .....	39
5.3.3. <b>Análise Microestrutural dos Revestimentos</b> .....	40
5.4. <b>ANÁLISE EVOLUÇÃO DAS OSCILAÇÕES EM UM CICLO OSCILATÓRIO</b> ...	41
5.4.1. <b>Análise do Primeiro Ciclo Oscilatório</b> .....	42
5.4.2. <b>Análise da Superfície Porosa dos Filmes do Primeiro Ciclo Oscilatório.</b> .....	44
5.4.3. <b>Análise do Segundo Ciclo Oscilatório</b> .....	45
5.4.4. <b>Análise da Superfície Porosa dos Filmes do Segundo Ciclo Oscilatório</b> .....	46
6. <b>CONCLUSÃO</b> .....	49

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO) é amplamente utilizado para criar revestimentos de óxido anódico em metais, incluindo alumínio, magnésio, titânio, zircônio e nióbio (Tsai; Chou, 2018). Durante o PEO, um potencial anódico é aplicado entre o substrato metálico e os contra eletrodos imersos em eletrólitos aquosos, levando à formação de filmes de óxido na superfície do metal. Os óxidos de metais que podem sofrer ruptura dielétrica são conhecidos como óxidos anódicos e durante esse processo, ocorrem micro descargas elétricas entre o substrato e o eletrólito, afetando a estrutura do óxido formado (Clyne; Troughton, 2019; Yerokhin et al., 1999). A técnica PEO tem encontrado diversas aplicações em diferentes setores industriais, incluindo na indústria automotiva, aeroespacial e de energia, devido às suas propriedades de resistência ao desgaste e corrosão, além de seu comportamento fotocatalítico útil (Clyne; Troughton, 2019; Gupta et al., 2007).

Na anodização convencional (tensões menores que em PEO e a formação de plasma), oscilações de tensão ou corrente têm sido relatadas durante o processo em diferentes substratos, eletrólitos e temperaturas. Autores têm associado essas oscilações a comportamentos sistêmicos influenciados por parâmetros experimentais externos, como composição eletrolítica, temperatura e agitação (Parkhutik, 2001, 1991; Parkhutik et al., 2000). Alguns autores (Miethe; Krischer, 2012) atribuem como causa das oscilações um processo de dissolução da camada de óxido durante a anodização. Em outros estudos (Parkhutik, 2001), a formação de estruturas porosas ou camadas de óxido com baixa adesão ao substrato foi correlacionada com os fenômenos oscilatórios. No entanto, uma compreensão abrangente dos mecanismos subjacentes a essas oscilações ainda é objeto de discussão e um estudo sobre o tema se torna pertinente.

Durante esse processo de oxidação, que é influenciado por diversos parâmetros operacionais, como temperatura/composição do eletrólito, densidade de corrente e tempo de anodização (Parkhutik; J.M. Albella, 1992), ocorrem micro descargas na superfície do substrato em contato com o eletrólito, impactando a estrutura do óxido em formação. Em tais sistemas, é comum observar oscilações de alta frequência na tensão, com amplitudes de até 5-13% do valor de estado estacionário (Clyne; Troughton, 2019; Santos et al., 2014). Essas oscilações estão relacionadas a processos de destruição/reconstrução na superfície do óxido, desencadeados por micro descargas, dissolução facilitada pelo campo elétrico e uma significativa liberação de gás.

Entretanto ao se analisar estudos envolvendo a anodização galvanostática convencional, a diferença média de tensão entre o ânodo e o cátodo varia de 10 V a 80 V, dependendo da corrente aplicada e das condições experimentais. Em determinadas circunstâncias, a resposta

transiente de tensão/corrente revela um sinal de oscilação com variação acentuada. Estas oscilações têm sido relatadas na literatura para diferentes substratos, eletrólitos e temperaturas (Carstensen; Prange; Föll, 1999; O'dwyer; Buckley; Newcomb, 2005; Parkhutik, 2001; Parkhutik; Matveeva, 2000; Taveira et al., 2006; Tsitsopoulos; Webster; Tsotsis, 1989; Wang; Yang; Liu, 2011). Dependendo do metal de anodização e dos parâmetros experimentais, a variação estimada da tensão (%) pode oscilar na faixa de 6% a 66% em relação à tensão base do sistema anódico. Além disso, quando a oscilação de tensão está presente, ela apresenta um transiente de baixa frequência, distinto dos observados geralmente em sistemas sob o regime de PEO. Em todos os casos, essas descobertas correlacionam os fenômenos oscilatórios com algumas características do revestimento, como a formação de uma estrutura porosa ou a presença de camadas de óxido com baixa adesão ao substrato, e ambas estão ligadas a um fundamento de dissolução/deposição de óxido. No entanto, uma compreensão completa desse mecanismo ainda é objeto de debate.

Embora o mecanismo de anodização sob o regime de PEO seja complexo devido às tensões mais elevadas e à presença de micro descargas (Yerokhin Et Al., 1999), acredita-se que os sistemas de anodização convencionais que mostram variações/oscilações de tensão podem fornecer melhor compreensão sobre o PEO de Nb no presente caso. Portanto, investigar o comportamento oscilatório observado nesse sistema abre caminho para estudos adicionais sobre a formação de filmes de óxido de nióbio, uma vez que isso pode interferir nas características do óxido, como espessura, morfologia e estrutura cristalina, e em suas propriedades de aplicação, como fotoatividade ou biocompatibilidade.

Neste trabalho, busca-se descrever pela primeira vez oscilações de tensão de baixa frequência e grande amplitude (variação de tensão de 75% em relação à tensão de estado estacionário em torno de 400 V) em substratos de nióbio submetidos ao processo de PEO quando anodizados com eletrólito, temperatura e densidade de corrente específicas. Encontramos evidências que apontam para a direção de que tais oscilações de tensão podem estar relacionadas ao preenchimento de poros causado pela precipitação de óxidos de nióbio durante a anodização no regime de PEO. Portanto, este estudo tem como objetivo investigar o comportamento oscilatório observado em substratos de nióbio durante o processo PEO, sob condições, especificadas no presente trabalho, de eletrólito, temperatura e densidade de corrente. Essa pesquisa busca aprofundar a compreensão da formação de filmes de óxido de nióbio, com implicações relevantes para suas aplicações e sua influência nas propriedades dos filmes de óxido, como espessura, morfologia e estrutura cristalina. Por meio da análise dessas

oscilações, busca-se contribuir para o avanço do conhecimento em PEO e suas aplicações em materiais de nióbio.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho é investigar o fenômeno oscilatório presente na síntese de filmes de óxido de nióbio por meio do processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma, buscando desta forma contribuir para a compreensão da influência dessa manifestação oscilatória nas características do filme anódico formado.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Investigar a influência de diferentes eletrólitos e suas temperaturas na manifestação das oscilações na tensão.
- Investigar como diferentes densidades de corrente influenciam em características das oscilações, como amplitude, frequência e taxa de variação da tensão por tempo.
- Investigar como a modificação dos parâmetros como eletrólito, temperatura, densidade de corrente influenciam na morfologia do filme óxido.
- Analisar como a evolução do fenômeno oscilatório influencia o crescimento do filme óxido e na sua morfologia.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Para a discussão do presente no trabalho, foram considerados os conceitos relevantes para elaboração da fundamentação teórica. Tendo em vista que o tema é amplo, os conceitos priorizados foram referentes a processos de anodização pela metodologia de PEO e sistemas onde fenômenos oscilatórios em oxidações anódicas se manifestam.

### **3.1. Passivação de metais**

Revestimentos não metálicos inorgânicos são comumente utilizados para aprimorar ou conferir propriedades protetivas para diferentes materiais. Os óxidos em especial podem ser utilizados como revestimentos resistentes a altas temperaturas, proteção contra corrosão ou por resistência ao desgaste por abrasão (Gentil, 1982). Um dos processos que permite a modificação da superfície de metais para formação de uma camada protetora é a passivação, que se baseia na formação de um filme óxido protetor criado a partir de uma reação química induzida ou por um processo espontâneo, desta forma reduzindo a reatividade do material de interesse (Brett; Brett, 1994).



A passivação é um processo de redução eletroquímica que ocorre na interface do eletrodo com o eletrólito. O produto desse processo é a camada de óxido que protege o metal. Além disso, a passivação ocorre em metais que já são suscetíveis a formação de uma camada de óxido protetora sem necessitar da influência de potenciais externos, porém pode ser controlada se induzida a formação de filmes por técnicas eletroquímicas (Atkins; Paula, 2008; Gentil, 1982).

Tendo em vista que a espessura de uma camada de filme passivo é função do tempo de exposição, por exemplo no estudo do alumínio, para que se obtenha uma camada mais duradoura, é necessário torná-la mais espessa (Gentil, 1982). Desta forma utiliza-se métodos eletrolíticos para formar a camada de óxido protetora, montando um sistema no qual o metal passivado será um anodo em uma célula eletrolítica, recebendo o nome de anodização. Nesse processo o controle da quantidade de carga transferida e do tempo no sistema permite o controle da espessura da camada de óxido protetor (Gentil, 1982). A formação de filmes passivos ainda é objeto de muito estudo, em especial filmes anódicos, com resultados mostrando que muitos dos filmes sintetizados são bicamadas, com uma fina camada densa e compacta sob uma camada de filme de óxido porosa mais espessa (Rokosz; Hryniewicz; Malorny, 2016).

### **3.2. Anodização do Nióbio**

É conhecido na literatura que o nióbio, assim como alumínio, zinco, titânio e vários outros metais, forma naturalmente um filme de óxido passivo em sua superfície com propriedades protetoras (Rokosz; Hryniewicz; Malorny, 2016).

Na anodização do nióbio, o metal é colocado em um sistema eletroquímico de modo que ele funcione como o ânodo em uma célula eletroquímica, sendo assim oxidado. O nióbio é um metal de válvula, recebendo essa denominação devido à sua propriedade de conduzir corrente em um sentido e atuar como cátodo. No entanto, quando utilizado como ânodo (polarizado positivamente), forma-se um filme de óxido que resiste à passagem de elétrons. (Babaei; Fattah-Alhosseini; Chaharmahali, 2020). A taxa de crescimento do filme em um processo de anodização convencional é aproximadamente proporcional ao registro da tensão em um sistema galvanostático, se a resistência elétrica e espessura do óxido se mantêm constante (Atkins; Paula, 2008; Gentil, 1982; Parkhutik; J.M. Albella, 1992).

O nióbio com o filme anódico em sua superfície apresenta alta resistência à corrosão, além de possuir alta tensão de ruptura dielétrica e elevada constante dielétrica. (Gomes et al., 1991). Os filmes de óxido preparados por técnicas de anodização convencionais apresentam

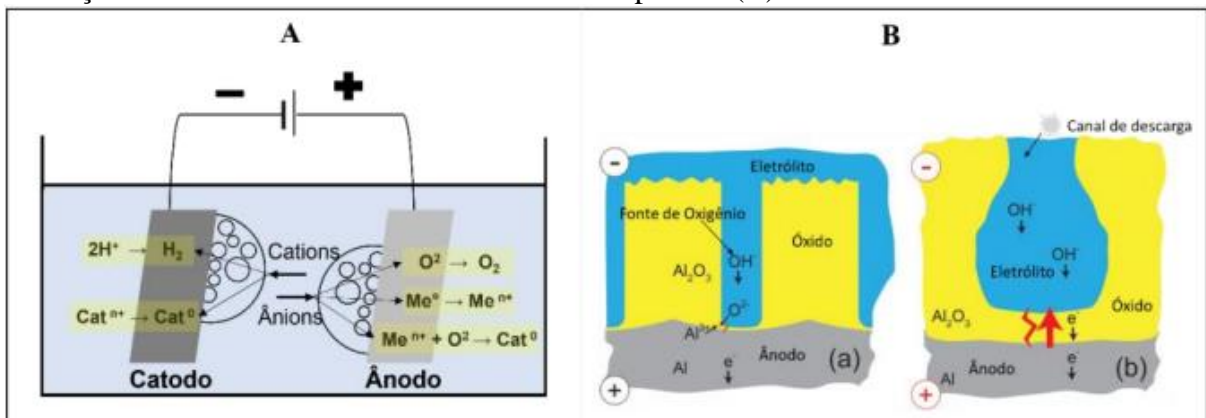
vantagens no sentido de custo, e conveniência. A síntese de filmes óxidos de nióbio possibilita diversas aplicações devido à formação de filmes com estruturas nanoporosas, como em processos catalíticos, sensores e biocompatibilidade. (Karlinsky, 2005; Rani et al., 2013; Wu et al., 2022).

### 3.3. Oxidação eletrolítica assistida a plasma

Sob a perspectiva da anodização, o processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma, também denominado de *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO), *Plasma Electrolysis* ou *Microarc Oxidation* (MAO), segue os mesmos princípios de uma anodização convencional, porém diferencia-se na manifestação de potenciais muito elevados quando executada no regime galvanostático. Nessas condições o campo elétrico torna-se intenso o suficiente para ionizar os gases na superfície óxido/eletrólito formando plasma (também referido como sparks, microarcs ou microdescargas elétricas dependendo da intensidade) (Rogov; Yerokhin; Matthews, 2017). Apesar da similaridade com a anodização, o processo PEO é considerado uma técnica distinta nos processos de modificação de superfície, devido as altas tensões que o sistema é submetido (YEROKHIN Et Al., 1999).

Durante uma anodização PEO, em potencial baixo, a oxidação ocorre através do transporte contínuo de íons  $\text{OH}^-$  que chegam até o substrato pelo eletrólito e dentro de uma fina camada de filme óxido passivo (Clyne; Troughton, 2019; Tsai; Chou, 2018). Nessas condições o eletrólito é vaporizado, o gás é ionizado formando uma bolha de vapor ionizado de plasma, nessas condições há a combinação dos átomos formando um filme óxido irregular e altamente poroso e observa-se luminosidade que depende da natureza dos metais presentes na solução (Clyne; Troughton, 2019).

Figura 1 – Sistema de uma célula eletroquímica em um processo de anodização (A) e a formação da camada de óxido com influência do plasma (B).



Fonte: Araújo (apud (Clyne; Troughton, 2019; Yerokhin et al., 1999))

Devido ao alto campo elétrico aplicado e a alta resistência imposta pelo óxido formado, ocorre a ruptura dielétrica da camada de óxido, liberando pontos de menor resistência a passagem de corrente. Com isso os numerosos sparks na superfície do metal são observados, e ocorre o espessamento da camada do filme óxido denso e com alta adesão ao substrato metálico (Tsai; Chou, 2018; Yerokhin et al., 1999). A alta adesão é principalmente resultado da difusão do oxigênio pela camada de óxido até o substrato metálico.

O processo de formação e exatidão de um evento de spark modifica o filme com a formação de poros, canais e perfurações, bem como a incorporação de elementos do eletrólito na estrutura da camada de óxido que se desenvolve na superfície em contato direto com o eletrólito, de maneira semelhante a um processo de deposição<sup>1</sup>. Simultaneamente, devido ao elevado campo elétrico, ocorre o transporte de íons (catiônicos e aniônicos) dentro da camada de óxido em direção à interface óxido/metal (Tsai; Chou, 2018; Yerokhin et al., 1999).

Os filmes sintetizados por esses processos possuem uma ampla possibilidade de aplicações, como uso em implantes biomédicos (Van Hengel et al., 2021), catalisadores (Samadi; Witonska, 2023) e processos de fotodegradação (Samadi; Witonska, 2023), aprimoramento da resistência a corrosão em alguns metais (Barik et al., 2005).

Porém uma das desvantagens da técnica abordada está no alto consumo de energia elétrica, pois para manter o estado de formação do plasma são necessárias tensões que podem variar de 200V até 700V (Lu et al., 2016). Outra desvantagem, segundo alguns autores (Clyne; Troughton, 2019; Lu et al., 2016; Tsai; Chou, 2018), está na formação de poros. As microdescargas elétricas que ocorrem através das bolhas de vapor resultam em microporos e outros danos estruturais, que podem se intensificar caso não haja um controle adequado do tempo, limite de tensão e temperatura do processo. A temperatura desse plasma pode variar de  $4 \cdot 10^3$  K até  $1,2 \cdot 10^4$  K com eventos de sparks com durações de milissegundos que constantemente fundem o filme óxido (Clyne; Troughton, 2019; Yerokhin et al., 1999).

### **3.4. Mecanismos envolvidos no processo PEO**

Estudos buscam entender os fundamentos dos processos eletrolíticos com a presença de plasma sob a ótica de resultados experimentais e predições teóricas (Clyne; Troughton, 2019; Gupta et al., 2007; Tsai; Chou, 2018; Yerokhin et al., 1999). Tendo em vista a natureza eletroquímica da técnica, análises de curvas de tensão-corrente oferecem indícios sobre mecanismos envolvidos no processo de formação do filme óxido e surgimento do plasma.

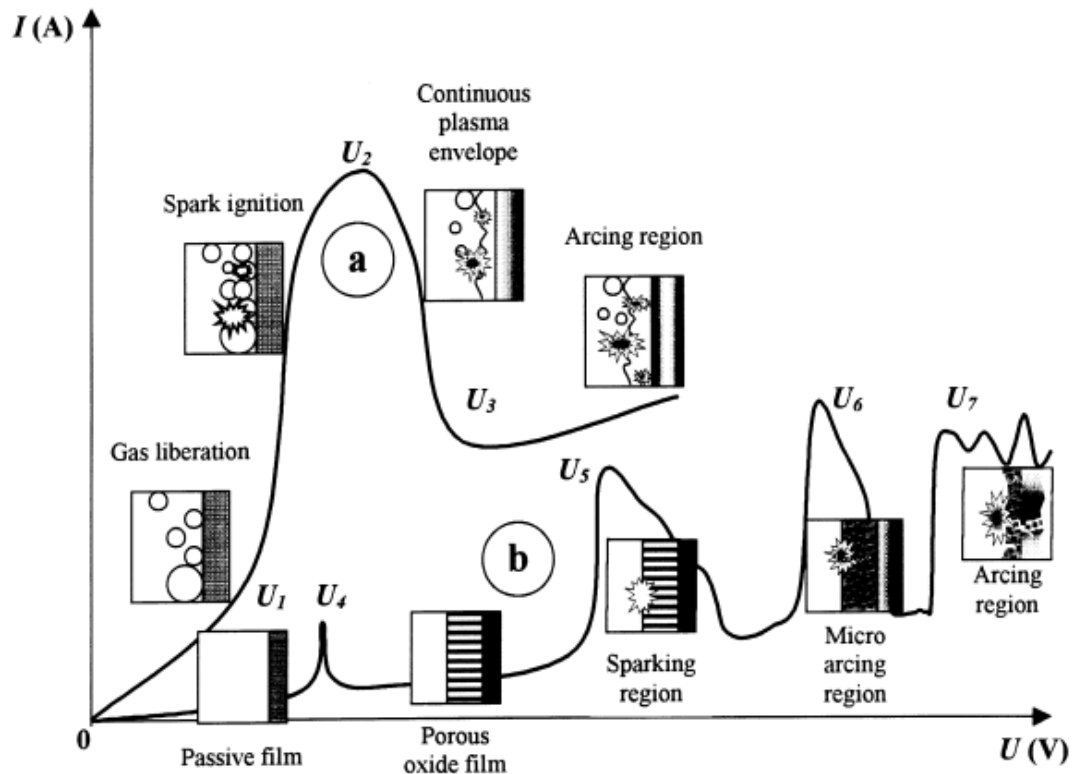
---

<sup>1</sup> O processo pode causar uma fratura na camada de óxido expondo uma fração mais profunda de óxido fino ou até mesmo o metal subjacente

Na Figura 2, na variação (a) da curva de tensão-corrente, observam-se os resultados da evolução da corrente em um sistema até o potencial inicial  $U_1$ , o que representa um aumento linear da corrente com o aumento da voltagem, em conformidade com a Lei de Ohm (Yerokhin et al., 1999). Nesses estágios, nota-se principalmente a presença de gás  $H_2$ .

Conforme estudos realizados por Gupta et al. (2007) e Yerokhin et al. (1999), à medida que o potencial aumenta, torna-se evidente a presença de plasma luminoso instável. A formação desse gás é atribuída à vaporização do eletrólito nas proximidades do eletrodo. O aumento do potencial até  $U_3$  apresenta bolhas de gás ionizado que envolvem o eletrodo, resultando na diminuição da corrente. Nesse estágio, o estudo descreveu o fenômeno como estável e identificou os parâmetros para um tratamento mais controlado (Yerokhin et al., 1999). No potencial mais elevado,  $U_4$ , o plasma torna-se mais intenso e recebe a denominação de arco elétrico. Nesse regime, o plasma é mais agressivo e danifica significativamente a superfície do eletrodo.

Figura 2 – Duas curvas eletroquímicas de Potencial vs Corrente apresentando a evolução do processo, em alto campo elétrico, num sistema catódico (curva-a) e num sistema anódico (curva-b) com a formação de um filme óxido.



Fonte: (Yerokhin et al., 1999).

Yerokhin (1999) apresentou estudos referentes aos mecanismos eletroquímicos com a presença de plasma. A Figura 2 curva b apresenta um sistema onde a formação de um filme óxido também ocorre na superfície além do plasma. Em potenciais baixos, de 0 até o ponto  $U_4$ , a cinética da reação segue uma tendência linear conforme a Lei de Ohm e, com o aumento do potencial além de um ponto crítico, o comportamento do sistema muda drasticamente. À medida que o potencial aumenta, de  $U_4$  até  $U_5$  o filme óxido poroso se espessa até um novo valor máximo de corrente até que em  $U_5$  o campo elétrico no filme alcance um valor crítico e ocorra ruptura dielétrica, com o aparecimento de fagulhas ou “sparks” pela superfície do filme. No estágio  $U_6$ , o mecanismo de formação do plasma desacelera, mas torna-se mais intenso, com plasmas de maior duração formando microarcos. Esses microarcos fundem elementos presentes no eletrólito, no substrato e no filme de óxido. Por último no estágio  $U_7$  o plasma se intensifica de tal modo que penetra no substrato, causando efeitos destrutivos na camada de óxido (Yerokhin et al., 1999).

### 3.5. Filmes óxidos sintetizados em PEO

Os filmes de óxidos metálicos obtidos através do processo PEO tendem a possuir maior espessura e porosidade. Isso se deve ao fenômeno de formação de plasma, que resulta na fusão do filme com elementos do eletrólito e do substrato. Após esse processo, o resfriamento subsequente conduz à formação de camadas robustas e porosas que aderem fortemente à superfície do metal. Esse método de síntese apresenta várias características notáveis, como a formação de uma estrutura de grãos finos e a presença de fases metaestáveis. Os revestimentos produzidos por meio do processo PEO são altamente atrativos em diversas aplicações, pois conferem resistência à fadiga sob carga, resistência à corrosão e podem modificar as propriedades térmicas dos filmes de óxido resultantes (Lugovskoy et al., 2013).

Óxidos de Al, Mg e Ti são os que apresentam maiores aplicações, que podem variar de componentes estruturais e de transporte até componentes de bioengenharia. A incorporação de partículas durante a síntese desses filmes também pode prolongar a vida útil desses materiais ou modificar suas propriedades, como aumentar sua hidrofobicidade ou aprimorar suas capacidades fotocatalíticas. (Lu et al., 2016; Lugovskoy et al., 2013).

### 3.6. Aplicação do PEO

Muitos estudos referentes ao tratamento de superfícies buscam aplicações em áreas biomédicas, onde a porosidade inerente dos filmes é aproveitada na integração com o organismo (Lu et al., 2016; Rizwan et al., 2018; Rudnev et al., 2016; Sowa; Simka, 2018). Filmes de ligas à base de implantes de titânio têm sido extensivamente estudados na síntese de revestimentos e outras modificações na composição dos implantes com o intuito de aumentar a biocompatibilidade do material (Rizwan et al., 2018). Conforme a literatura (Santos et al., 2022), estudos se mostraram promissores ao avaliar a aplicação de ligas de  $Ti_6Al_4V$  modificadas por meio de processos PEO, visando melhorar a resistência ao desgaste e outros aspectos relacionados à biocompatibilidade de implantes.

Além disso, é relevante destacar outros estudos que exploraram diversas aplicações para filmes gerados por meio do processo PEO. Por exemplo, as pesquisas conduzidas por Curran e Clyne (Curran; Clyne, 2005) abordaram as propriedades termofísicas de revestimentos de alumínio, revelando uma notável capacidade de resistência à deformação e, conseqüentemente, uma resistência significativa à fragmentação induzida pela expansão térmica. A fotodegradação também tem sido um foco notável na aplicação de óxidos produzidos por PEO, visto que pesquisas indicam que fotocatalisadores em pó demonstram resultados promissores na descontaminação de diversos poluentes (Karbasi et al., 2023).

### 3.7. Fenômeno oscilatório em oxidações anódicas

Reações oscilantes são um tópico de estudo que abrange diversas áreas da química, e são caracterizadas por processos cíclicos com variações periódicas da tensão ou da corrente em condições controladas e conhecidas (Cupić et al., 2021). Oscilações regulares na tensão ou corrente em função do tempo são registrados em processos de corrosão de metais ou outras reações eletroquímicas, como numa anodização ou corrosão (Liu et al., 2022). O aparecimento dessas oscilações pode trazer informações sobre mecanismos físicos e químicos desses processos.

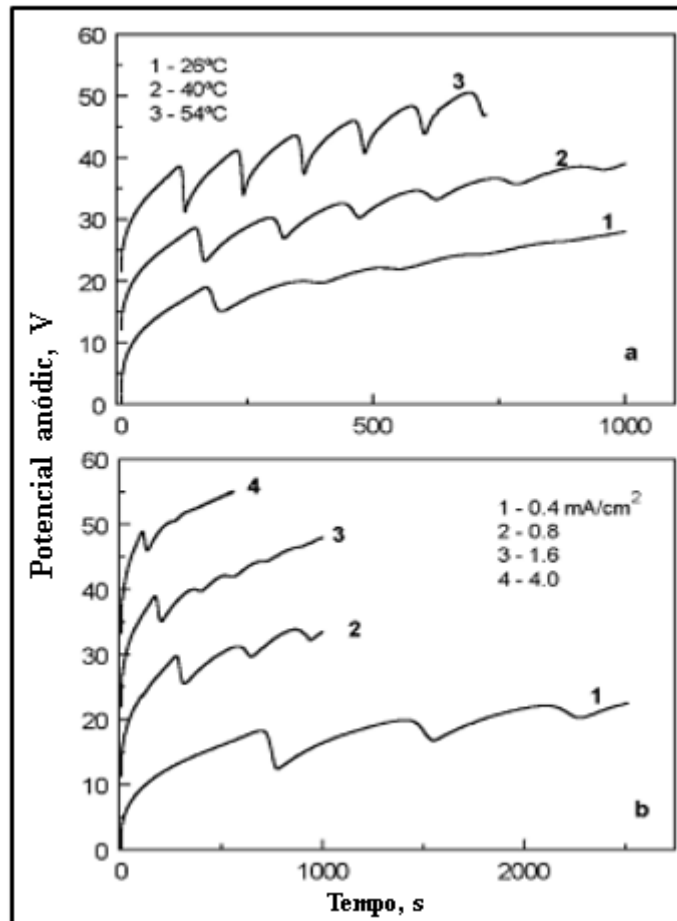
Em oxidações anódicas, oscilações na corrente em função do tempo são reportadas por diversos autores, porém com diferentes parâmetros para a manifestação do fenômeno oscilatório (Lee; Kim; Gösele, 2010; Liu et al., 2022; Podestá; Piatti; Arvíá, 1979; Schönleber; Krischer, 2012; Zhao et al., 2008). Ao estudar a anodização do alumínio em condições potencioestáticas e com eletrólito de ácido oxálico, autores observaram oscilações espontâneas na corrente com um aumento da sua amplitude e frequência com o tempo de tratamento e que resultaram em modificação na estrutura porosa dos filmes, como por exemplo, aumento do diâmetro e comprimento dos poros (Lee; Kim; Gösele, 2010). Os autores sugerem que o fenômeno oscilatório na corrente é resultado da oxidação anódica do alumínio controlada por difusão. Outro caso reportado por Schönleber e Krischer (Schönleber; Krischer, 2012) apresenta a formação de oscilações na corrente durante a oxidação anódica de silício em eletrólitos contendo flúor. As oscilações detectadas apresentam condições em que se manifestam com altas ou baixas amplitudes. Oscilações regulares na corrente em regimes potencioestáticos também foram detectadas em interfaces de Fe/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq), onde foi possível constatar a influência da concentração, as atividades de íons hidrogênio, a agitação e a temperatura no processo oscilatório. A análise desses parâmetros indicou a participação de várias reações eletroquímicas paralelas e contribuições difusionais que influenciam no fenômeno oscilatório (Podestá; Piatti; Arvíá, 1979).

Também foi reportado na literatura o aparecimento de oscilações no potencial em curvas em função do tempo (Parkhutika; Matveeva, 1999; Taveira et al., 2006; Zhao et al., 2008). Zhao (2008) detectou oscilações durante a oxidação do formaldeído em eletrodos de partículas de platina modificados um filme óxido de TiO<sub>x</sub>/Ti, em condições potencioestáticas e galvanostáticas. O autor propõe as oscilações detectadas são causadas pela formação e remoção de CO intermediário que bloqueia a superfície do filme óxido. Taveira (2006) detectou oscilações no potencial em anodizações galvanostáticas na síntese de tubos de óxido de titânio,

verificando que a presença do fenômeno resulta em nanotubos menos organizados, com morfologias irregulares e descolado da superfície do substrato

A Figura 3 apresenta alguns dos resultados para a anodização de Si obtidos por alguns pesquisadores (Parkhutik, 2001; Parkhutika; Matveeva, 1999) ao avaliar a influência da temperatura e densidade de corrente das oscilações, onde observa-se que as oscilações são amortecidas em condições de menor temperatura assim como condições de menor densidade de corrente.

Figura 3 –Curvas de tensão vs tempo durante a anodização do silício em ácido fluorídrico para (a) influência de diferentes temperaturas de eletrólito e, (b) influência de diferentes densidades de corrente nas oscilações.



Fonte: Adaptado de (Parkhutik, 2001)

Parkhutik *et al.* (Parkhutik, 2001; Parkhutik et al., 2000) estudaram de forma mais aprofundada esse fenômeno, observando oscilações do potencial em oxidações anódicas em regime galvanostático do silício em eletrólitos contendo flúor. Nesses estudos, os autores apresentam um possível mecanismo para o aparecimento das oscilações relacionado com um processo cíclico de dissolução, descolamento do filme anódico e posterior crescimento, o que



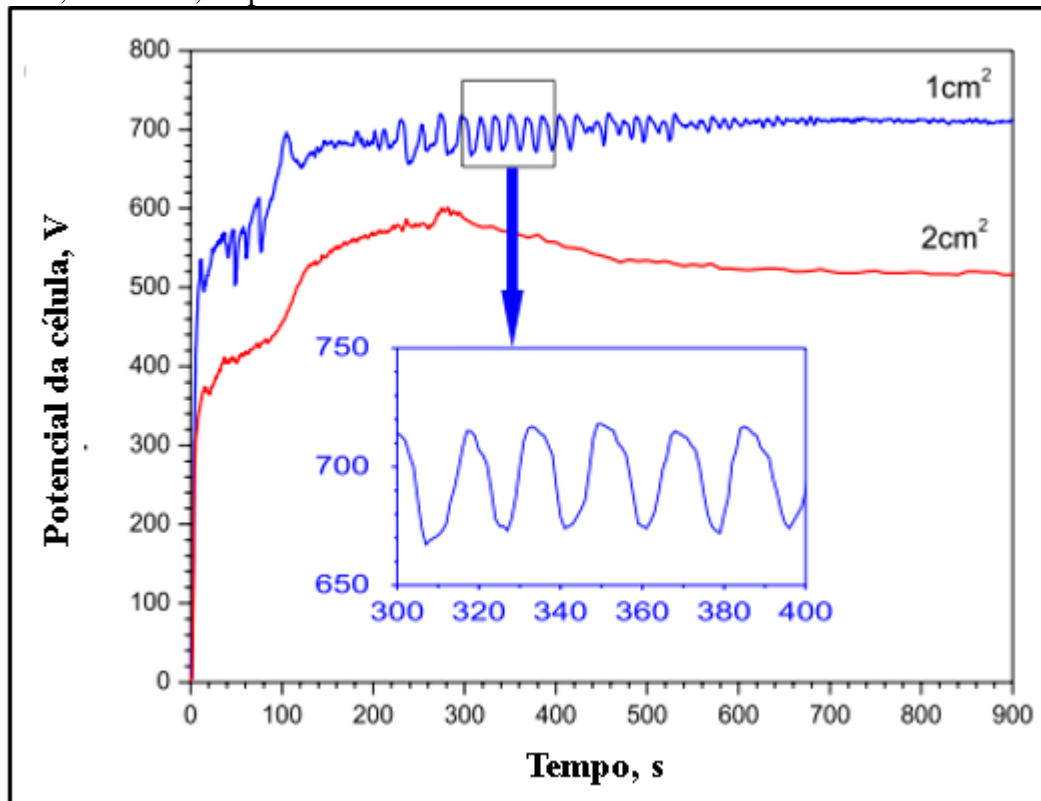
resulta em um filme com alto acúmulo de tensão e formado em camadas. Além disso, os autores observaram que nas condições estudadas, as oscilações eram influenciadas pela temperatura, concentração e pela agitação do eletrólito. Novamente, para o sistema de anodização em Si, os fatores que influenciam na manifestação da oscilação do potencial estão relacionados a dinâmica de dissolução do óxido, que por sua vez ocasiona efeitos na morfologia dos filmes de óxido formados.

### **3.8. Oscilações em alto campo elétrico**

As oscilações eletroquímicas ainda são fenômenos pouco entendidos, ocorrendo em diferentes condições em oxidações anódicas, e desta forma, é possível supor que anodizações em alto campo elétrico (como as realizadas em regime PEO) são ainda mais incomuns, sendo válido estudar como esse fenômeno influencia nas propriedades do filme sintetizado.

Poucos trabalhos na literatura detectam o aparecimento das oscilações nas condições de ruptura. Isso se dá por conta da dificuldade em registrar esses fenômenos uma vez que o sistema externo de conexão dos eletrodos à fonte de corrente utiliza sistema DC e AC de altas tensão e corrente. Realizar os registros deste tipo de sinal, de forma simultânea e com boa resolução, no momento que o processo está sendo realizado, envolve aparato e conhecimento técnico avançado, e nem sempre está disponível aos grupos de pesquisa que aplicam a técnica de PEO para modificação e tratamento de superfícies metálicas. Autores reportaram o fenômeno oscilatório nos sistemas que estudam, contudo o foco do trabalho estava no estudo da reavaliação da ruptura dielétrica na oxidação eletrolítica assistida por plasma do ferro-carbono. Portanto, seu tudo traz pequena contribuição à compreensão do fenômeno (Li et al., 2018). Ainda assim, os autores (Li et al., 2018) reportaram que as oscilações na tensão ocorreram durante a anodização de aço carbono 5%, com condições de densidade de corrente de  $0,32\text{A}/\text{cm}^2$  em solução eletrolítica de 8g/L de  $\text{NaAlO}_2$ . Esse estudo descreveu as oscilações com amplitudes baixas e frequências com duração de 400s com posterior desaparecimento. Os autores também destacaram que a manifestação do plasma e sua extinção estavam em sintonia com o comportamento oscilatório, com as descargas elétricas correspondendo aos pontos de maior potencial durante as oscilações (Li et al., 2018). A Figura 4 apresenta o resultado das oscilações descrito pelos autores.

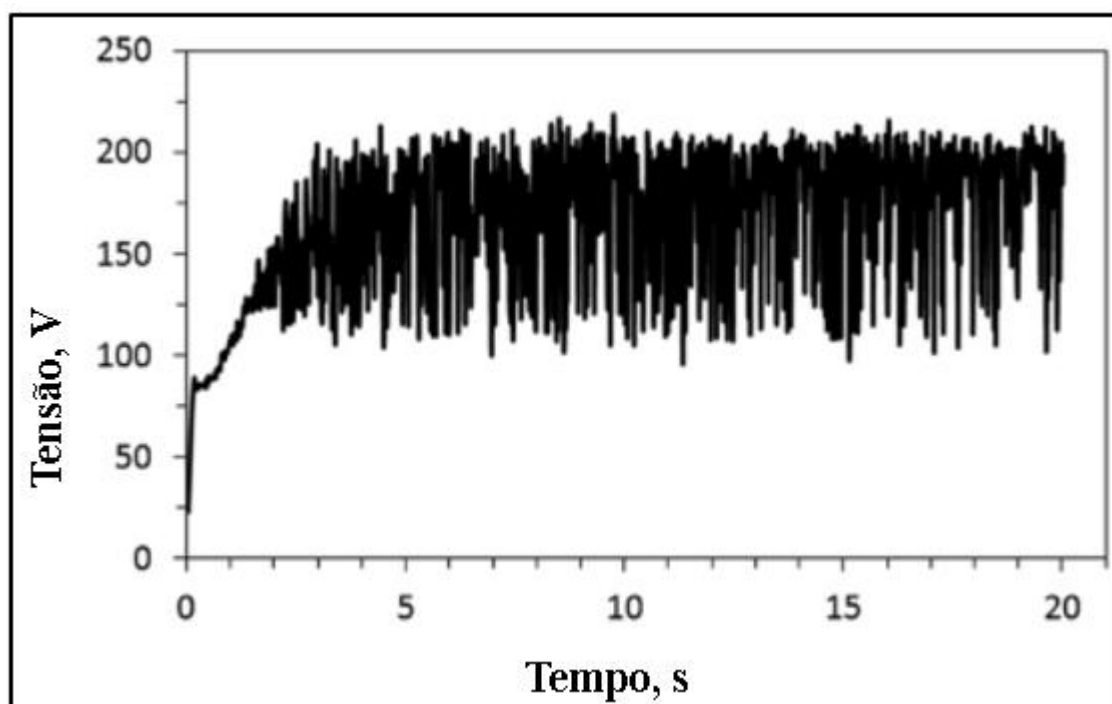
Figura 4 – Curvas de tensão vs tempo para amostras de aço carbono 5% anodizadas em PEO em duas condições de área de anodização de 1 cm<sup>2</sup> e 2 cm<sup>2</sup>, e com densidade de corrente 0,32 A/cm<sup>2</sup> e 0,16 A/cm<sup>2</sup>, respectivamente.



Fonte: Adaptado (Li et al., 2018).

Dehnavi *et al.* (2018) também detectaram um comportamento oscilatório ao estudarem o crescimento do óxido de magnésio e as características microestruturais de revestimentos sintetizados por processo PEO em eletrólitos de tetraborato de sódio, conforme a Figura 5. As oscilações detectadas por esses autores foram de alta frequência. As primeiras oscilações detectadas apresentaram baixa amplitude, porém aumentaram de intensidade com o passar do tempo de tratamento. Os autores propõem que as oscilações na voltagem são atribuídas a um tipo específico de descarga elétrica que ocorre mais profundamente no filme óxido, criando crateras e rachaduras no filme, desta forma formando uma larga massa derretida de óxido que reduz a resistência do revestimento e resulta na queda da tensão. A solidificação rápida dessa massa resulta num aumento da resistência e posterior elevação do sinal da tensão (Dehnavi et al., 2018).

Figura 5 – Comportamento oscilatório com grande amplitude e alta frequência observado no PEO de magnésio em eletrólito de tetraborato de sódio.



Fonte: Modificado de (Dehnavi et al., 2018).

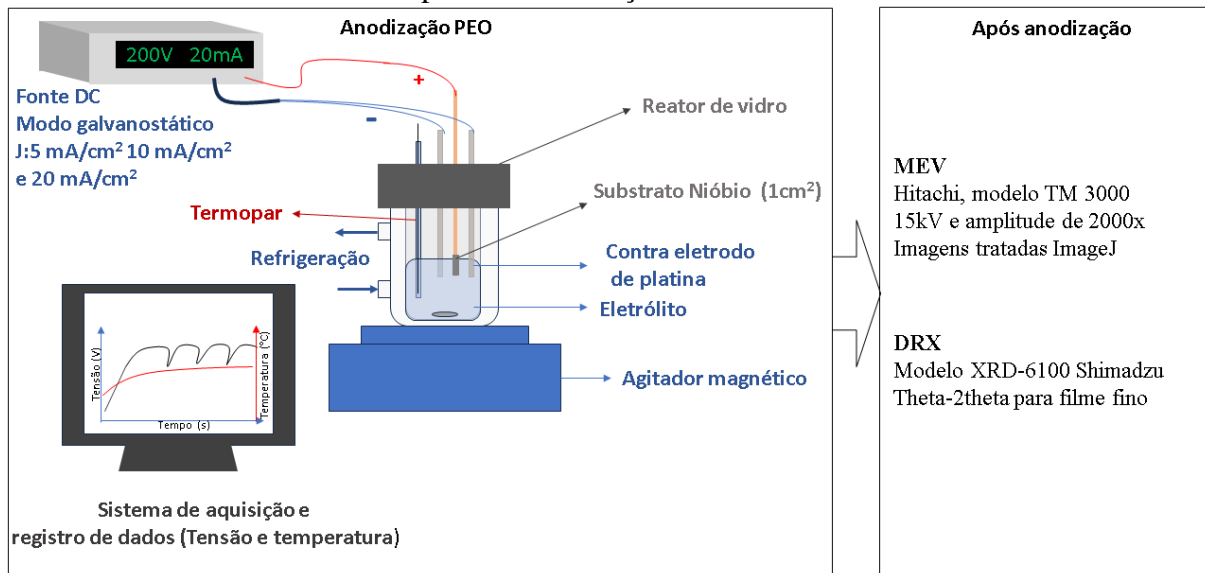
Outro estudo apresentado por Santos *et al.* (2019) descreveram a ocorrência de dois estágios principais na anodização por PEO do alumínio, um rápido aumento da tensão e posteriores oscilações na tensão em campos elétricos elevados. Essas oscilações apresentaram altas frequências e não excedem 100V de amplitude. Os eletrólitos utilizados foram de citrato de sódio, ácido cítrico e silicato de sódio, contendo nanopartículas de Ag (Ag-NPs) ou íons  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ ). Conforme proposto pelos autores (Santos et al., 2019), essas oscilações intensas ocorrem devido a um processo de destruição e reconstrução do filme óxido, além das descargas elétricas sobre a superfície do eletrodo, durante o evento de ruptura dielétrica.

Oscilações em tensão ou em corrente estão presentes em diversas condições tanto em PEO quanto em anodizações convencionais, possuindo diversas causas para sua manifestação, como apresentados no capítulo. O trabalho em questão busca aprofundar essa discussão ao encontrar condições não antes relatadas na literatura sobre a manifestação de oscilações de grande amplitude e baixa frequência em processos PEO. Poucos trabalhos apresentam investigações do fenômeno oscilatório em oxidações anódicas, e um número menor ainda de trabalhos apresenta investigação das oscilações em alto campo elétrico. Entender como esse fenômeno modifica o filme óxido formado e os possíveis mecanismos envolvidos é o que configura a singularidade do trabalho.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A exploração do sistema de anodização seguiu diferentes abordagens com a variação de parâmetros como tipo de eletrólito, temperatura, densidade de corrente e tempo de anodização, desta forma obtendo diferentes repostas eletroquímicas e morfológicas. O esquema abaixo representa o sistema utilizado (Figura 6) para todas as amostras, variando a temperatura, densidade de corrente e tempo de anodização. Primeiramente utilizou-se uma fonte de corrente contínua para anodizar as amostras de Nb em um reator de vidro com sistema de refrigeração. Os dados das curvas cronopotenciométricas foram obtidos *in situ* por meio de um sistema de registro. Após isso, as amostras foram caracterizadas obtendo informações sobre morfologia e cristalinidade.

Figura 6– Esquema do sistema para anodização dos filmes de óxido de nióbio, condições necessárias e técnicas utilizadas para caracterização.



Fonte: Própria do autor.

##### 4.1. Preparo do substrato

O substrato de Nióbio de 99,5% foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As amostras foram submetidas a um processo de corte a plasma obtendo fragmentos com espessura de 2 mm, altura de 5 mm e comprimento de 15mm. Após o corte, as superfícies foram lixadas com uso de papel lixa nas granulações de #100, #220, #400, #600, #800, #1000 e #1200. Após isso, o processo de polimento mecânico foi realizado com bloco de polir e água deionizada. A amostra preparada foi anexada a uma haste de cobre com garra de aço. A amostra presa na haste foi envolta em fita de politetrafluoroetileno. Uma área de 1 cm<sup>2</sup> foi exposta para ser posteriormente anodizada.

#### 4.2. Preparo do eletrólito

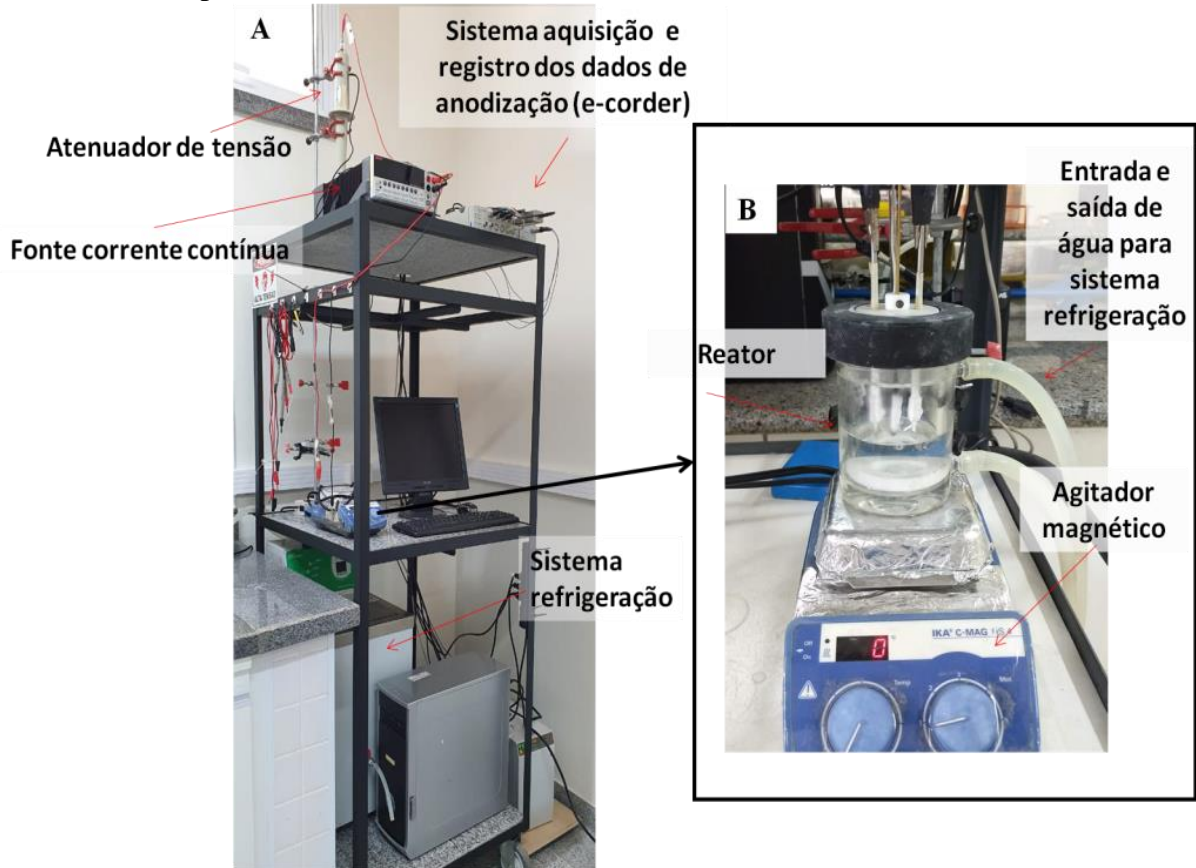
Durante as diferentes abordagens para se investigar o fenômeno oscilatório, foram utilizados três diferentes eletrólitos: ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  Marca Fluka analytical), hidróxido de potássio (KOH Marca Neon) e ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  Marca Sigma-Aldrich), todos com concentração de 0,1 mol/L. A área exposta de 1  $\text{cm}^2$  do substrato foi submergida na solução eletrolítica. Dentro do reator, a temperatura do eletrólito foi controlada por meio do banho termostático que circula o líquido refrigerante pelo reator. Durante a anodização o eletrólito foi mantido sob agitação moderada e constante.

#### 4.3. Sistema de anodização

O processo de anodização foi realizado em regime galvanostático, com um sistema de anodização composto por uma fonte de corrente contínua com capacidades máximas de 1100 V, 21 mA e potência máxima de 21 W. Os sinais de tensão entre os eletrodos foram registrados com um conversor analógico AD-DA (marca Edaq modelo e-Corder-410) com a ajuda de um divisor de alta-tensão. A vantagem desse sistema é permitir um registro de variação da tensão durante o processo de anodização, permitindo investigar o comportamento dos processos que ocorrem, conforme apresentado na Figura 7.

A eletrólise ocorre em um reator de vidro para banho termostaticado com aberturas para dois contra eletrodos de platina e um eletrodo de trabalho (no caso o substrato de Nb). Durante as investigações realizadas utilizou-se três corrente anódicas: 5 mA, 10 mA e 20 mA. Como a área do substrato submersa no eletrólito foi de 1  $\text{cm}^2$ , as densidades de corrente aplicadas foram de 5  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  e 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , respectivamente.

Figura 7 – Fotografia do (A) sistema de anodização, aquisição e registro de dados e (B) reator de vidro onde o processo de tratamento do Nb foi realizado.

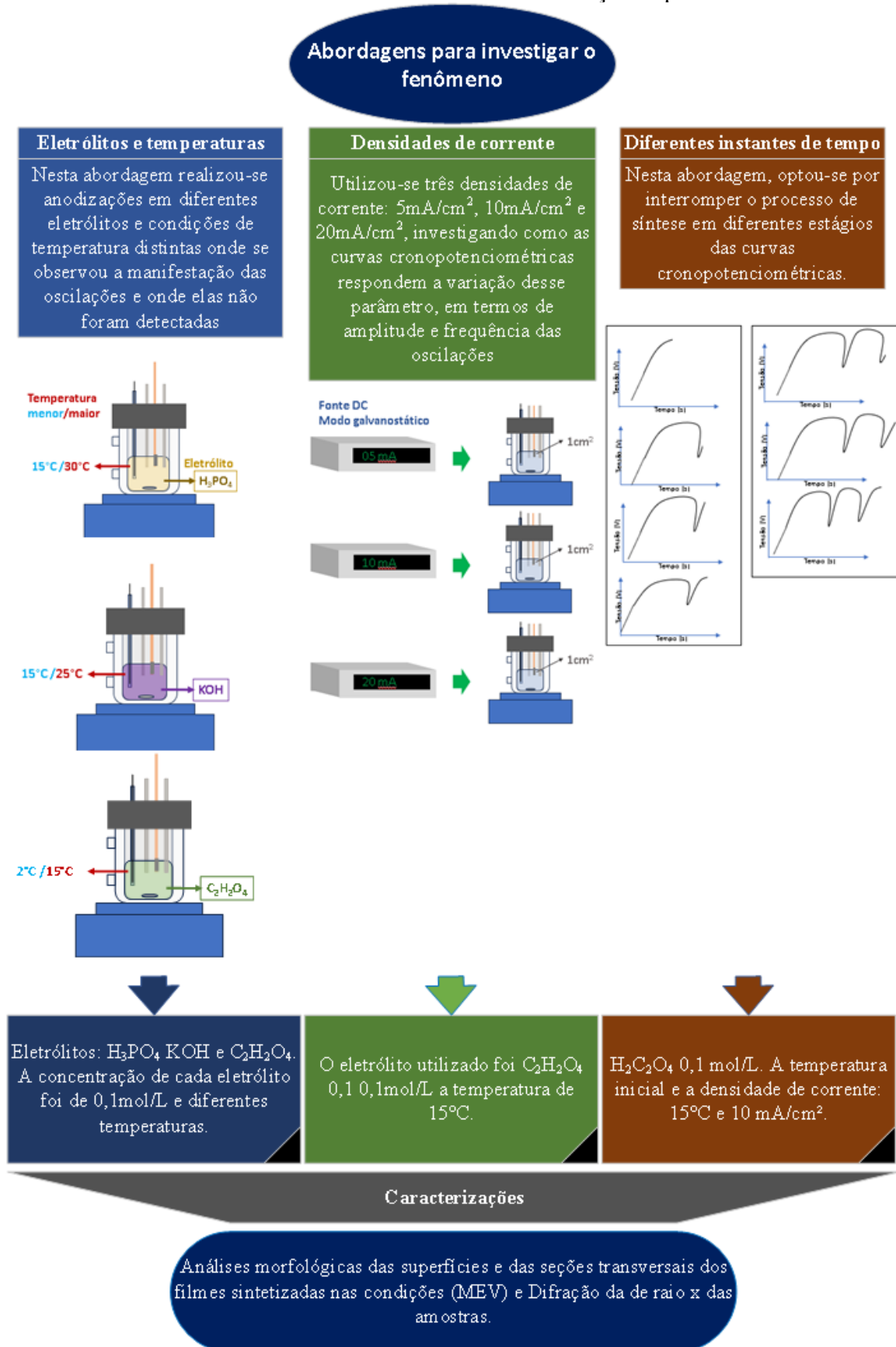


Fonte: (Araújo, 2023).

#### 4.4. Abordagens para investigar as oscilações

Para investigar o fenômeno oscilatório decorrente da anodização do nióbio em alto campo elétrico, utilizou-se três abordagens com as diferentes respostas morfológicas e eletroquímicas, permitindo compreender como algumas mudanças em parâmetros que influenciam na síntese de filmes anódicos. Desta forma investigou-se a manifestação das oscilações em diferentes composições de eletrólitos e em duas temperaturas onde detectou-se o aparecimento ou não das oscilações. Em seguida, investigou-se a influência de três condições de densidade de corrente na morfologia do filme em diferentes tempos de duração do fenômeno oscilatório. Após essas análises, investigou-se o fenômeno encerrando a anodização em diferentes tempos dentro de um ciclo oscilatório.

Figura 8 - Diagrama para representar cada abordagem utilizada para obter dados das amostras de filmes anódicos de nióbio sintetizados nas diferentes condições e parâmetros.



#### 4.5. Nomenclatura das amostras

Para simplificar a organização dos dados, nomenclaturas das amostras foram utilizadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Código das amostras e as respectivas condições.

<b>Condição</b>	<b>Código da amostra</b>
Nióbio submetido à 5mA/cm <sup>2</sup> na investigação em diferentes densidades de corrente	Nb05
Nióbio submetido à 10mA/cm <sup>2</sup> na investigação em diferentes densidades de corrente	Nb10
Nióbio submetido à 20mA/cm <sup>2</sup> na investigação em diferentes densidades de corrente	Nb20
Amostra com anodização encerrada antes do aparecimento da oscilação	AO
Amostra com anodização encerrada alguns segundos após o início do primeiro ciclo oscilatório	C1P1
Amostra com anodização encerrada após mais de um minuto do início do primeiro ciclo oscilatório	C1P2
Amostra com anodização encerrada ao final do primeiro ciclo oscilatório.	C1P3
Amostra com anodização encerrada alguns segundos após o início do segundo ciclo oscilatório	C2P1
Amostra com anodização encerrada após mais de um minuto do início do segundo ciclo oscilatório	C2P2
Amostra com anodização encerrada ao final do segundo ciclo oscilatório	C2PFinal

Fonte: Própria do autor.

#### 4.6. Caracterizações morfológicas e de composição do revestimento anódico

Com intuito de verificar as diferentes respostas morfológicas resultantes da influência dos parâmetros estudados nas três diferentes abordagens metodológicas, analisou-se a porosidade dos filmes anódicos sintetizados e a seção transversal. Para obtenção das micrografias do filme e sua composição, utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura de bancada, marca Hitachi, modelo TM 3000 com acessório de análise elementar por espectrômetro de energia dispersiva, presente no laboratório Finep 2 na UFSCar campus Sorocaba. A tensão utilizada foi de 15 kV e na amplitude de 2000x. As imagens foram tratadas por meio do software ImageJ, para obter dados sobre a área dos poros, a densidade de poros, o número de poros e a espessura do filme.

Para a análise de seção transversal, as amostras foram embutidas em resina epóxi cristal 2001 da marca *Redelease* a temperatura ambiente. A superfície da amostra embutida foi lixada manualmente com a sequência 120, 220, 400, 600, 1000 e 1200 mesh. Para o polimento, foi



realizada a rotação de 90 ° no sentido de lixamento a cada troca de lixa e utilizado água destilada para minimizar o aquecimento.

Todos os dados de espessura e porosidade foram realizados em triplicata com obtenção de micrografias de MEV em três diferentes pontos para cada réplica das amostras das diferentes abordagens descritas anteriormente.

#### **4.7. Caracterização estrutural**

Análises estruturais foram realizadas com difratogramas obtidos através da medição em difratômetro de Raios X (DRX). O equipamento utilizado é o modelo XRD-6100 Shimadzu, com tubo A-45-Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), a 40 kV e 30 mA. Os ensaios foram realizados na condição de theta-2theta para filme fino com intervalo de ângulo  $2\theta$  de 10° até 80°, passo de 0,02° por 2,4 segundos.

Com os difratograma das amostras realizou-se o cálculo de tamanho de cristalito com base na equação de Scherrer (Patterson, 1939), conforme a equação abaixo:

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos\left(\frac{x}{2}\right)}$$

Sendo B o tamanho de cristalito, K é uma constante numérica que para as condições estudadas e será considerada 0,9,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-x incidente (0,15406 nm), L é a dimensão linear da partícula determinada a partir da análise da largura à meia altura, x é o ângulo de Bragg e é estimado com base no ângulo  $2\theta$  do pico analisado e convertido em radianos.

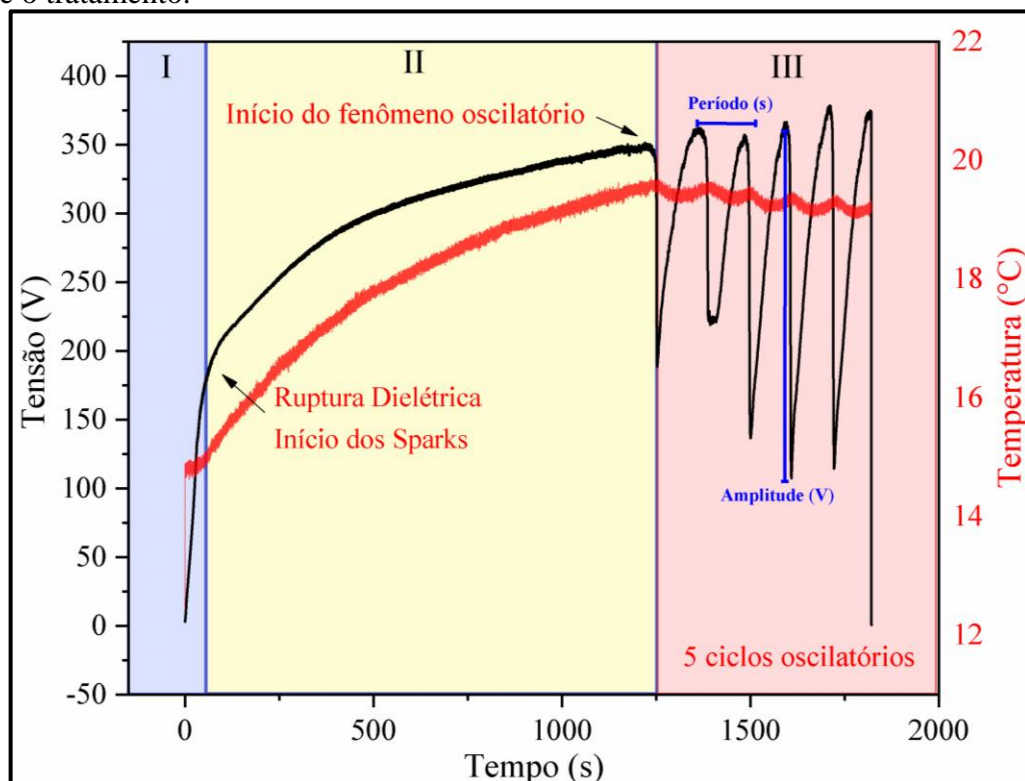
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados resultados experimentais referentes as três abordagens investigativas: investigou-se a manifestação das oscilações em diferentes temperaturas, a influência da densidade de corrente no comportamento oscilatório e a investigação do filme em diferentes instantes de tempo dentro de um ciclo oscilatório.

### 5.1. Análise da curva oscilatória

As oscilações na tensão em curvas de PEO são um comportamento incomum no registro de curvas galvanostáticas, todavia existem segmentos dela que são semelhantes a outras curvas (Parkhutika; Matveeva, 1999; Podestá; Piatti; Arvíá, 1979; Schönleber; Krischer, 2012; Taveira et al., 2006), portanto é relevante analisá-las de forma seccionada. A Figura 9 apresenta a curva seccionada em três estágios observáveis: uma curva com alta taxa de variação da tensão em função do tempo, porém com curta duração (estágio I); a próxima seção da curva compreende uma diminuição da taxa de variação da tensão e marcada pelo aparecimento do plasma (sparks) na interface óxido/eletrólito (estágio II); já o aparecimento das oscilações de baixa frequência são o alvo de estudo do projeto e definem a última seção da curva (estágio III).

Figura 9 - Curva cronopotenciométrica da anodização do Nb em PEO com manifestação do fenômeno oscilatório nas condições de 20mA/cm<sup>2</sup> e temperatura inicial de 15°C e eletrólito 0,1 mol/L de H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Em vermelho o registro *in-situ* da variação da temperatura do eletrólito durante o tratamento.



Fonte: Própria do autor.

No estágio I ocorre o primeiro espessamento de um filme de óxido que é resistivo à passagem de corrente, seguindo um comportamento linear com uma variação da tensão em função do tempo praticamente linear (Parkhutik, 1991; Yerokhin et al., 1999). Esse processo está presente na anodização de diversos substratos de diferentes metais válvula, e compreende a formação de um filme fortemente aderido ao substrato metálico.

O estágio II inicia-se com a ruptura dielétrica do filme óxido, resultando na diminuição de sua resistência a passagem de elétrons e, conseqüentemente, numa redução evidente na inclinação da curva. A diminuição da taxa de variação de tensão com o tempo se deve a vários fatores, entre eles, diminuição da resistividade global do filme de óxido barreira em função da presença de canais expondo o substrato metálico, alteração da espessura de forma não homogênea e presença de sparks. Nesse estágio, durante o a síntese do filme, a eletrólise da água é evidente e resulta em bolhas de gás na superfície do eletrodo de nióbio (Clyne; Troughton, 2019; Tsai; Chou, 2018). Nessa etapa, o campo elétrico é intenso o suficiente para ionizar os gases na superfície do filme formando plasma (sparks) de baixa intensidade nessa etapa, o campo elétrico é intenso o suficiente para ionizar os gases na superfície do filme, formando, aleatoriamente, plasma (sparks) de baixa intensidade. A presença deste fenômeno juntamente com a anodização do metal modifica o óxido de nióbio, formando um revestimento altamente poroso e mais espesso (Clyne; Troughton, 2019).

O estágio III é o foco de estudo do trabalho, e de acordo com a figura 8, podemos extrair algumas informações. O fenômeno oscilatório se manifesta naturalmente e não é originado de uma variação externa da tensão proveniente da fonte. As frequências dessas oscilações têm valores baixos, na ordem de  $1,7 \cdot 10^{-3}$  a  $8,6 \cdot 10^{-3}$  Hz, e amplitude elevada na ordem de 150 V. Ao analisar o comportamento de um ciclo oscilatório, observa-se uma queda brusca na tensão seguida de um aumento lento da tensão em função do tempo, semelhante ao formato de transiente de tensão observado no estágio I. Esse aumento da tensão prossegue até valores próximos ao início, antes da queda brusca de tensão, onde a curva alcança novamente um valor máximo de tensão seguido de uma nova queda da tensão. E assim o ciclo de oscilação se repete de forma bem controlada, dependendo das condições de anodização (tempo, composição e temperatura do eletrólito). A Figura 8 ilustra esse comportamento oscilatório até cinco ciclos, momento em que a anodização foi interrompida propositalmente

Uma das propriedades que definem anodizações em PEO é a presença do plasma. No entanto, observou-se que no início do estágio III, o plasma que até então presente na superfície do filme de óxido, para de se manifestar no momento que ocorre a queda repentina da tensão.

E com o aumento da tensão até um valor máximo, detectou-se novamente os sparks nos picos de tensão máxima. Uma hipótese para explicar tal comportamento é devido à queda da tensão, pois o campo elétrico deixa de ser intenso o suficiente para ionizar os gases (Clyne; Troughton, 2019; Yerokhin et al., 1999).

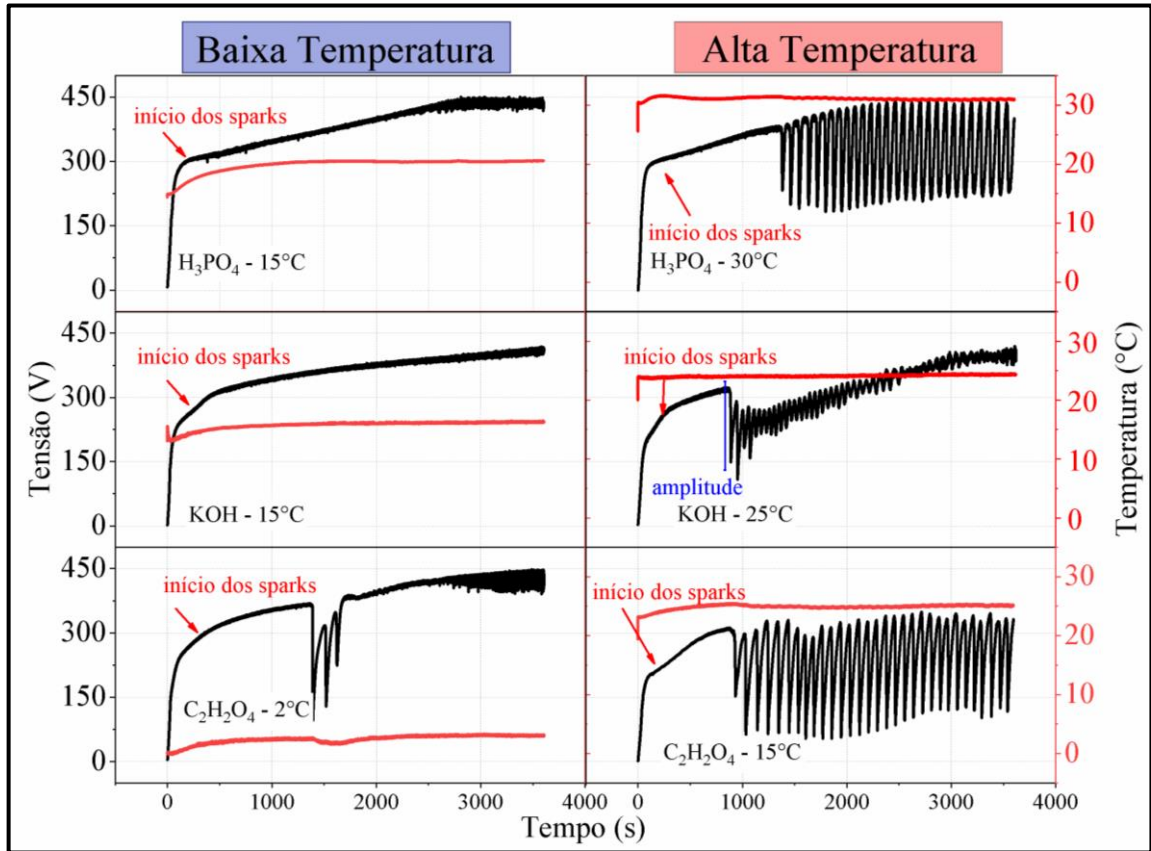
O registro da temperatura também pode fornecer resultados interessantes para o estudo do fenômeno oscilatório. No estágio I a temperatura dentro do reator inicial de 15°C, previamente regulada pelo fluxo contínuo de água do banho termoequilibrado, começa a aumentar à medida que a tensão aumenta. A temperatura aumenta até o início do fenômeno oscilatório (aproximadamente 19°C), a partir do estágio III observa-se uma diminuição na temperatura seguindo uma variação semelhante as oscilações na tensão. Essa diminuição na temperatura pode ser explicada pela ausência dos sparks e diminuição do efeito Joule durante o início de um ciclo oscilatório. O comportamento oscilatório da temperatura análogo ao da tensão pode ser resultado do novo aumento da tensão e da nova manifestação dos sparks nos picos de tensão.

Esses resultados indicam que o comportamento oscilatório pode ser influenciado por diferentes condições de eletrólito, temperatura e densidade de corrente, exibindo condições específicas em que o fenômeno ocorre ou não. Em situações em que ele se manifesta, os três estágios representados na Figura 8 se tornam observáveis. Portanto, investigar as condições que desencadeiam as oscilações é relevante para compreender como determinados parâmetros experimentais afetam a curva cronopotenciométrica e as propriedades dos filmes de óxido formados.

## **5.2. Diferentes condições de eletrólito e temperatura**

Nas condições estudadas, a temperatura do eletrólito fornece evidências para condições onde o fenômeno oscilatório se manifesta. De acordo com a Figura 10, para cada composição de eletrólito estudado, existe uma condição de menor temperatura onde as oscilações não se manifestam e outra de maior temperatura em que o fenômeno se manifesta dentro do intervalo de tempo investigado de 1 hora. Esses resultados indicam que, para cada condição experimental estudada, a influência da temperatura do eletrólito afeta o fenômeno oscilatório, sendo necessário um aumento da temperatura para que o fenômeno se manifeste, como observado no caso do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Figura 10 - Curvas cronopotenciométricas em diferentes condições de temperatura e tipo de eletrólito.

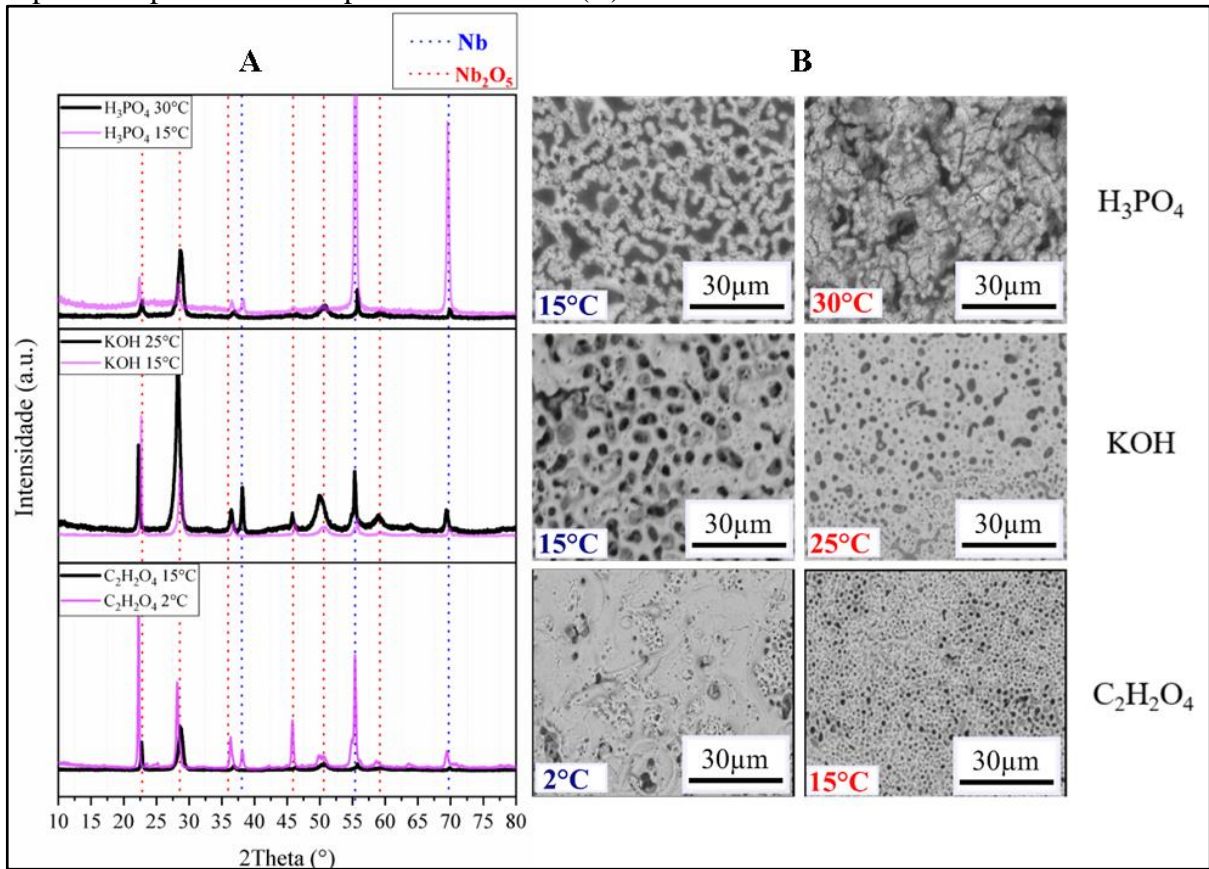


Fonte: Própria do autor.

O comportamento oscilatório nos eletrólitos ácidos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) apresentou curvas semelhantes, todavia na condição de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  em baixa temperatura, observa-se o que parece ser o início da formação de um fenômeno oscilatório que não se desenvolve.

A Figura 11 apresenta as características morfológicas e estruturais dos filmes óxidos formados em diferentes condições de temperatura e eletrólito. Com esses dados é possível observar uma possível influência do eletrólito na morfologia da camada do filme óxido poroso.

Figura 11 – Difratograma das amostras em diferentes eletrólitos (A) e as micrografias das superfícies porosas das respectivas amostras (B).



Fonte: Própria do autor.

A Figura 11 apresenta as micrografias das amostras em diferentes temperaturas. Cada imagem apresenta uma estrutura porosa distinta provavelmente influenciada pelo eletrólito e o mecanismo formador do canal de descarga elétrica. Os picos detectados correspondem a Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico e Nb cúbico, de acordo com os padrões JCPDS n° 27-1003 e JCPDS n° 36-789, respectivamente.

A Tabela 3 apresenta valores de tamanho de cristalito calculados a partir da equação de Scherrer utilizando como referência o pico de 22° do difratograma referente a fase ortorrômbica presente na Figura 11. A mudança de temperatura dos eletrólitos influencia no tamanho de cristalito das amostras, pois, na anodização realizada nos eletrólitos H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH, a redução da temperatura resulta em um aumento do tamanho de cristalito. Já nas amostras preparadas no eletrólito C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a diminuição da temperatura resulta na diminuição do tamanho de cristalito.

Tabela 3 – Tamanhos de cristalino das amostras preparadas em diferentes eletrólitos e em duas condições de temperatura para cada eletrólito: 15°C e 30°C para H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 15°C e 25°C para KOH, 2°C e 15°C para C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Eletrólito	Tamanho de cristalito (nm)	
	Menor temperatura	Maior temperatura
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	67,5	22,8
KOH	102,4	90,6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	73,8	108,2

Fonte: Própria do autor.

Alguns estudos em anodizações convencionais indicam que o tamanho do cristalito pode ser influenciado por dois fatores: a temperatura e o tipo de eletrólito. Temperaturas mais altas podem resultar em cristalitos maiores devido ao aumento da taxa de deposição (Andrade; Ferreira; Valerio, 2017). Além disso, o eletrólito pode influenciar o crescimento dos filmes, pois, segundo Dissanayake et al. (2003), a presença de grupos hidroxila pode favorecer a cristalização por reações de policondensação que liberam água e formam cristalitos maiores.

No entanto, nas anodizações por PEO, observa-se o efeito contrário para amostras preparadas em H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e KOH. Supõe-se que o plasma e as oscilações na tensão presentes na síntese desses filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> influenciam o crescimento dos cristalitos, resultando em tamanhos menores, mesmo em temperaturas de eletrólitos mais altas. Em contrapartida, na amostra preparada em C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, observa-se um aumento no tamanho do cristalito com a elevação da temperatura, o que é coerente com a literatura. Esses resultados demonstram que, embora se formem estruturas organizadas em processos PEO, muitos fatores ainda podem influenciar o crescimento dessas estruturas, conferindo complexidade ao sistema.

Observa-se que a morfologia varia conforme a temperatura do eletrólito aumenta em comparação com as amostras anodizadas em uma temperatura mais baixa. Em temperaturas mais baixas, as amostras apresentam uma superfície com morfologia heterogênea, com variações na quantidade e no tamanho dos poros em regiões específicas ou a formação de formas irregulares de poros. Em temperaturas mais altas, os poros têm forma mais homogênea e distribuídos na superfície. A amostra produzida na solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a 30 °C mostrou fissuras, provavelmente devido ao acúmulo de estresse durante a anodização.

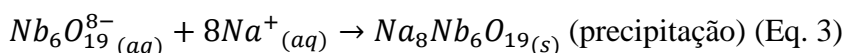
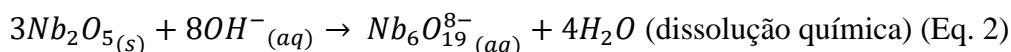
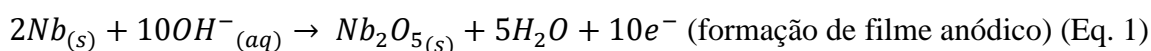
Os valores de pH e condutividade da solução eletrolítica foram medidos antes da anodização das amostras, conforme demonstrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de pH, temperatura e condutividade do eletrólito para a abordagem de diferentes eletrólitos e temperatura, anodizado com densidade de corrente de 20 mA/cm<sup>2</sup>.

Eletrólito	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (mS/cm <sup>2</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2°C	1,8	22,2
	15°C	1,4	17,8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	15°C	1,7	11,0
	30°C	1,5	8,8
KOH	15°C	12,9	20,3
	25°C	13,2	18,1

Fonte: Própria do autor.

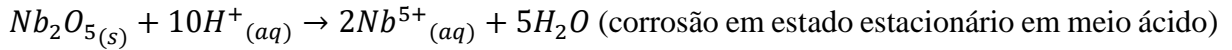
Nos eletrólitos ácidos, os valores de pH são semelhantes, mas as condutividades diferem devido ao equilíbrio de dissociação de prótons nas soluções aquosas de ácido fosfórico. A solução de KOH apresenta valores mais elevados de pH e condutividade. Esses parâmetros físico-químicos podem estar relacionados com a reação de equilíbrio do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com espécies aquosas Nb<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>-z</sup>/Nb(OH)<sub>4</sub><sup>+</sup>/Nb<sup>+5</sup> solúveis devido à alta tensão imposta e pH extremamente ácido ou básico com base em um diagrama de Pourbaix <sup>2</sup>(Sowa et al., 2016) De acordo com a literatura (Asselin; Ahmed; Alfantazi, 2007; Freitas; Bulhões, 1997; Sowa et al., 2016), em condições de pH alto em solução de NaOH e dentro da região de platô de passivação, as seguintes reações são esperadas:



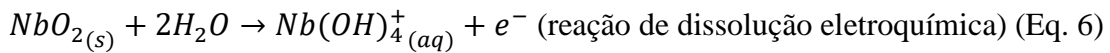
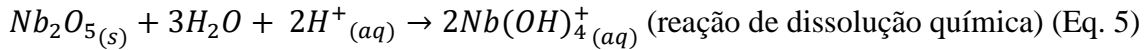
Assim, em um pH elevado e com um campo elétrico imposto, uma reação de dissolução química e precipitação ocorre após a formação inicial do filme anódico. Por outro lado, em condições de pH baixo, podem-se esperar as seguintes reações:

<sup>2</sup> O diagrama de Pourbaix é uma representação gráfica que mostra a estabilidade de espécies químicas em solução aquosa em relação ao pH e ao potencial elétrico.





(Eq. 4)

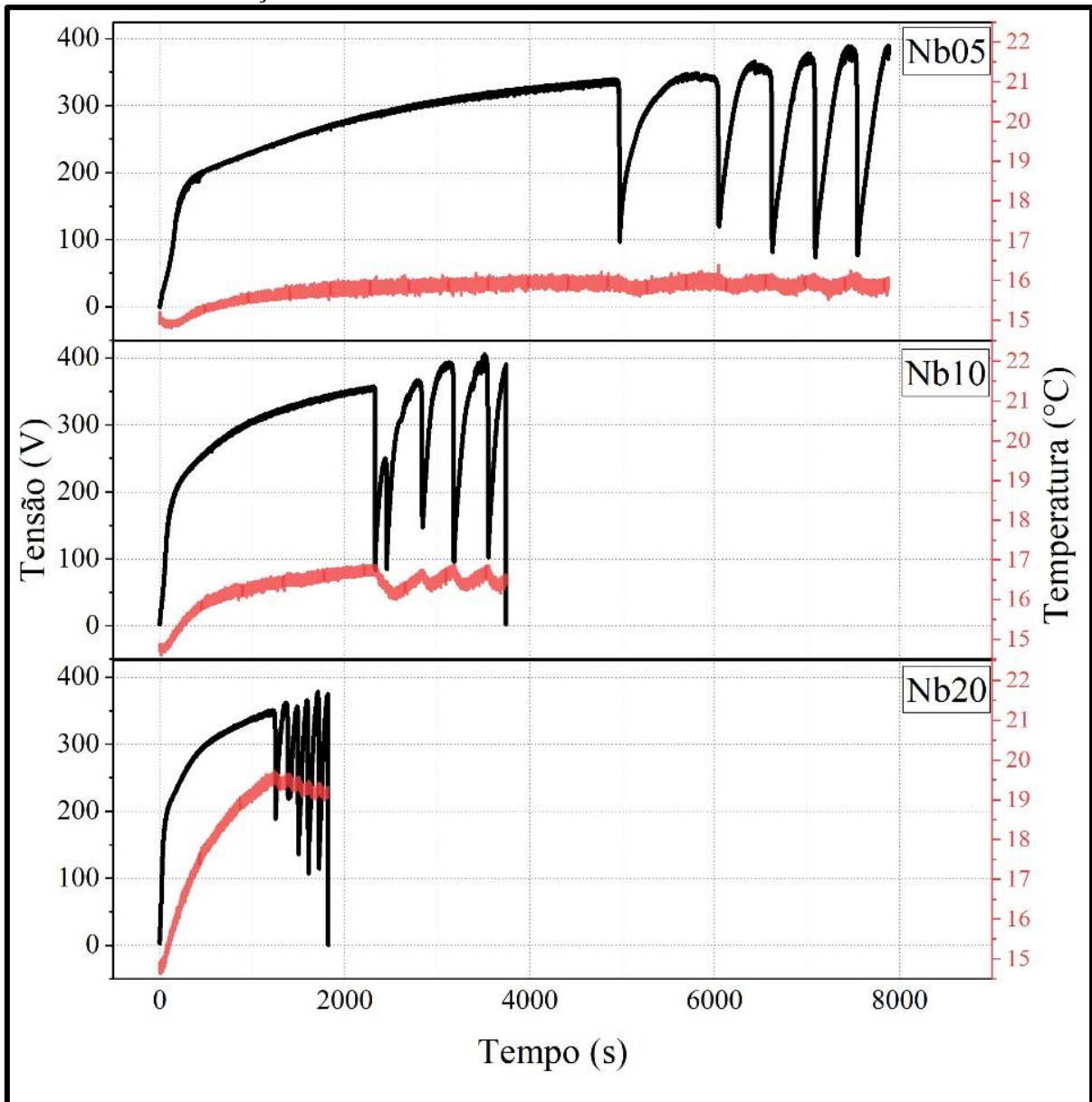


A anodização de Nb em regime de campo alto com formação contínua de uma camada dielétrica de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dentro do regime de polarização anódica passiva/transpassiva é bastante razoável, tendo em vista a condição de PEO. Portanto, dependendo do pH e da temperatura do eletrólito, várias espécies iônicas de niobatos e Nb-oxo-hidróxidos podem estar presentes durante a anodização por PEO (Asselin; Ahmed; Alfantazi, 2007; Bard, 2017).

### 5.3. Análise do comportamento oscilatório em diferentes densidades de corrente

A aplicação de diferentes densidades de corrente pode fornecer resultados relevantes sobre o comportamento da curva. Com os resultados expressos na Figura 12, a partir da manifestação das oscilações em todas as condições e seu encerramento se deu após a formação de cinco ciclos oscilatórios. As amostras Nb05, Nb10 e Nb20 foram submetidas as densidades de corrente de 5mA/cm<sup>2</sup>, 10 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Com essas informações pode-se supor que a densidade de corrente não é fator determinante para o surgimento das oscilações, mas influencia na amplitude, frequência das oscilações e tempo de início do fenômeno.

Figura 12 – Curvas cronopotenciométricas de amostras preparadas em diferentes densidades de corrente:  $5\text{mA/cm}^2$ ,  $10\text{mA/cm}^2$  e  $20\text{mA/cm}^2$  respectivamente para as amostras Nb05, Nb10 e Nb20 indicada pela curva preta; em vermelho destaca-se as curvas de temperatura coletada in situ durante a anodização.



Fonte: Própria do autor

Analisando o tempo de aparecimento de cinco ciclos na Figura 12 observa-se uma correlação entre a densidade de corrente e sua influência na velocidade de formação do filme e de manifestação do fenômeno, pois à medida que a densidade de corrente aumenta o tempo necessário para o aparecimento das oscilações diminui. A Tabela 5 apresenta a influência que o aumento da densidade de corrente exerce na amplitude e na frequência das oscilações. Esses resultados demonstram que o aumento da tensão gera um aumento da amplitude média dos ciclos, já a o inverso é observado para a frequência média dos ciclos, pois o aumento da

densidade de corrente resulta na diminuição da frequência. Esses resultados exemplificam a influência da densidade de corrente na velocidade de reação do processo.

Tabela 5 – Dados de amplitude e frequência média das oscilações nas diferentes densidades de corrente.

Nome das amostras	Densidade de corrente (mA/cm <sup>-2</sup> )	Amplitude (V)	Frequência (10 <sup>-4</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Temperatura máxima (°C)
Nb05	5	271±9	1,7±3	16,4
Nb10	10	233±10	3,7±5	16,8
Nb20	20	208±8	9,2±4	19,7

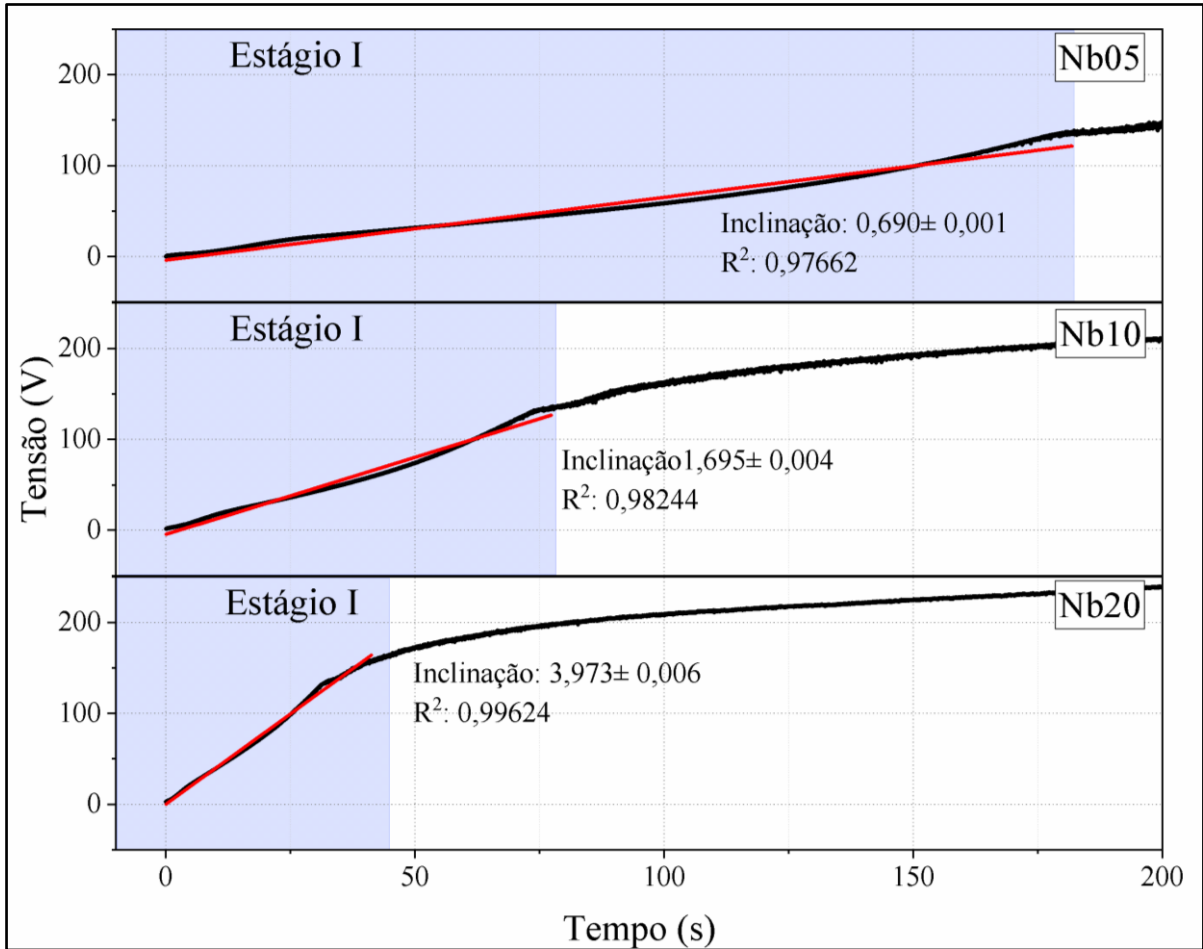
Fonte: Própria do autor

A temperatura inicial em cada amostra foi de 15,0°C, porém devido ao processo de PEO ser altamente energético, as micro descargas contribuem para o aumento da temperatura do sistema, sendo possível notar que em cada condição de densidade de corrente, a temperatura máxima que o sistema alcança aumenta. Na amostra Nb05 a temperatura máxima registrada foi de 16,4°C, para amostra Nb10 foi de 16,8°C e a amostra Nb20 apresentou uma temperatura máxima de 19,7°C. É importante notar que a temperatura apresentou variações em sincronia com o fenômeno oscilatório, possivelmente devido ao surgimento e desaparecimento dos "sparks" durante o comportamento oscilatório.

É conhecido na literatura (Araújo, 2023; Li et al., 2018; Parkhutik, 1991; Tsai; Chou, 2018) que a temperatura exerce grande influência no processo de formação de filmes óxidos em alto campo elétrico, porém é difícil atribuir uma influência precisa que ela exerce. Isso porque a mudança na temperatura causa uma mudança correspondente em muitos parâmetros experimentais, como por exemplo na taxa de dissolução do filme óxido em eletrólito neutro. Além disso, segundo alguns autores (Clyne; Troughton, 2019; Parkhutik, 2001, 1991; Parkhutik et al., 2000), o aumento da temperatura pode contribuir no amortecimento de oscilações observadas no estudo de silício em eletrólito ácido, com uma variação de dois graus ser suficientes para esse feito.

Na Figura 13, o estudo da inclinação da curva no estágio 1 pode fornecer um resultado sobre a velocidade do processo de formação do filme, pois essa etapa corresponde a formação de um filme óxido metálico compacto e pouco poroso. Nessa etapa, foi extrapolado um comportamento linear, para desta forma realizar um ajuste a fim de obter a taxa de variação tensão em função do tempo para cada amostra.

Figura 13 – Inclinação do estágio I das curvas cronopotenciométricas obtidas das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente de 05 mA/cm<sup>2</sup>, 10 mA/cm<sup>2</sup>, e 20 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente, e em vermelho destaca-se ajuste linear para estimar a taxa de variação do estágio I.



Fonte: Própria do autor

Os resultados obtidos apresentam um aumento da taxa de variação da tensão do estágio I das curvas cronopotenciométricas à medida que as amostras foram submetidas a maiores densidades de corrente. A amostra Nb05 apresentou a menor taxa de variação da tensão,  $0,960 \pm 0,001$  V/s, a amostra Nb10 apresentou um valor de  $1,695 \pm 0,004$  V/s e a amostra Nb20 obteve a maior taxa de variação da tensão em função do tempo,  $3,973 \pm 0,006$  V/s. Segundo a lei de Ohm, quando uma corrente constante é aplicada e não há alterações na área superficial, o aumento de voltagem é constante e linear em relação à resistência, devido à formação da camada de barreira de óxido (Parkhutik; J.M. Albella, 1992; Yerokhin et al., 1999). A taxa de variação da voltagem em função do tempo ( $dV/dt$ ) permanece constante até que uma espessura crítica de óxido e uma voltagem específica acionem a segunda fase. Tendo em vista esse

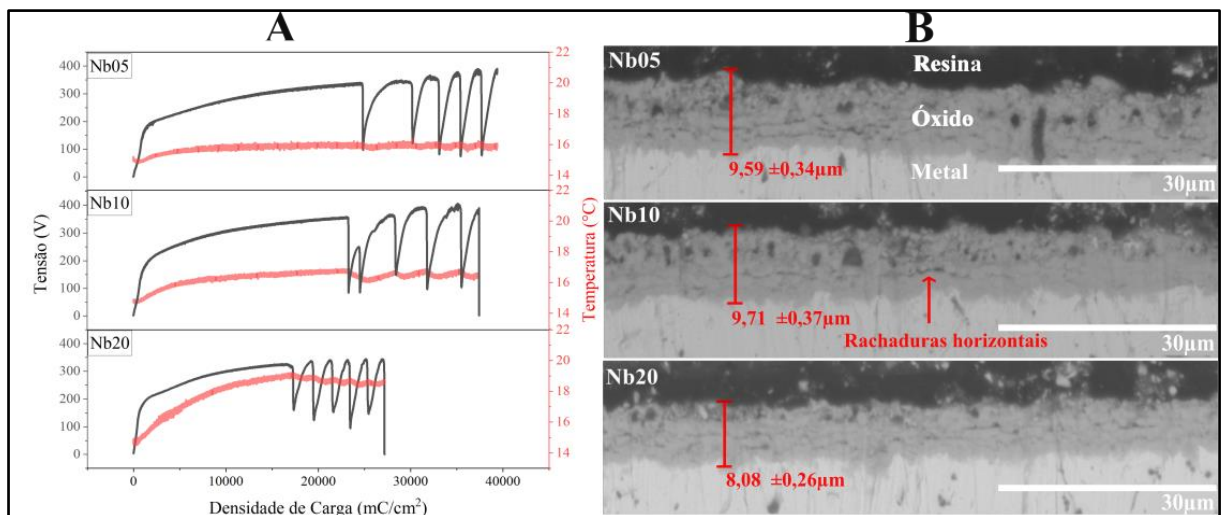
aspecto, o aumento na velocidade de formação do filme compacto é influenciado pelo aumento da densidade de corrente aplicada.

### 5.3.1. Análise da seção transversal

A análise da seção transversal foi realizada a fim de obter uma estimativa sobre a espessura do filme óxido sintetizados em diferentes condições de densidade de corrente, além de observar a interface óxido/eletrólito e a possível formação de camadas. A Figura 14 representa a conversão dos dados de tempo da Figura 12 para um gráfico de tensão em função da carga, essa modificação foi realizada pois filmes com cargas maiores tendem a serem mais espessos tendo em vista que parâmetros como densidade de corrente e área do filme anodizado foram mantidas constantes.

Observa-se no caso da Figura 14 (A) que a carga total transferida tanto no caso da amostra Nb05 e da amostra Nb10 foram muito próximas o que está condizente com a formação de um filme óxido de espessura similar  $9,59 \pm 0,34\mu\text{m}$  e  $9,71 \pm 0,37\mu\text{m}$ , respectivamente. A diferença está na curva Nb20 no qual menos carga foi necessária para formação de cinco ciclos oscilatórios, e conseqüentemente, um filme com espessura menor foi formado,  $8,08 \pm 0,26\mu\text{m}$ .

Figura 14 – Curvas cronopotenciométricas das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente respectivamente de  $05 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ mA/cm}^2$  e  $20 \text{ mA/cm}^2$ , em  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol/L}$  a  $15^\circ\text{C}$ (A) e micrografia da seção transversal das amostras preparadas em resina (B).



Fonte: Própria do autor

A Figura 14 (B) apresenta a seção transversal dos filmes óxidos, no qual pode ser observado a resina utilizada para dar suporte a amostra, o filme óxido formado pela anodização e o substrato metálico. A região eletrólito/óxido representada pela região resina/óxido, possui uma estrutura altamente porosa e irregular. Na região próxima a interface óxido/metal, o filme

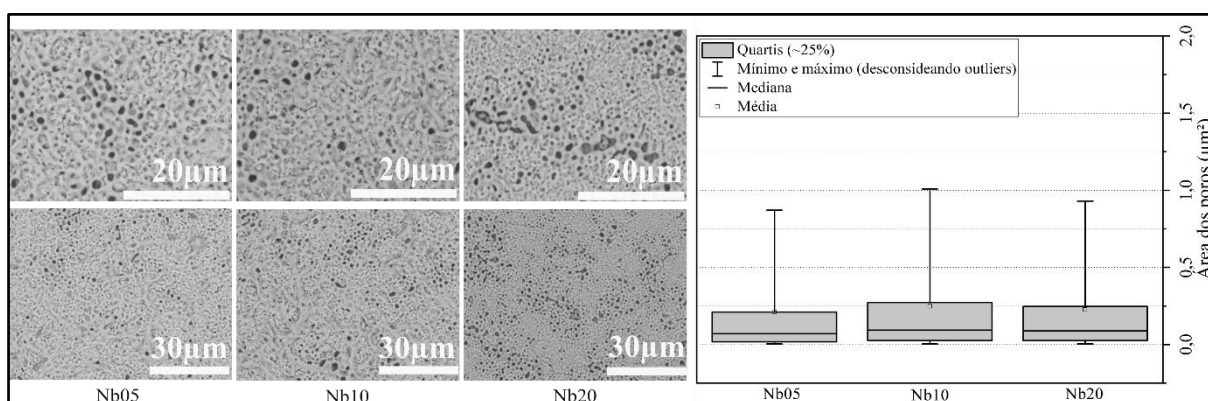
formado é menos irregular e mais compacto. Ao observar a camada como um todo, nota-se rachaduras horizontais por todo o filme, essas estruturas podem estar relacionadas a um processo de descolamento do filme, como foi estudado por Parkhutik *et al.* nos estudos com o silício (Parkhutik, 2001; Parkhutik et al., 2000; Parkhutik; J.M. Albella, 1992; Parkhutika; Matveeva, 1999).

Em estudos sobre a anodização de silício em condições brandas (Parkhutik, 2001, 2001; Parkhutika; Matveeva, 1999), observou-se o surgimento de oscilações. Nessas pesquisas, as rachaduras horizontais foram atribuídas a um processo de descolamento isotrópico e subsequente reconstrução do filme óxido, que ocorre em conjunto com a dissolução do filme óxido no eletrólito, resultando na formação de um filme em camadas. Pode-se supor que um comportamento análogo ocorra nas amostras anodizadas em PEO, com um possível processo de aumento de tensão do filme e formação de camadas com um possível processo de dissolução que será abordado em seções posteriores.

### 5.3.2. Análise da superfície porosa de amostras de diferentes densidades de corrente.

Outra análise com microscópio eletrônico de varredura foi realizada ao estudar a superfície porosa do filme óxido, investigando se esse parâmetro exerce influência na densidade dos poros e no tamanho dos poros.

Figura 15 – Micrografia das superfícies porosas sintetizadas em diferentes densidades de corrente em  $C_2H_2O_4$  0,1mol/L a 15°C(A) e o gráfico boxplot com a distribuição do tamanho das áreas dos poros (B).



Fonte: Própria do autor

A Figura 15 apresenta a superfície do filme, com poros de áreas variadas e um gráfico boxplot contendo um panorama do conjunto de dados correspondente ao tamanho de todos os poros das diferentes amostras. O menor tamanho de poro detectável para todas as amostras foi de  $0,004\mu m^2$ , porém o maior valor possível (desconsiderando outliers) variou dependendo da

amostra, porém nenhuma tendência em função do aumento da densidade de corrente foi detectada. Para cada amostra, Nb05, Nb10 e Nb20 os poros de maior tamanho possuem área de respectivamente  $0,535\mu\text{m}^2$ ,  $0,575\mu\text{m}^2$  e  $0,630\mu\text{m}^2$ . Na Figura 14 é possível observar poros com áreas superiores aos limites máximos apresentados no boxplot, porém esses valores compõem menos de 0,5% do conjunto total de dados, logo não foram considerados na análise. A Tabela 6 apresenta resultados da densidade de poros e a área média dos poros. Nota-se mesmo que a densidade de corrente modifique as características das curvas oscilatórias, poucas modificações são perceptíveis na superfície do filme oxidado que possa ser associada ao fenômeno oscilatório.

Tabela 6 – Relação da densidade de poros e a área média dos poros das amostras preparadas em diferentes densidades de corrente.

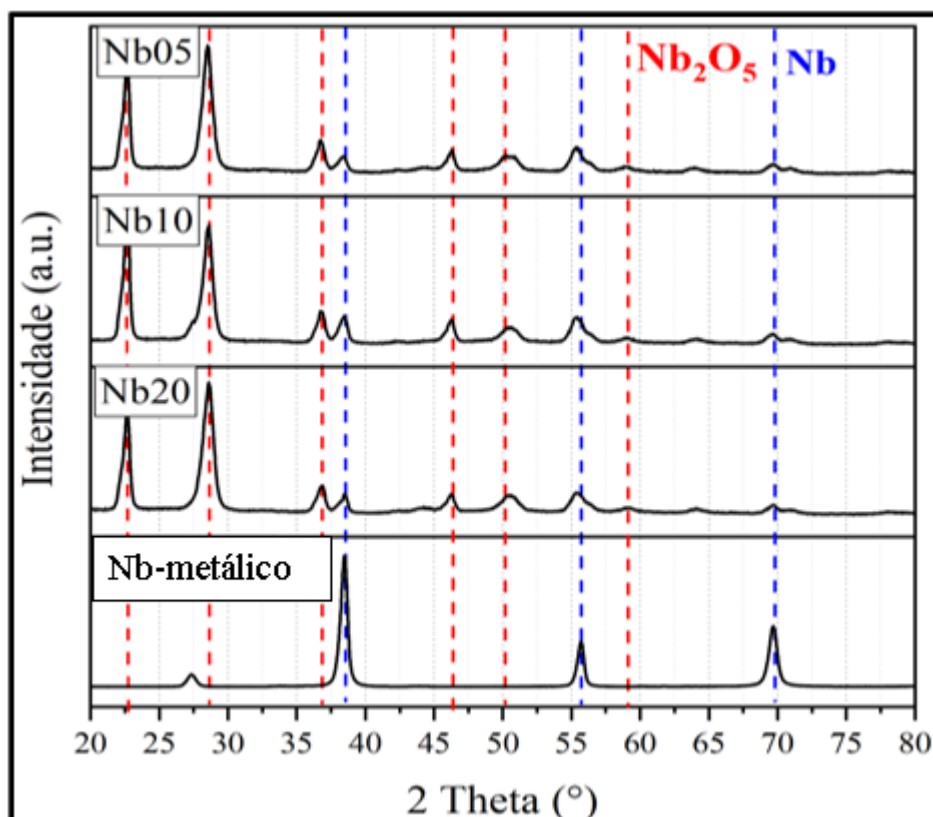
Amostra	Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidade de poros (poros·10 <sup>-1</sup> /μm)	Área média dos poros (μm <sup>2</sup> )
Nb05	5	5,0±0,4	0,24 ±0,09
Nb10	10	5,2±0,3	0,26 ±0,07
Nb20	20	6,3±0,6	0,25±0,08

Fonte: Própria do autor.

### 5.3.3. Análise microestrutural dos revestimentos

Por meio da difração de raios-x foi possível determinar as fases cristalinas do filme óxido sintetizado na anodização. Essa técnica permite investigar a estrutura dos óxidos de nióbio formados com a manifestação do fenômeno oscilatório. A Figura 16 apresenta o difratograma contendo os picos atribuídos ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ao Nb metálico.

Figura 16 – Difratoograma do nióbio metálico e das amostras Nb05, Nb10 e Nb20 com densidade de corrente respectivamente de 05 mA/cm<sup>2</sup>, 10 mA/cm<sup>2</sup> e 20 mA/cm<sup>2</sup>, preparadas em C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1mol/L a 15°C.



Fonte: Própria do autor

Em todas as amostras anodizadas em diferentes densidades e corrente apresentam picos correspondentes com o padrão JCPDS n° 27-1003 relacionado ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico e o padrão JCPDS n° 36-789 referente ao Nióbio no sistema cúbico. Desta forma tem-se a confirmação de que o filme anodizado possui óxido na forma Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Não houve modificação da estrutura cristalina com a mudança da densidade de corrente. Não se detectou nenhuma tendência significativa na mudança do tamanho de cristalito a depender da densidade de corrente. A Tabela 7 exemplifica esses resultados:

Tabela 7 – Tamanhos de cristalino das amostras preparadas em diferentes eletrólitos.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)
Nb05	17,8
Nb10	19,7
Nb20	16,9

Fonte: Própria do autor.



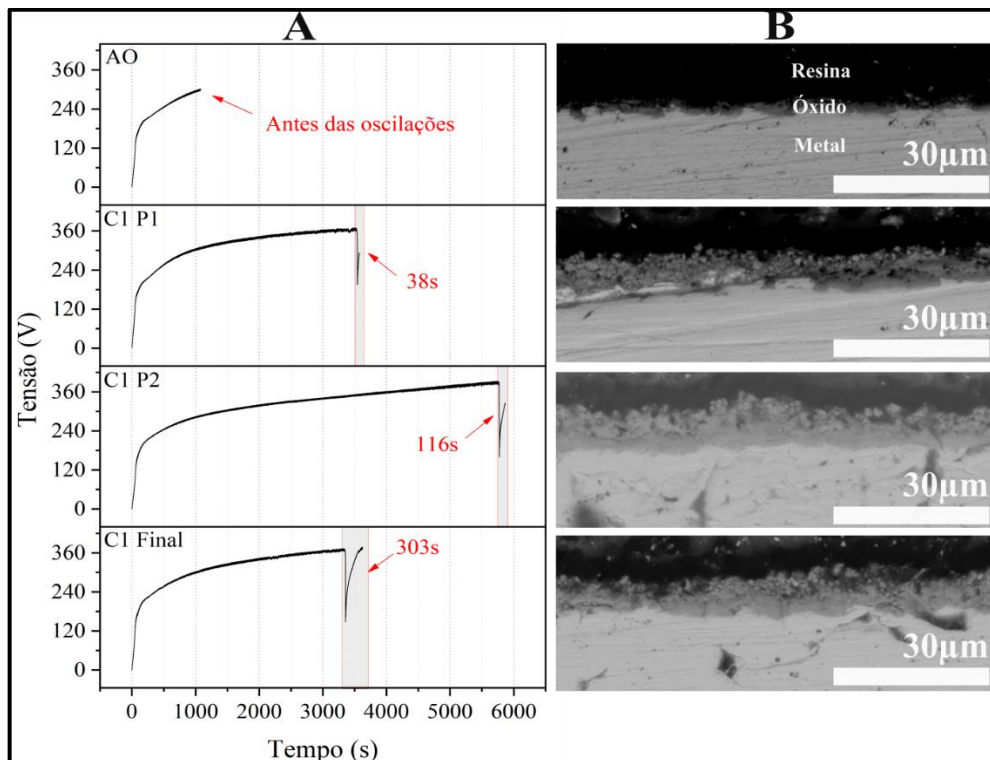
#### 5.4. Análise evolução das oscilações em um ciclo oscilatório

Os filmes anódicos foram sintetizados em PEO nas condições de temperatura inicial de 15°C, eletrólito de  $C_2H_2O_4$  com concentração de 0,1mol/L e com o processo encerrado em diferentes instantes de tempo percorrido no primeiro ciclo de tensão em que este fenômeno se manifesta. Essa abordagem buscou analisar como o crescimento do filme óxido evolui em diferentes pontos na curva cronopotenciométrica. Estabeleceu-se como um ciclo oscilatório o processo inicial de queda da tensão com o posterior aumento até um ponto máximo de tensão, logo antes de ocorrer um novo processo oscilatório.

##### 5.4.1. Análise do primeiro ciclo oscilatório

Conforme observado na Figura 17-A, o processo PEO do Nb foi encerrado em diferentes pontos: antes do aparecimento das oscilações (AO), que ocorreu durante o estágio II e após a ruptura dielétrica do filme; os dois outros tempos (C1P1 e C1P2) após a primeira queda na tensão, no início do estágio III; e no ponto final caracterizado após uma considerável passagem de tempo durante um ciclo oscilatório, que se repete novamente um pouco depois deste momento em que a anodização foi encerrada.

Figura 17 – Curvas cronopotenciométricas encerradas em diferentes tempos de evolução do fenômeno oscilatório até um primeiro ciclo (A) e imagens da seção transversal das respectivas amostras obtidas (B). As condições de síntese foram  $C_2H_2O_4$  0,1mol/L, em 15°C e densidade de corrente de 10mA/cm<sup>2</sup>.



Fonte: Própria do autor

Na Figura 17-B a seção transversal da amostra AO apresenta a menor camada entre as amostras, com  $2,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , o que é condizente com a curva cronopotenciométrica, pois o processo foi o de menor duração, logo a quantidade de carga submetida ao sistema foi menor. Na amostra AO é evidente a camada de óxido compacta que se forma antes da ruptura dielétrica no Estágio I, porém com poucas modificações devido a presença dos micro-arcos característicos do PEO (Clyne; Troughton, 2019). A interface eletrólito/óxido da amostra AO, poucos poros e estruturas irregulares são detectadas, pois o processo de formação de micro-arcos ainda está iniciando, a sua contribuição na modificação da superfície do filme ainda é pouca.

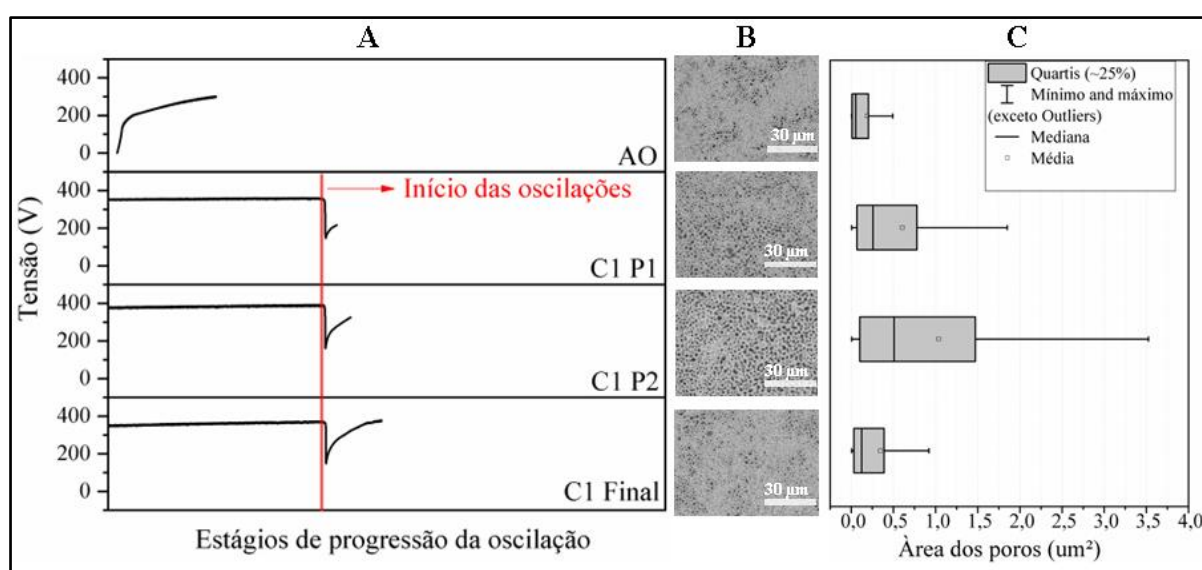
As amostras C1P1, C1P2 e C1 Final, possuem respectivamente espessuras de  $6,6 \pm 0,3 \mu\text{m}$ ,  $7,3 \pm 0,5 \mu\text{m}$  e  $7,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . A interface eletrólito/óxido delas apresenta estruturas irregulares, poros e rachaduras. Nessa interface é evidente a contribuição dos micro-arcos na modificação da superfície do filme, porém a interface óxido/metal é mais compacta e sem essas quantidades de estruturas irregulares. As rachaduras podem ser ocasionadas devido a um processo de acúmulo de estresse mecânico durante a formação do filme (Parkhutik, 2001; Parkhutik et al., 2000; Parkhutik; J.M. Albella, 1992; Parkhutika; Matveeva, 1999). Contudo, não se nota a formação de rachaduras horizontais, como as observadas nas imagens da seção transversal com cinco ciclos oscilatórios em diferentes densidades de corrente (Figura 16). Isso sugere que a estrutura interna do filme não foi sujeita a um processo mecânico de acumulação de estresse intenso o suficiente para a manifestação dessas estruturas.

Na Figura 17B, é possível observar a estrutura porosa e irregular na interface entre o eletrólito e o óxido. Essa característica surge como resultado de processos eletrolíticos intensos e da formação de bolhas de vapor e plasma. Essas bolhas são geradas pela eletrólise da água no eletrodo de trabalho, onde o gás produzido é ionizado, resultando em uma descarga de plasma (Clyne; Troughton, 2019). No instante em que ocorre a descarga e consequente formação do poro há uma queda na resistência e ocorre a conversão do metal em óxido nos canais, resultando em um consequente aumento da resistência (Clyne; Troughton, 2019; Yerokhin et al., 1999). Esse processo ocorre em várias descargas individuais sobre a superfície do óxido. De início, o processo é menos intenso, porém com o passar do tempo de anodização e aumento da espessura do filme, a tensão tende a aumentar, resultando em descargas de maiores intensidades. Com a evolução das descargas, o fluxo da corrente pode ser interrompido abruptamente em um curto período de tempo devido a formação de bolhas de gás no topo dos canais dos poros (Clyne; Troughton, 2019).

#### 5.4.2. Análise da superfície porosa dos filmes do primeiro ciclo oscilatório.

Outra análise realizada foi a investigação da superfície porosa do filme nas diferentes amostras, permitindo um melhor entendimento de como a superfície se modifica com a evolução de um ciclo oscilatório (Figura 18).

Figura 18 – Curvas cronopotenciométricas amostras em condições de  $10 \text{ mA/cm}^2$ , temperaturas de  $15^\circ\text{C}$ , sob agitação em  $0,1 \text{ mol/L}$  de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$   $0,1 \text{ mol/L}$  encerradas em diferentes instantes na curva cronopotenciométrica (A), micrografias superficiais das respectivas amostras (B) e um gráfico boxplot sobre os valores das áreas dos poros (C).



Fonte: Própria do autor

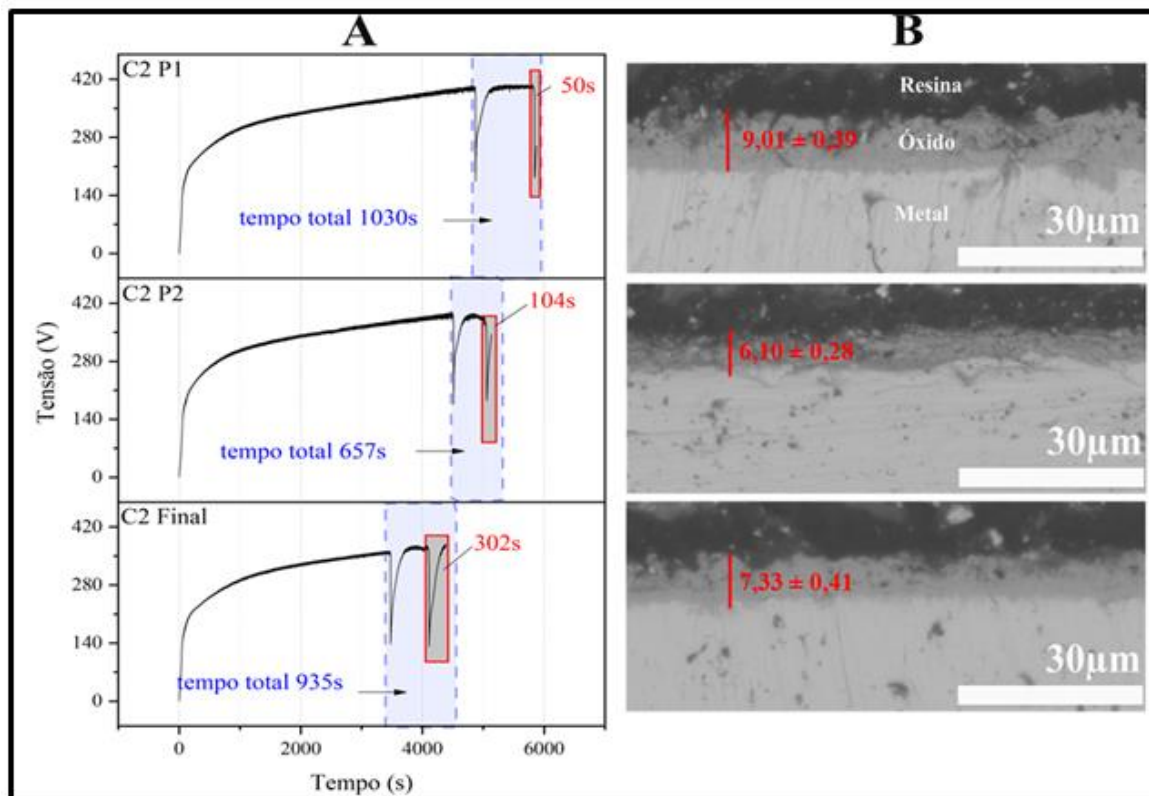
É possível especular que o comportamento oscilatório esteja relacionado à formação e dissolução de filmes de óxido na superfície da interface óxido-eletrólito, com base nos resultados apresentados na Figura 18. A Figura 18A exibe as curvas galvanostáticas de amostras anodizadas terminadas em diferentes períodos, enquanto a Figura 18B mostra a morfologia de vista superior formada das amostras até aquele momento. Por fim, a Figura 18C descreve as distintas distribuições de área de poros após uma análise estatística de imagem. Antes da primeira oscilação (AO), o tamanho médio da área do poro estava próximo de  $0,25 \mu\text{m}^2$ . Após a queda de tensão, no estágio C1P1, o tamanho médio do poro tem um máximo local, com uma diminuição subsequente no final da primeira oscilação. Este achado indica que a variação na área dos poros em diferentes momentos durante a anodização do Nb pode ser resultado de um mecanismo sincronizado de dissolução e preenchimento dos poros, o que resulta nas oscilações naturais da tensão estudadas no trabalho.

### 5.4.3. Análise do segundo ciclo oscilatório

Tendo em vista a natureza complexa da evolução do crescimento do filme óxido sintetizado pelo regime PEO, analisou-se também o segundo ciclo oscilatório, para desta forma a observar como a espessura e morfologia lateral dos filmes e como a superfície superior porosa evoluem e se modificam em no intervalo de um segundo ciclo de oscilação.

A análise da seção transversal do filme de óxido em diferentes momentos permite obter dados relevantes sobre a evolução do crescimento do filme de óxido no segundo ciclo oscilatório, além de compará-lo com o primeiro ciclo. Como ilustrado na Figura 19, o processo de anodização foi interrompido em diferentes momentos durante o segundo ciclo oscilatório, com amostras em estágios intermediários (C2P1 e C2P2) e uma amostra no estágio final (C2Final), com o objetivo de obter filmes de óxido em diferentes estágios de crescimento. Na Figura 19A, é possível observar que o tempo total desde o início do primeiro ciclo está destacado como uma caixa azul, enquanto a caixa vermelha representa a duração da segunda oscilação. As variadas espessuras dos filmes podem ser atribuídas a diversos fatores, como a duração da anodização, o tempo total das oscilações (representado pela caixa azul) e a duração do segundo ciclo. Esses elementos sugerem um potencial correlação entre o aumento da espessura do filme e as características observadas na curva oscilatória.

Figura 19 - Curvas cronopotenciométricas encerradas em diferentes tempos de evolução do fenômeno oscilatório no segundo ciclo oscilatório(A); imagens da seção transversal das respectivas amostras obtidas (B) em condições de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ , temperaturas de  $15^\circ\text{C}$ , sob agitação em  $0,1\text{mol/L}$  de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$   $0,1\text{mol/L}$ .



Fonte: Própria do autor

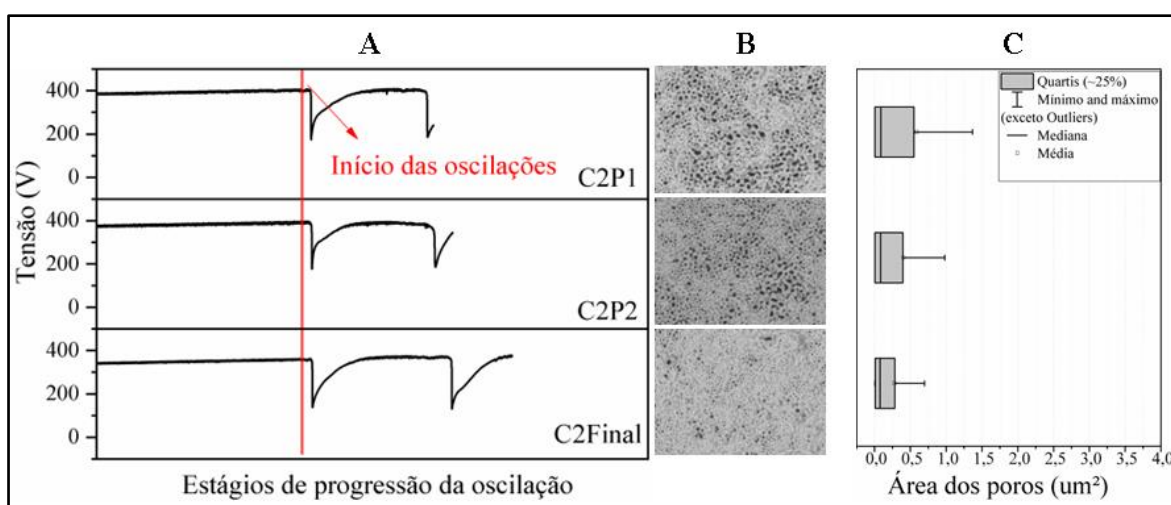
Nessas amostras contando com apenas dois ciclos, não é possível observar a presença de rachaduras horizontais pelo filme óxido, como as da Figura 19 B, que foram atribuídas a um possível processo de descolamento do filme. Tal resultado pode ser atribuído à intensidade do plasma formado na superfície, capaz de fundir a região mais externa do filme de óxido, tornando as camadas menos evidentes devido a esse efeito destrutivo. Outra explicação plausível para a ausência das rachaduras seria se sua origem fosse derivada do acúmulo de tensão no filme, e estas fossem apenas defeitos na estrutura (Clyne; Troughton, 2019; Gupta et al., 2007; Podestá; Piatti; Arvía, 1979; Schönleber; Krischer, 2012).

#### 5.4.4. Análise da superfície porosa dos filmes do segundo ciclo oscilatório

A análise da superfície porosa das micrografias dos filmes de óxido de nióbio permite observar possíveis tendências na evolução do processo. Na figura 20 (A) as amostras dos filmes apresentam poros de diversos tamanhos por toda a superfície, formados a partir do plasma que se formou, criou uma cratera e esfriou (CLYNE; TROUGHTON, 2019). A figura 20 (B)

apresenta uma gradual redução do tamanho dos poros da superfície e desconsiderando os outliers das amostras C2P1, C2P2 e C2FINAL, a respectiva área máxima dos poros são de  $1,4\mu\text{m}^2$ ;  $1,0\mu\text{m}^2$  e  $0,7\mu\text{m}^2$ , com tamanho médio dos poros de  $0,6\pm 0,1\mu\text{m}^2$ ;  $0,4\pm 0,1\mu\text{m}^2$  e  $0,3\pm 0,1\mu\text{m}^2$ . O menor tamanho de poros detectado pelo imageJ foi de  $0,004\mu\text{m}^2$ .

Figura 20 - Curvas cronopotenciométricas amostras em condições de  $10\text{ mA/cm}^2$ , temperaturas de  $15^\circ\text{C}$ , sob agitação em  $0,1\text{ mol/L}$  de  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$   $0,1\text{ mol/L}$  encerradas em diferentes instantes na curva cronopotenciométrica em um segundo ciclo oscilatório (A), micrografia superficiais das respectivas amostras (B) e um gráfico boxplot sobre os valores das áreas dos poros (C).



Fonte: Própria do autor

Com o progresso subsequente da anodização dentro da segunda janela de oscilação, no estágio C2P1, o tamanho médio do poro aumenta novamente, se comparado com o C1Final, seguido por uma diminuição em sua área no estágio C2P2 e, finalmente, atingindo seu menor tamanho médio de poro no final do segundo ciclo, C2Final. Este resultado sugere que a alteração na área dos poros em momentos distintos durante a anodização do Nb pode resultar de um mecanismo sincronizado de dissolução e preenchimento dos poros.

Os resultados obtidos a partir da variação da composição e temperatura do eletrólito (Figuras 9 e 10), densidade de corrente aplicada (Figura 13 e Figura 14), micrografias obtidas em diferentes estágios da oscilação de tensão (Figura 17 e Figura 20) e análise estatística da distribuição da área de poros levaram à hipótese de que as oscilações podem estar relacionadas a um processo superficial na interface óxido-eletrólito. Adicionalmente, essa atividade superficial ocorre simultaneamente à geração de descargas durante a anodização em um campo elétrico elevado. Embora a análise mais recente tenha se concentrado exclusivamente no Nb anodizado em ácido oxálico, essas conclusões podem ser generalizadas para sistemas de

anodização em outros eletrólitos que demonstrem os padrões de oscilação de tensão em condições semelhantes.

## 6. CONCLUSÃO

Na primeira etapa deste estudo, a investigação da influência de diferentes eletrólitos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) revelou que esse é um parâmetro crítico para a manifestação do fenômeno oscilatório. Notavelmente, nas temperaturas de  $15^\circ\text{C}$  para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $15^\circ\text{C}$  para  $\text{KOH}$  e  $2^\circ\text{C}$  para  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , as oscilações não foram observadas, enquanto em temperaturas mais elevadas, como  $30^\circ\text{C}$  para  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $25^\circ\text{C}$  para  $\text{KOH}$  e  $15^\circ\text{C}$  para  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , as oscilações se tornaram evidentes. Em cada condição, o filme de óxido poroso exibiu diferentes formatos de poros, com áreas maiores em temperaturas mais altas.

A análise da estrutura cristalina demonstrou a presença consistente do composto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico em todos os filmes sintetizados nos diferentes eletrólitos. Além disso, observou-se que o tamanho dos cristalitos das amostras variou conforme a temperatura e o tipo de eletrólito. Constatou-se um comportamento complexo, evidenciado pela diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da temperatura para amostras em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{KOH}$ , contrário ao esperado com base na literatura. Esse fenômeno pode ser influenciado pelo plasma na superfície ou pelo comportamento oscilatório, sugerindo um possível processo que reduz o tamanho dos cristalitos mesmo em temperaturas mais elevadas. Com base nos dados, a primeira abordagem proporcionou informações relevantes sobre as condições que propiciam a ocorrência das oscilações, destacando suas influências na estrutura do filme de óxido formado e nas características das curvas cronopotenciométricas. Esses resultados têm o potencial de contribuir significativamente para a compreensão dos fatores que afetam a manifestação natural das oscilações, representando um avanço importante no estudo desse fenômeno complexo e pouco compreendido.

Com os resultados obtidos da abordagem em diferentes densidades de corrente (5, 10 e  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ), observou-se que com o aumento da densidade aplicada ao sistema a frequência das oscilações também aumenta, acelerando a cinética do processo, pois fez com que o fenômeno oscilatório se manifestasse mais rapidamente. Ao analisar a seção transversal dos filmes sintetizados, notou-se a presença de rachaduras transversais que podem ser resultado de um processo de descolamento do filme óxido que podem fazer parte do mecanismo de queda e aumento da tensão durante a oscilação. Já as micrografias superficiais não evidenciaram nenhuma mudança significativa da área dos poros na superfície em relação ao aumento da densidade de corrente. Os difratogramas das amostras em diferentes densidades mostraram filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ortorrômbico sem nenhuma diferença significativa na estrutura cristalina e no tamanho de cristalito.



As abordagens que envolveram a análise de amostras interrompidas em diferentes estágios proporcionaram informações sobre a evolução do crescimento do filme anódico. No primeiro ciclo de amostras, notou-se um aumento na área dos poros na superfície, porém, nos estágios finais da curva de tensão, essa área dos poros diminuiu, sugerindo a ocorrência de um possível processo de dissolução do filme de óxido, à medida que a área aumenta, seguido por um subsequente preenchimento dos poros.

No segundo ciclo de amostras, observou-se uma redução contínua na área dos poros até os estágios finais, o que fortalece a hipótese de que o preenchimento dos poros desempenha um papel crucial nas oscilações de tensão. Em conclusão, nossos resultados indicam um avanço na compreensão do fenômeno das oscilações de tensão durante a anodização de Nb e seu impacto na estrutura do filme anódico sintetizado.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E. G. Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 43, p. 26839–26848, 17 maio 2017.

ARAÚJO, P. DOS S. **Propriedades e aplicações de revestimentos de óxidos metálicos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma e dopagem anódica utilizando resíduo de lama vermelha**. 2023. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2023.

ASSELIN, E.; AHMED, T. M.; ALFANTAZI, A. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 °C. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 694–710, 1 fev. 2007.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. São Paulo: LTC, 2008. v. 11

BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100719, 1 dez. 2020.

BARD, A. J. **Standard Potentials in Aqueous Solution**. New York: Routledge, 2017.

BARIK, R. C. et al. Corrosion, erosion and erosion–corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. **Surface and Coatings Technology**, Plasma Electrolysis. v. 199, n. 2, p. 158–167, 22 set. 2005.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1994.

CARSTENSEN, J.; PRANGE, R.; FÖLL, H. A Model for Current-Voltage Oscillations at the Silicon Electrode and Comparison with Experimental Results. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 146, n. 3, p. 1134, 1 mar. 1999.

CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127–162, 3 abr. 2019.

CUPIĆ, Ž. D. et al. Editorial: Advances in Oscillating Reactions. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 28 abr. 2021.

CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. **Surface and Coatings Technology**, Plasma Electrolysis. v. 199, n. 2, p. 168–176, 22 set. 2005.

DEHNAVI, V. et al. Growth behaviour of low-energy plasma electrolytic oxidation coatings on a magnesium alloy. **Journal of Magnesium and Alloys**, v. 6, n. 3, p. 229–237, 1 set. 2018.

ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E. G. Particle size effects on structural and optical properties of BaF<sub>2</sub> nanoparticles. **RSC Advances**, v. 7, n. 43, p. 26839–26848, 17 maio 2017.

DISSANAYAKE, M. A. K. L. et al. Effect of concentration and grain size of alumina filler on the ionic conductivity enhancement of the (PEO)<sub>9</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite polymer electrolyte. **Journal of Power Sources**, Selected papers presented at the 11th International Meeting on Lithium Batteries. v. 119–121, p. 409–414, 1 jun. 2003

FREITAS, M. B. J. G.; BULHÕES, L. O. S. Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 5, p. 612–615, 1 maio 1997.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: ABDR, 1982.

GOMES, M. A. B. et al. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11, p. 1023–1026, 1 nov. 1991.

GUPTA, P. et al. Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview. **Surface and Coatings Technology**, EUROMAT 2005. v. 201, n. 21, p. 8746–8760, 25 ago. 2007.

KARBASI, M. et al. A review on plasma electrolytic oxidation coatings for organic pollutant degradation: How to prepare them and what to expect of them? **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110027, 1 jun. 2023.

KARLINSEY, R. L. Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 12, p. 1190–1194, 1 dez. 2005.

LEE, W.; KIM, J.-C.; GÖSELE, U. Spontaneous Current Oscillations during Hard Anodization of Aluminum under Potentiostatic Conditions. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 1, p. 21–27, 2010.

LI, Z. et al. A re-understanding of the breakdown theory from the study of the plasma electrolytic oxidation of a carbon steel — A non-valve metal. **Electrochimica Acta**, v. 284, p. 681–695, 10 set. 2018.

LIU, J. et al. Galvanic corrosion protection of Al-alloy in contact with carbon fibre reinforced polymer through plasma electrolytic oxidation treatment. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 4532, 16 mar. 2022.

LU, X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. **Surface and Coatings Technology**, 5th International Conference on ‘Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces’. v. 307, p. 1165–1182, 15 dez. 2016.

LUGOVSKOY, A. et al. Plasma Electrolytic Oxidation of Valve Metals. Em: **Materials Science - Advanced Topics**. [s.l.] IntechOpen, 2013.

MIETHE, I.; KRISCHER, K. Ellipsomicroscopic studies of the anodic oxidation of p-type silicon in fluoride containing electrolytes during current oscillations. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 666, p. 1–10, 1 fev. 2012.

O'DWYER, C.; BUCKLEY, D. N.; NEWCOMB, S. B. Simultaneous Observation of Current Oscillations and Porous Film Growth during Anodization of InP. **Langmuir**, v. 21, n. 18, p. 8090–8095, 1 ago. 2005.

PARKHUTIK, V. et al. Mechanism of large oscillations of anodic potential during anodization of silicon in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/HF solutions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 69–70, p. 553–558, 14 jan. 2000.

PARKHUTIK, V. Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime kinetics of growth, composition and electrical properties. **Solid State Electronics**, v. 45, p. 1451–1463, 1 ago. 2001.

PARKHUTIK, V.; MATVEEVA, E. Electrochemical Impedance Characterization of Transient Effects in Anodic Oxidation of Silicon. **physica status solidi (a)**, v. 182, n. 1, p. 37–44, 2000.

PARKHUTIK, V. P. Kinetics, composition and mechanism of anodic oxide growth on silicon in water-containing electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1611–1616, 1 jan. 1991.

PARKHUTIK, V. P.; J.M. ALBELLA, Martínez-Duart. **Electric Breakdown in anodic oxide films, in: Modern Aspects of Electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1992.

PARKHUTIKA, V. P.; MATVEEVA, E. Observation of New Oscillatory Phenomena during the Electrochemical Anodization of Silicon. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n. 8, p. 371, 21 maio 1999.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 15 nov. 1939.

PODESTÁ, J. J.; PIATTI, R. C. V.; ARVÍA, A. J. The Potentiostatic Current Oscillations at Iron/Sulfuric Acid Solution Interfaces. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 126, n. 8, p. 1363, 1 ago. 1979.

RANI, R. A. et al. Nanoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hydrogen gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 149–156, 1 jan. 2013.

RIZWAN, M. et al. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 106, n. 2, p. 590–605, 2018.

ROGOV, A. B.; YEROKHIN, A.; MATTHEWS, A. The Role of Cathodic Current in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum: Phenomenological Concepts of the “Soft Sparking” Mode. **Langmuir**, v. 33, n. 41, p. 11059–11069, 17 out. 2017.

ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T.; MALORNY, W. Characterization of Porous Coatings Obtained on Materials by Plasma Electrolytic Oxidation. **Materials Science Forum**, v. 862, p. 86–95, 2016.

RUDNEV, V. S. et al. Aluminum- and titanium-supported plasma electrolytic multicomponent coatings with magnetic, catalytic, biocide or biocompatible properties. **Surface and Coatings Technology**, 5th International Conference on ‘Electrochemical and Plasma Electrolytic Modification of Metal Surfaces’. v. 307, p. 1219–1235, 15 dez. 2016.

- SAMADI, P.; WITONSKA, I. A. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application. **Catalysis Communications**, v. 181, p. 106722, 1 ago. 2023.
- SANTOS, J. S. et al. Characterization of electrical discharges during spark anodization of zirconium in different electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 477–487, 1 jun. 2014.
- SANTOS, J. S. et al. One-Step Synthesis of Antibacterial Coatings by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 8, p. 1900119, 2019.
- SANTOS, P. B. et al. Wear Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Ti-6Al-4V Eli Alloy Processed by Additive Manufacturing. **Metals**, v. 12, n. 7, p. 1070, jul. 2022.
- SCHÖNLEBER, K.; KRISCHER, K. High-amplitude versus low-amplitude current oscillations during the anodic oxidation of p-type silicon in fluoride containing electrolytes. **Chemphyschem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2989–2996, 27 ago. 2012.
- SOWA, M. et al. Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- and P-containing solution under sparking conditions. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 91–103, 20 abr. 2016.
- SOWA, M.; SIMKA, W. Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 121–131, 25 jun. 2018.
- TAVEIRA, L. V. et al. Voltage Oscillations and Morphology during the Galvanostatic Formation of Self-Organized TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 4, p. B137, 24 fev. 2006.
- TSAI, D.-S.; CHOU, C.-C. Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation. **Metals**, v. 8, n. 2, p. 105, fev. 2018.
- TSITSOPOULOS, L. T.; WEBSTER, I. A.; TSOTSIS, T. T. Reaction rate oscillations during the electrochemical anodization of Cu in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions: XPS and sem studies. **Surface Science**, v. 220, n. 2, p. 391–406, 2 out. 1989.
- VAN HENGEL, I. A. J. et al. Antibacterial Titanium Implants Biofunctionalized by Plasma Electrolytic Oxidation with Silver, Zinc, and Copper: A Systematic Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 7, p. 3800, jan. 2021.
- WANG, M.; YANG, H.; LIU, Y. Current oscillations during potentiostatic anodization of tin in alkaline electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 20, p. 7051–7057, 1 ago. 2011.
- WU, T. et al. Formation of plasma electrolytic oxidation coatings on pure niobium in different electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 573, p. 151629, 30 jan. 2022.
- YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2, p. 73–93, 15 dez. 1999.
- ZHAO, G. et al. Potential and current oscillations during formaldehyde oxidation on platinum particles dispersed in three-dimensional pore networks of TiO<sub>x</sub>/Ti. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5186–5194, 30 jun. 2008.