

AVALIAÇÃO DA MICRODUREZA VICKERS DA SUPERFÍCIE DO NÍOBIO MODIFICADA PELO PROCESSO DE ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Autores

Sérgio Roberto Montoro¹
Wictor Hugo do Vale Rodrigues²
Gabriel Alberto Rodrigues³
Izabel de Oliveira da Mota⁴
Cirlene Fourquet Bandeira⁵
Jorge Luiz Rosa⁶

Resumo

Modificações nas superfícies de materiais têm sido amplamente estudadas ao longo de muitos anos, visando alcançar acabamentos superficiais mais sofisticados e adequados para diversas aplicações, como aumento da resistência à corrosão, dureza, biocompatibilidade e modificações estéticas. O emprego da tecnologia de anodização eletroquímica representa um avanço significativo na engenharia de superfície, especialmente quando o objetivo é a proteção do material por meio da modificação da superfície. Por essa razão, atualmente é possível observar a aplicação dessa técnica em diversas áreas industriais, como eletrônica, aeroespacial, metalurgia, biomedicina, entre outras. Trata-se de um método relativamente simples que proporciona um melhor controle das características da superfície. Neste trabalho, estudou-se os principais fatores do processo de anodização eletroquímica do Níobio a partir de uma matriz ortogonal de experimentos de Taguchi L9. Na primeira etapa do estudo foi avaliado o comportamento da microdureza *Vickers* das superfícies que foram tratadas. Neste caso, observou-se que os parâmetros de anodização utilizados de concentração de 20% com 20 Volts por 90 minutos, mostraram-se os mais eficazes para otimizar as propriedades superficiais do níobio, fornecendo valores elevados de microdureza.

Palavras-chave: Níobio. Anodização. Biomaterial. Microdureza. Superfície.

EVALUATION OF VICKERS MICROHARDNESS OF NIOBIUM SURFACE MODIFIED BY ELECTROCHEMICAL ANODIZING PROCESS

Abstract

¹ Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP e docente no Programa de Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda MEMAT / UniFOA. E-mail: mail: sergio.montoro@foa.org.br

² Graduando em Engenharia Mecânica pelo Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. Orcid: <https://orcid.org/0000-0002-5789-1970>

³ Graduando em Engenharia Mecânica pelo Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. Orcid: <https://orcid.org/0009-0008-6651-7156>

⁴ Doutorado em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal Fluminense – UFF e docente no Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA. E-mail: izabel.mota@foa.org.br

⁵ Doutorado em Engenharia Mecânica pela Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP e docente no Programa de Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda MEMAT / UniFOA. E-mail: mail: cirlenefourquet@yahoo.com.br

⁶ Doutorado em Engenharia de Materiais pela Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – FEG/UNESP e docente na Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo – FATEC. E-mail: jorge.rosa2@fatec.sp.gov.br

Modifications on material surfaces have been extensively studied over many years, aiming to achieve more sophisticated surface finishes that are suitable for various applications, such as increased corrosion resistance, hardness, biocompatibility, and aesthetic modifications. The use of electrochemical anodization technology represents a significant advancement in surface engineering, especially when the goal is to protect the material by modifying its surface. For this reason, it is currently possible to observe the application of this technique in various industrial fields, such as electronics, aerospace, metallurgy, biomedicine, among others. It is a relatively simple method that provides better control over surface characteristics. In this work, the main factors of the electrochemical anodization process of niobium were studied using a Taguchi L9 orthogonal experimental matrix. In the first stage of the study, the behavior of Vickers microhardness on the treated surfaces was evaluated. In this case, it was observed that the anodization parameters used, with a concentration of 20% at 20 Volts for 90 minutes, were the most effective in optimizing the surface properties of niobium, providing high microhardness values.

Keywords: Niobium; Anodization; Biomaterial; Microhardness; Surface.

INTRODUÇÃO

Há pouco mais de uma década, muitos trabalhos de pesquisa vêm sendo dedicados ao estudo da modificação e caracterização de superfície dos metais. Dentre as formas morfológicas dos materiais se destacam a formação de nanotubos, devido ao seu extenso campo de aplicações, principalmente como modificação de superfície em material metálico para implantes. Nanotubos crescidos sobre superfície de materiais para aplicações em implantes ortopédicos e ortodônticos têm se mostrado eficientes na melhoria do processo de interação osso/metal. Os estudos iniciais relacionados ao Nióbio e ao Titânio e suas ligas apresentam propriedades promissoras quando utilizados como biomateriais, apresentando características inertes e bioinertes proporcionando maior estabilidade química quando comparados a outros metais.

O processo de anodização eletroquímica é uma das técnicas que permite realizar essas modificações na superfície dos metais, no qual consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o material a ser anodizado (anodo) e um catodo, muitas vezes constituído de platina, ambos imersos num eletrólito específico.

Esse trabalho busca determinar as condições otimizadas, a partir da utilização de uma matriz de experimentos, para a obtenção de filmes cerâmicos na superfície do Nióbio, com a expectativa da criação de revestimentos formados por nanotubos. O trabalho também tem o objetivo de ampliar as aplicações do Nióbio como biomaterial que apresente aplicações mais nobres e com maior valor agregado, gerando também potenciais de gerações de novos produtos em diversas áreas da indústria, como eletrônica, aeroespacial, metalurgia, biomedicina, etc. Os estudos iniciais relacionados ao Nióbio e suas ligas apresentam propriedades promissoras

quando utilizados como biomateriais, apresentando características inertes e bioinertes proporcionando maior estabilidade química quando comparados a outros metais, além outras áreas de aplicação, como a fotovoltaica, eletrônica, etc. Existe um mercado/interesse em buscar materiais constituídos por nióbio com superfícies modificadas para atender uma possível demanda crescente para aplicações biomédicas, baterias para carros elétricos, etc.

Conforme exposto, o estudo analisa os principais fatores do processo de anodização eletroquímica do Nióbio por meio de uma matriz ortogonal de experimentos de Taguchi, seguida de caracterização de todas as amostras anodizadas via avaliação da microdureza *Vickers*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As superfícies dos materiais têm sido objeto de estudo por um longo período devido à sua grande complexidade e singularidades em comparação com o interior dos corpos. Estas apresentam alta densidade de defeitos, tais como porosidades, rugosidades e descontinuidades das ligações químicas e das redes cristalinas, como é o caso dos metais, por exemplo.

Com o desenvolvimento da ciência de superfícies, diversos tratamentos superficiais foram desenvolvidos com o objetivo de modificar as superfícies para atribuir características desejáveis para diferentes aplicações. Esses tratamentos podem ser divididos em três categorias, de acordo com Fuentes et. al (2019):

1. Modificação por adição de materiais com funções desejáveis, empregando técnicas como deposição física de vapor (PVD) e deposição biomédica;
2. Modificação a partir da conversão da superfície existente em composições e/ou topografias mais desejáveis, através da utilização de implantação iônica ou oxidação eletroquímica;
3. Remoção do material existente para criar uma topografia específica, utilizando lixamento ou ataque químico da superfície.

Os tratamentos superficiais estudados neste trabalho estão incluídos na segunda categoria mencionada acima.

A anodização, ou proteção anódica, é um processo eletroquímico cuja técnica aplicada tem o propósito de proteger a superfície de materiais, com foco especial na prevenção da corrosão. Esta técnica é notável por sua capacidade de criar uma ampla variedade de morfologias superficiais e pela sua habilidade de incorporar íons do eletrólito, tornando-se, assim, uma abordagem de fácil implementação em processos industriais.

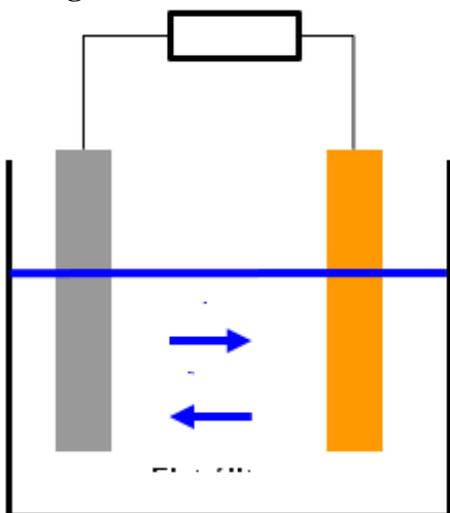
A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora de óxido do metal base, a partir da aplicação de uma corrente elétrica externa, ocasionando a polarização e possibilitando a passivação do metal (FRAUCHES-SANTOS et al., 2013). O processo ocorre em uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos: um ânodo (nióbio) e um cátodo (platina). Nesta célula especificamente, o processo não ocorre de forma espontânea, mas sim por meio da eletrólise, ativada pela corrente elétrica proveniente de uma fonte externa, resultando em um potencial negativo na célula conforme representado na Figura 1. Esse fenômeno de passagem de corrente elétrica através da célula eletrolítica induz um desequilíbrio no sistema, que é representado por uma série de etapas interconectadas.

A primeira fase engloba um par de reações nos eletrodos, envolvendo a transferência de carga. Essa etapa ocorre antes da aplicação de uma diferença de potencial e demanda que o eletrólito esteja presente na forma de íons, os quais podem ser obtidos através de processos de dissolução ou fusão do material;

A segunda etapa envolve o movimento dos íons no interior da solução eletrolítica, ocasionado pela diferença de potencial elétrico entre os eletrodos. Após a aplicação da diferença de potencial entre os eletrodos, os íons são direcionados, de acordo com suas cargas elétricas, para os pólos correspondentes, positivos e negativos;

Na terceira fase, a polarização, resultante das duas etapas anteriores. Nesse estágio, os íons com cargas negativas cedem elétrons para o ânodo (+), enquanto os íons com cargas positivas recebem elétrons do cátodo (-). A quantidade total de elétrons perdidos no ânodo será sempre igual à quantidade de elétrons recebidos no cátodo.

Figura 1: Célula eletrolítica

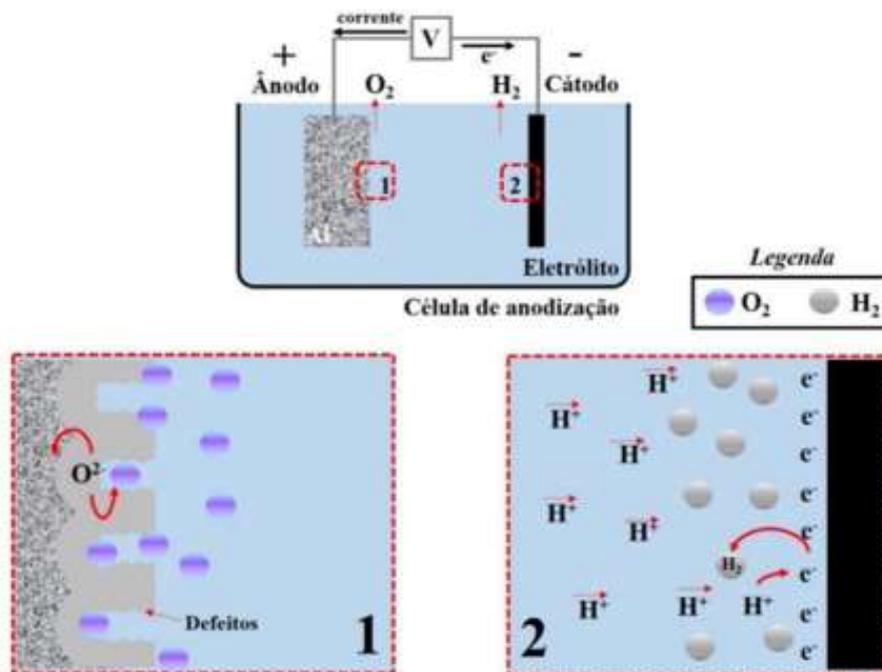


Fonte: STA Eletrônica (2024)

Quando uma corrente ou tensão constante é aplicada entre o ânodo e o cátodo, as reações de oxidação e redução, em combinação com a difusão de íons no eletrólito, levam à formação de uma camada de óxido na superfície do ânodo. Essa oxidação do ânodo pode ser controlada pelo modo galvanostático, no qual é aplicada uma corrente constante, ou potencioestático, quando ocorre a aplicação de uma tensão constante (NASCIMENTO et.al, 2021).

No processo de anodização eletroquímica, Figura 2, o nióbio e suas ligas apresentam a característica de formação de uma camada de óxido passiva, que sob condições controladas, torna possível obter camadas de óxido orientadas na forma de nanotubos, principalmente na presença de íons fluoreto, que promovem um mecanismo misto competitivo de crescimento e dissolução da camada de óxido, permitindo esta formação. Esta configuração morfológica permite otimizar o encapsulamento das células osteoblastos (LAUSMAA, 1996).

Figura 2: Ilustração esquemática da formação e liberação de gases de oxigênio, no anodo, e hidrogênio, no catodo, durante o processo de anodização



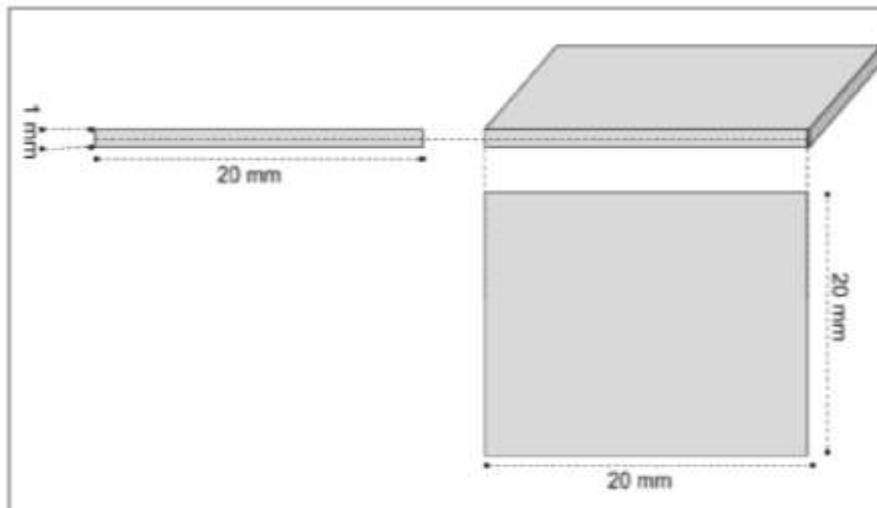
Fonte: Araújo *et al*, 2021.

2 METODOLOGIA

2.1 Materiais

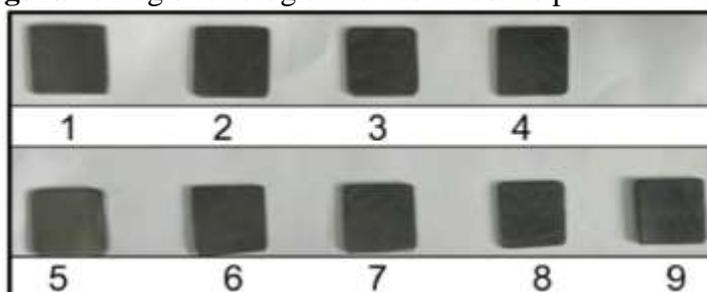
Para a realização deste trabalho utilizou-se corpos de prova (cdp) de Nióbio no tamanho de 20 x 20 mm e 1 mm de espessura, conforme apresentado nas Figuras 3 e 4.

Figura 3: Esquema ilustrativo do corpo de prova com suas dimensões.



Fonte: Os autores (2024)

Figura 4: Registro fotográfico das amostras pré-tratamento.

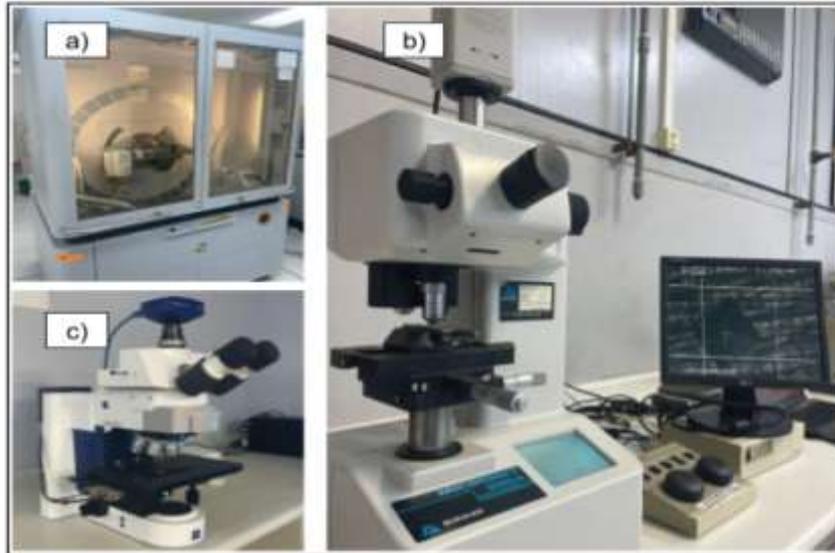


Fonte: Os autores (2024)

2.2 Métodos

Os instrumentos utilizados na caracterização das amostras foram: difratômetro de raios X, microdurômetro, microscópio óptico digital, Figura 5, e espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS). Além disso, serão utilizadas pilhas galvânicas para a anodização na segunda parte do projeto.

Figura 5: Registro fotográfico dos equipamentos utilizados para a caracterização do material e das amostras, sendo: a) difratômetro de raios X; b) microdurômetro; e c) microscópio óptico digital.

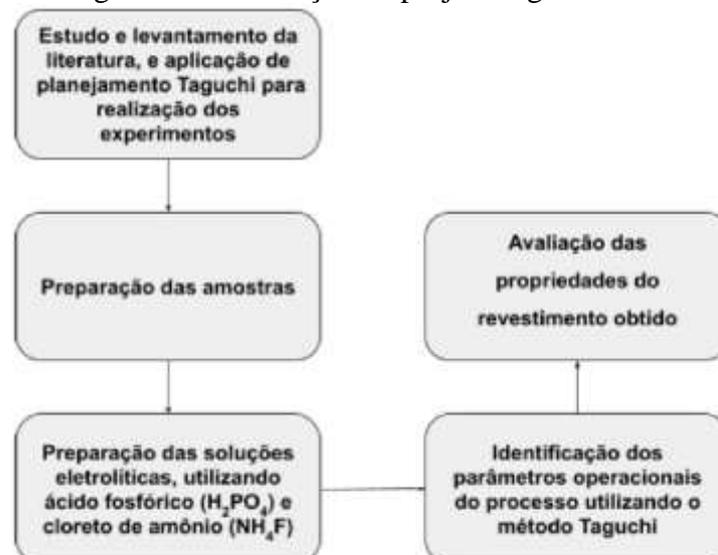


Fonte: Os autores (2024)

Inicialmente, os lingotes foram laminados e sofreram uma redução de espessura de 25%, passando a ter 1 mm de espessura. Em seguida, os lingotes encruados foram submetidos ao recozimento, um tratamento térmico a 1000°C por 1 hora, sob atmosfera controlada. A laminação e o recozimento justificam o aspecto superficial obtido após o preparo metalográfico, no qual as amostras foram lixadas nas granulometrias #180, #240, #320, #400, #500, #600, #1000.

As amostras também foram caracterizadas através da pesagem e aspecto físico antes das modificações superficiais. Nesse estudo foi empregado o método Taguchi para ordenação e otimização dos principais fatores dos processos, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6: Fluxograma da ordenação do projeto seguindo o método Taguchi



Fonte: Os autores (2024)

Foi estabelecido que a variável resposta dos experimentos é o ângulo de contato. Após a ordenação dos experimentos foram realizadas a preparação das soluções eletrolíticas, tendo sido preparadas nove soluções de ácido fosfórico com fluoreto de amônio nas concentrações:

- Solução 1: 10% H_3PO_4 + 1,0% NH_4F ;
- Solução 2: 20% H_3PO_4 + 1,0% NH_4F ;
- Solução 3: 30% H_3PO_4 + 1,0% NH_4F .

Com as amostras serão realizados experimentos utilizando três fatores e três níveis de parâmetros, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Experimentos com 3 fatores e 3 níveis de parâmetros

Fatores	1: Baixo	2: Médio	3: Alto
A: Concentração de H_3PO_4 (%)	10	20	30
B: Tensão (Volts)	10	20	30
C: Tempo (min)	30	60	90

Fonte: Os autores (2024)

Finalizadas as soluções, os próximos passos serão a anodização das amostras, seguindo a matriz L_9 , Tabela 2.

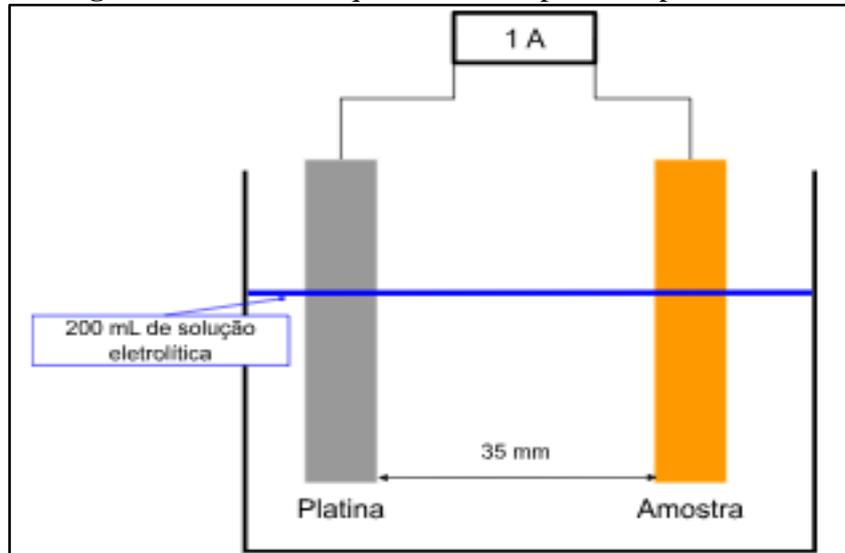
Tabela 2: Matriz experimental de L_9

Experimentos	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

Fonte: Os autores (2024)

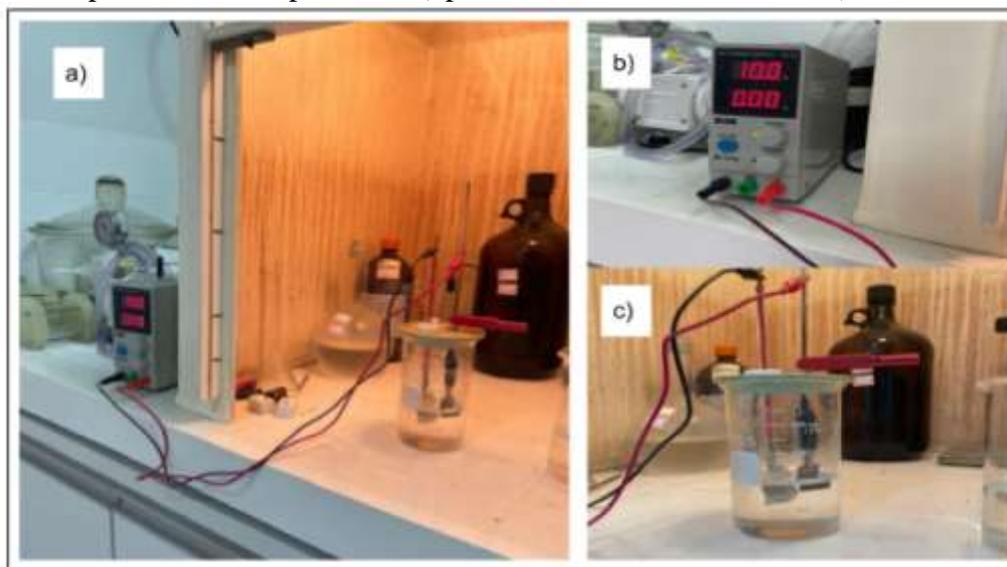
Para a anodização das amostras, a corrente utilizada será de 1 ampére, e a distância entre os eletrodos será fixada em 35 mm. O aparato experimental que será utilizado na anodização está apresentado nas Figuras 7 e 8.

Figura 7: Desenho esquemático do aparato experimental.



Fonte: Os autores (2024)

Figura 8: Fotos do aparato experimental para a anodização eletroquímica: 14.a) Aparato experimental completo; 14.b) potenciostato de bancada; 14.c) célula eletrolítica.



Fonte: Os autores (2024)

Posteriormente à anodização, serão realizadas as caracterizações das amostras pós-tratamento superficial.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microdureza *Vickers*

A anodização do nióbio resulta na formação de uma camada protetora de pentóxido de nióbio. O Nb_2O_5 é mais duro e resistente que o nióbio metálico, portanto, essa camada protege o metal base de danos causados por pressão ou estresse, resultando no aumento da microdureza do metal. Segundo os resultados do ensaio de microdureza *Vickers*, conforme detalhado na Tabela 3 e conduzido com uma carga de 200 grama/força por 30 segundos, a amostra 8 apresentou a maior dureza após a anodização e, a amostra 4 apresentou maior variação deste valor com a realização do experimento.

Tabela 3 - Microdureza *Vickers* das amostras antes e após o tratamento superficial, respectivamente

Amostras	HV Pré Anodização	HV Pós Anodização	Δ HV (%)
1	167,46	198,84	18,74%
2	144,9	163,6	12,90%
3	151,4	155,96	3,01%
4	143,7	186,92	30,07%
5	175,36	193,1	10,12%
6	145,7	175,31	21,33%
7	153,3	172,0	12,20%
8	196,34	228,8	16,53%
9	164,42	203,42	23,72%

Fonte: Os autores (2024)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A amostra que apresentou as melhores características gerais foi a amostra 5. Esta amostra demonstrou valores significativos de microdureza, confirmando sua estabilidade.

Portanto, considerando os critérios de microdureza, a amostra 5 se destaca como a melhor condição observada neste experimento, sugerindo que os parâmetros de anodização utilizados, concentração de 20% de H_3PO_4 com 20 Volts por 90 minutos, para esta amostra são os mais eficazes para otimizar as propriedades superficiais do nióbio.

Os resultados obtidos servem como uma diretriz importante para futuras aplicações e otimizações no processo de anodização do nióbio, proporcionando um equilíbrio entre resistência mecânica e propriedades de superfície desejáveis.

REFERÊNCIAS

Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. **A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos**. Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (2), 293-309.

Fuentes, E., Alves, S., López-Ortega, A., Mendizabal, L., & Sáenz de Viteri, V. (2019). **Advanced Surface Treatments on Titanium and Titanium Alloys Focused on Electrochemical and Physical Technologies for Biomedical Applications**. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.85095

João Victor de Sousa Araujo, Rejane Maria Pereira da Silva, Rafael Emil Klumpp e Isolda Costa. **O Processo de Anodização do Alumínio e suas Ligas: Uma Abordagem Histórica e Eletroquímica**. Quim. Nova, Vol. 44, No. 8, 999-1011, 2021. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170748>

JUKKA LAUSMAA, **Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials**, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volume 81, Issue 3, 1996, Pages 343-361. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02530-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02530-8).

Ronaldo Ferreira do Nascimento; Jefferson Pereira Ribeiro; Eliezer Fares Abdala Neto; André Gadelha de Oliveira; Francisco Belmino Romero. **Processos eletrolíticos: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais** [livro eletrônico] / Organizadores, Ronaldo Ferreira do Nascimento ... [et al.]. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2021.

STA Eletrônica. <https://www.sta-eletronica.com.br/>. Acessado em 25 de setembro de 2024.