Filmes Finos de Alumina em substratos de alumínio 5052 por processo de Oxidação Eletrolítica à Plasma

Viana JL*, Sá RCL*§, Araújo TES†, Ribeiro RP†, Rangel EC†, Cruz NC†, Martinez LG¶ e Bock EGP*

**Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo IFSP, Laboratório de Bioengenharia e Biomateriais BIOENG, São Paulo. §Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais INPE, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, São José do Campos, SP. †Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP, Laboratório de Plasmas Tecnológicos, Sorocaba, SP. ¶Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, São Paulo, SP.*

Resumo. A alumina, ou óxido de alumínio, tem diversas aplicações como Biomaterial, além de ser utilizada em ferramentas de usinagem, retificas, isolamento térmico, blindagens, refratários para fornos de aquecimento, isoladores elétricos, componentes eletrônicos, devido a sua elevada resistência a altas temperaturas, dureza, resistência mecânica e resistência química. Sua obtenção é decorrente de processos intermediários da fabricação do alumínio primário e também de processos de deposição físicos e químicos. Este trabalho tem como objetivo a obtenção de filmes finos de alumina por meio do processo de Oxidação Eletrolítica à Plasma ou Plasma Eletrolítico de Oxidação (PEO), usando como substrato a liga de alumínio 5052. Este estudo serve de base para aplicações de filmes de finos de alumina em rotores de bombas de sangue centrífugas implantáveis, usadas como dispositivos de assistência ventricular desenvolvidos pelo Laboratório de Bioengenharia e Biomateriais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo. As amostras foram preparadas com a mesma área superficial do rotor, visando simular o mesmo comportamento da deposição do filme no rotor e, desta forma, estudar a morfologia em diferentes tempos e energias de oxidação e como a influência do tempo e da energia na geração dos micro-arcos de plasma agem na formação do filme de alumina. A caracterização do filme foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia por Energia Dispersiva e Difração de Raios X. Os filmes cerâmicos no PEO são criados através da reação da solução eletrolítica com as descargas elétricas produzidas por uma fonte, sendo depositados na superfície das amostras através de micro arcos. Em trabalhos futuros os filmes serão testados quanto à sua viabilidade celular e também serão avaliados como recobrimento interno de bombas de sangue centrífugas implantáveis para utilização em dispositivos de assistência ventricular.

Palavras Chaves: Óxido de Alumínio, Filmes Finos, PEO e DAV.

Abstract: Alumina, or aluminum oxide, has several applications as Biomaterial in addition to being used in machining tools, grinding, thermal insulation, shielding, refractory for heating furnaces, electrical insulators, electronic components due to its high resistance to high temperatures, hardness, mechanical resistance and chemical resistance. Its achievement is due to intermediate processes in the manufacture of primary aluminum, as well as physical and chemical deposition processes. This work aims to obtain thin films of alumina through the Plasma Electrolytic Oxidation process, using the 5052 aluminum alloy as a substrate. This study serves as a basis for applications of thin films of alumina in Implantable Centrifugal Blood Pump rotors used as Ventricular Assist Devices developed by the Laboratory of Bioengineering and Biomaterials in the Federal Institute of São Paulo. The samples were prepared with same surface area of the rotor, in order to simulate the same behavior of the rotor film deposition, thus being able to observe the morphology at different oxidation times and energies, and how the influence of time and energy on the generation of plasma micro-arcs act in the formation of the alumina film. The film was characterized with Scanning Electron Microscopy, Dispersive Energy Spectroscopy and X-Ray Diffraction. The ceramic films in the PEO are created by the reaction of the electrolytic solution with the electrical discharges produced by a source, being deposited on the surface of the samples through micro arcs. In the future, the films will be tested for cell viability, and will also be evaluated as an internal coating of Implantable Centrifugal Blood Pump for use as Ventricular Assist Device.

Key Words: Alumina Oxide, Thin Films, Oxidation Electrolytic Plasma (OEP) and Ventricular Assist Device (VAD)

Introdução. O alumínio é o mais abundante elemento metálico da Terra, sendo o mais moderno dos metais comuns, tendo sido isolado em 1825 e introduzido ao público em 1855. O seu desconhecimento ao longo do tempo, deve-se ao fato de que, ao contrário de outros elementos metálicos (Cobre ou Ferro), ele não ocorre naturalmente em sua forma metálica, existindo sempre em combinação com outros elementos, principalmente o Oxigênio, com o qual forma um óxido extremamente duro, conhecido como Alumina (Al_2O_3). Para a obtenção de alumínio, a Alumina obtida do Processo Bayer é submetida a um Processo chamado *Hall-Hérault*, que consiste numa eletrólise para a quebra da molécula de Al_2O_3 , em uma célula chamada de Cuba Eletrolítica [1-3].

Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO)

A palavra “Plasma” é de origem grega e significa material moldável. Tendo seu uso na Medicina para designar alguma perturbação ou estado não distinguível, por exemplo: o plasma sanguíneo. Na Física é conhecido como o quarto estado da matéria [4]. O termo plasma também se refere à descarga elétrica e descarga gasosa que pode ser aplicado a um gás que contém espécies neutras e espécies carregadas eletricamente de íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas

[5]. De acordo com a definição clássica, “*plasma é um gás ou vapor consideravelmente ionizado que conduz eletricidade e é, ao mesmo tempo, eletricamente neutro, fluídico, quente e viscoso.*” A definição moderna, com menos restrição, designa que “*plasma é um gás consideravelmente ionizado*” [6].

O PEO é um processo eletrolítico de oxidação, que usa como meio de deposição soluções aquosas e o processo de eletrólise para a quebra dos elementos, conforme ilustrado na Figura 1a.

Figura 1. a) Processo de eletrólise e trocas de cátions e ânions [7]; b) Painel de seleção de parâmetros num processo PEO; e c) reator para processo PEO utilizado nesse trabalho.

Na Figura 1 (b) é ilustrado o Painel de Operação da Fonte MAO *Power Supply* e na Figura 1 (c) o Reator PEO, e a vista do Reator com as tubulações de recirculação da água de resfriamento da carcaça e os contatos de ligação. O PEO pertence ao grupo de Técnicas de Plasma Eletrolítico, e está classificado como um Processo de Melhoramento Físico de Deposição por Oxidação ou Saturação, que é obtido através de Reações Químicas Assistidas via Plasma [7-9].

Dispositivos de Assistência Ventricular (DAVs)

Os DAVs são bombas de sangue pulsáteis, axiais ou centrífugas, usadas para substituir parcialmente ou completamente um ventrículo doente de pacientes que aguardam um transplante de coração ou como terapias alternativas [10-12]. Existem estudos que afirmam que alguns pacientes que usaram um DAV enquanto aguardavam um transplante cardíaco se recuperaram da Insuficiência Cardíaca porque tiveram uma redução da carga de esforço sobre o coração fazendo com que não precisassem de nova cirurgia [13-15].

Os DAVs são geralmente confeccionados em titânio (Ti) puro, um biomaterial consagrado na medicina e na odontologia por suas propriedades mecânicas e a alta estabilidade química, mas que compromete a homeostase do organismo em aplicações cardiovasculares de longo prazo e/ou de destino. A Figura 2 mostra o processo de desenvolvimento de dois protótipos de DAVs em diversos materiais e a sugestão de novos materiais e processos para a melhoria da biocompatibilidade dessas bombas [16-19].

Figura 2. a) Desenho do DAV: Bomba de Sangue Centrífuga Implantável; e b) foto mostrando cone externo de titânio; c) outro DAV: Bomba CARoL; d) fotos de protótipos em diversos materiais e rotores utilizados neste estudo.

A Biocompatibilidade de um material é promovida através da formação do tecido biológico sobre a superfície do local implantado, processo chamado de epiteliação, estabelecendo com o meio biológico uma interface que suporta as cargas normais da região que foi implantada. A Biofuncionalidade de um implante é característica de capacidade de resposta em atuar numa aplicação específica [19-20].

Para que um DAV seja Biofuncional não devem ocorrer reações imunológicas ou sistêmicas e quanto menos partículas forem liberadas pelo Biomaterial em função do tempo de vida do implante melhor será a aceitação pelo tecido e demais órgãos[20].

Materiais e Métodos

A Liga utilizada para a fabricação do rotor DAV foi a 5052 comercial, também conhecida por Liga de Alumínio Naval 5052, uma liga da série 5XXX que pertence ao grupo de ligas de alumínio não tratáveis termicamente, que não são endurecíveis por tratamento térmico de solubilização e envelhecimento, mas sim por solução sólida e encruamento (trabalho mecânico). Além do ganho de resistência mecânica, o elemento Magnésio presente nesta liga proporciona um elevado nível de ductilidade, bem como excelente resistência à corrosão e soldabilidade [21-28].

Na Tabela 1 é ilustrada a Composição Química típica da Liga usada como substrato.

Tabela 1. Composição Química da Liga de Alumínio 5052.

Liga	Mg	Mn	Cr	Ti	Al
5052	2,5	-	0,25	-	Restante

Os motivos da escolha desta liga se deram pela facilidade de aquisição e preço, sendo uma liga de fácil trabalhabilidade, seja para corte ou usinagem. As dimensões das amostras (corpos de prova) foram de 50 x 40 x 1 mm, pois representam a área superficial do Rotor DAV, considerando a deposição nas duas faces e também no perímetro. A Figura 3 ilustra o rotor, que possui dimensões finais de: Ø 43 x 13,2 mm de altura, e a equivalência em área dos Corpos de Prova.

Figura 3. Dimensões do Rotor do DAV - Bomba CARol e dos Corpos de Prova (CP) utilizados nos experimentos.

A Solução Eletrolítica utilizada foi de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Meta-Silicato de Sódio) na proporção de: 40g/1litro Água Deionizada [8].

Os Parâmetros utilizados no PEO foram [7]:

- Densidade de Corrente: 0,30 A/cm²;
- 350 V;
- Frequência: 60 Hz;
- *Duty*: 60%;
- Tempos de Deposição: 600 – 1.800 segundos;
- Amostra: Ânodo + / Reator: Cátodo.

O ciclo de Limpeza dos Corpos de Prova, consistiu de 3 etapas de permanência de 480 segundos/etapa em Cuba Ultrassônica (Marca: Cristofoli), sendo:

- 1ª Etapa: Lavagem das Amostras com Detergente DT LIMP S32 (20g/litro de Água Deionizada);
- 2ª Etapa: lavagem com 2 litros de Água Deionizada;
- 3ª Etapa: Lavagem somente com 1 litro de Álcool Isopropílico.

OBS: foi respeitado o tempo de espera de 15 minutos entre as etapas para resfriamento da Cuba Ultrassônica

A caracterização do relevo do Filme de Cerâmico de Al_2O_3 foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), equipamento JEOL tipo: JSM-6010 LA do Laboratório de Plasma da UNESP de Sorocaba, LapTec. As morfologias das amostras que foram caracterizadas de acordo com os seguintes padrões: Tensão = 3 kV, *Work Distance* = 9 mm, Ampliação de 950 x e 5.000 x. No mesmo equipamento determinou-se a composição elementar das superfícies utilizando-se a técnica de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). Para isso, utilizou-se uma tensão de 5 kV, *Work Distance* de 10 mm e ampliação de 20 μm .

A estrutura cristalina das amostras foi investigada utilizando-se Difratometria de Raios X (DRX). Para isto, utilizou-se um Difrátômetro da marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, pertencente ao LaPTec. Os parâmetros de varredura utilizados foram: Faixa de varredura = 20 a 90°, Ângulo Rasante = 5°, *Step Size* = 0,02, Tempo por Passo = 1,5 s, Modo Theta-2Theta, Tensão de 45 kV, Corrente = 40 mA e fenda = 1/2°. A determinação das fases cristalinas foi feita utilizando-se o programa *HighScore Plus*® e os difratogramas foram plotados fazendo uso do software Origin Plus.

Os Ensaios de Deposição foram feitos em Amostras nas Dimensões de: 50 x 40 x 1 mm, conforme Parâmetros indicados na Tabela 2, seguindo a ordem de deposição do menor para o maior tempo, sendo mantidos os parâmetros de: Frequência, Serviço (*Duty*) e Voltagem, variando-se somente o tempo de deposição [28].

Tabela 2. Parâmetros de Deposição do PEO nas Amostras analisadas.

Amostra N°	Tempo	Frequência	Serviço (<i>Duty</i>)	Voltagem
1190416	10' (600'')	60 Hz	60%	300 V
2190416	12' (720'')			
3190416	14' (840'')			
4190416	16' (960'')			
5190416	18' (1.080'')			
6190416	20' (1.200'')			
7190416	22' (1.320'')			
8190416	25' (1.500'')			
9190416	30' (1.800'')			
1190417	10' (600'')	60 Hz	60%	300 V
2190417	12' (720'')			
3190417	14' (840'')			
4190417	16' (960'')			
5190417	18' (1.080'')			
6190417	20' (1.200'')			
7190417	22' (1.320'')			
8190417	25' (1.500'')			
9190417	30' (1.800'')			

Resultados

Utilizando-se o software do próprio MEV/EDS (*InTouchScope*®) é possível calcular, a partir dos percentuais atômicos dos elementos encontrados na superfície analisada, a porcentagem dos óxidos mais comuns para cada elemento. Desse modo, as amostras revestidas apresentaram quatro tipos de óxidos diferentes: Alumina (Al_2O_3), Óxido de Silício (SiO_2), Óxido de Sódio (Na_2O) e Óxido de Magnésio (MgO). Os valores percentuais para estes óxidos e o Carbono encontrados nas superfícies investigadas estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3. Composição Química dos Filmes Cerâmicos Depositados x Tempo

Amostra Nº	Alumina (Al_2O_3)	Óxido de Silício (SiO_2)	Óxido de Sódio (Na_2O)	Óxido de Magnésio (MgO)	Carbono (C)	Tempo de Deposição (segundos)
4190417	14,11%	62,44%	8,44%	1,25%	13,75%	960
5190417	11,27%	57,96%	7,74%	1,65%	21,38%	1.080
6190417	12,04%	65,16%	7,88%	1,13%	13,79%	1.200
7190417	9,44%	66,25%	7,07%	2,18%	15,06%	1.320
8190417	10,72%	62,64%	8,53%	1,63%	16,48%	1.500
9190417	6,52%	62,25%	8,38%	2,35%	20,50%	1.800

Pela análise dos valores obtidos, nota-se que o percentual atribuído à Alumina variou de 6,52 a 14,11 %.

A Figura 4 apresenta uma micrografia de elétrons secundários da superfície de uma das amostras tratadas (Nº 4190417). Nela pode-se observar uma morfologia com a presença de poros, indicados pelas setas 1, e uma região com aspecto nodular, indicada por 2, que pode surgir devido à existência de Si, O e Al que reagem com a SiO_3 da solução eletrolítica, formado os óxidos com estes elementos [25].

Figura 4. Microscopia Eletrônica de Varredura amostra N°: 4190417: poros (1) e nódulos (2).

Pode-se observar na Figura 5 a presença de micro e nanocristais formados da reação dos elementos Si, O e Al com o eletrólito.

Figura 5. MEV da amostra N°: 6190417 com microcristais e nódulos.

Na figura 6, é possível observar a presença de vales e depressões e de cristais na forma de nanonofios ou nanotubos.

Figura 6. MEV da amostra N°: 9190417 com bastonetes, depressões e vales.

Na Figura 7, é apresentado o Difratoograma de Raios X (DRX) da Amostra de Controle do Alumínio 5052 (Sem Deposição) que foi utilizada para comparação com as Amostras ensaiadas. É possível observar os picos em 2θ : $38,3^\circ$; $44,5^\circ$; $64,8^\circ$ e $77,9^\circ$. Estes são atribuídos aos planos (111), (020), (022), (131) e (222) da estrutura cúbica do Alumínio. Os planos foram identificados utilizando-se a ficha 4313217 da *Crystallography Open Database* (COD) [23].

Figura 7. DRX da amostra Controle utilizada de base para comparação dos outros materiais.

Para as amostras tratadas, os resultados de DRX apresentaram formação típica de Óxidos Amorfos, caracterizada por uma banda larga em baixos valores de 2θ ($< 30^\circ$), com o aparecimento dos Picos do Substrato da Amostra Controle, cujas posições estão indicadas, conforme observa-se

na Figura 8. Não foi possível observar os picos característicos da Alumina, normalmente presentes nos intervalos de: 25 a 45°, e 55 a 80° [22].

Figura 8. DRX comparativo das amostras 4190417, 5190417, 6190417, 7190417, 8190417 e 9190417.

Para todas as amostras apresentadas na Figura 8 a banda alargada na região anterior aos picos cristalinos do substrato de alumínio é característica de uma fase amorfa composta pelos elementos apresentados na Tabela 3.

Na Figura 9 são apresentadas ampliações dos difratogramas das amostras na região entre 20° e 38°, onde é possível visualizar picos de difração de baixa intensidade, compatíveis com SiO_2 que podem ser identificadas como a estrutura descrita pela ficha COD 4124029 do *Crystallographic Open Database*. Possivelmente esse picos cristalinos correspondem aos microcristais visualizados nas micrografias apresentadas nas Figuras 4, 5 e 6, cujas composições, determinadas por EDS, são predominantemente SiO_2 [23].

Figura 9. a) DRX da amostra 4190417/5/6/7; b) DRX da amostra 7190417/8/9.

Conclusões e Discussões

A camada de Filme Cerâmico obtida pelo processo PEO, com espessura menor que 10 μm , se apresenta amorfa. Mesmo utilizando a técnica de difração de raios X em Ângulo Rasante de 5° não foram identificados picos cristalinos de alumina. Apenas picos cristalinos do substrato de alumínio e de uma fase cristalina de SiO₂ em pequena quantidade foram observadas. Estes picos cristalinos de SiO₂ correspondem aos microcristais observados nas micrografias eletrônicas, cujas composições foram determinadas por EDS.

A não formação de alumina cristalina, reportada em outros trabalhos [22, 24], pode ser devida à baixa energia dos micros arcos do PEO, que são necessários para o surgimento da alumina, que é confirmada pela quantidade majoritária de SiO₂, que está presente pela precipitação dos componentes do silicato de alumínio (Al₂Si₂O₅(OH)₄) formados através da solução eletrolítica: Meta-Silicato de Sódio.

Wang et al relatam que a formação do estado amorfo é uma característica inerente a todo fundido, e acontece no PEO devido ao resfriamento ser insuficiente, seguindo a 3ª Lei da Termodinâmica [27].

A evidência da Sílica é apontada pelos resultados de EDS, tendo uma variação de 57,96 a 66,25.

Estes resultados apontam a predominância da Sílica e, portanto, não devem ser aplicados como filmes cerâmicos para contato com sangue em função das propriedades deste óxido.

Em virtude de seu uso como Biomaterial, em próteses e componentes cirúrgicos, a Alumina deverá ser buscada como óxido predominante nos próximos experimentos para aplicação em rotores DAV, e apontando para a necessidade de se estudar uma seleção dos parâmetros do PEO para formação de um filme cerâmico de Alumina no rotor.

Agradecimentos

Agradecimentos à CAPES, FAPESP e CNPq pelo financiamento parcial da pesquisa e ao Laboratório de Cristalografia Aplicada do IPEN nas conduções deste ensaio.

Referências

- (1) Mártires RAC. “Balanço Mineral - Alumínio.” Relatório Informativo de Órgão Governamental, Departamento Nacional de Produção Mineral, Agência Nacional de Mineração, 2001, 31.
- (2) ABAL. Associação Brasileira do Alumínio 2019. <http://abal.org.br/> (acesso em 10 de Setembro de 2020).
- (3) Rana RS, Purohit R, Das S. Reviews on the Influences of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy Composite. International Journal of Scientific and Research, June 2012: 1-7.
- (4) Boening HV. Plasma science and technology. Cornell University Press, 1982.
- (5) Rossnagel SM, Cuomo JJ, Wetwood WD. Handbook of Plasma Processing Technology - Fundamentals, Etching, Deposition and Surface Interactions. New Jersey: Noyes, 1989.
- (6) Yasuda HJ. Plasma Polymerization. New York: Academic Press Inc., 1985.
- (7) Yerokhin AL, Nie X, Leyland A, Matthews A, Dowey SJ. Review Plasma electrolysis for surface engineering. Surface and Coatings Technology (Elsevier) 122 (Julho 1999): 73-93.
- (8) Rangel, E. C., Gadioli, G. Z., & Cruz, N. C. (2004). Investigations on the stability of plasma modified silicone surfaces. Plasmas and Polymers, 9(1), 35-48.
- (9) Matos AO, Ricomini-Filho AP, Beline T, Ogawa ES, Costa-Oliveira BE, de Almeida AB, Junior FH, Rangel EC, da Cruz NC, Sukotjo C, Mathew MT. Three-species biofilm model onto plasma-treated titanium implant surface. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2017;152:354-66.
- (10) Bock E, Ribeiro A, Silva M, Antunes P, Fonseca J, Legendre D, Leme J, Arruda C, Biscegli J, Nicolosi D, Andrade A. New Centrifugal Blood Pump With Dual Impeller and Double Pivot Bearing System: Wear Evaluation in Bearing System, Performance Tests, and Preliminary Hemolysis Tests. Artif Organs 2008;32(4):329-333.

- (11) Kormos RL, Cowger J, Pagani FD, Teuteberg JJ, Goldstein DJ, Jacobs JP, Higgins RS, Stevenson LW, Stehlik J, Atluri P, Grady KL, Kirklin JK. The Society of Thoracic Surgeons Intermacs Database Annual Report: Evolving Indications, Outcomes, and Scientific Partnerships. *Ann Thor Surg* 2019;107(2):341–353.
- (12) Thunberg CA, Gaitan BD, Arabia FA, Cole DJ, Grigore AM. Ventricular Assist Devices Today and Tomorrow. *J Cardiothor Vasc Anesth* 2010;24(4):656–680.
- (13) de Souza RL, Chabu IE, Drigo E, de Andrade AJP, Leao TF, Bock EGP. A strategy for designing of customized electromechanical actuators of blood pumps. *Artif Organs*, 2019.
- (14) Bock E, Leão T, Fonseca J, Andrade A. Left Ventricle Failure and Blood Flow Estimation for Centrifugal Blood Pumps. *J Mech Eng Aut* 2016;6:162-6.
- (15) Xie D, Leng YX, Jing FJ, Huang N. A brief review of bio-tribology in cardiovascular devices. *Biosurf Biotribology*, 2015;1:249-262.
- (16) Kosaka R, Maruyama O, Nishida M, Yada T, Saito S, Hirai S, Yamane T. Improvement of Hemocompatibility in Centrifugal Blood Pump With Hydrodynamic Bearings and Semi-open Impeller: In Vitro Evaluation. *Art Organs*, 2009;33(10):798-804.
- (17) Hoshi H, Shinshi T, Takatani S. Third-generation Blood Pumps with Mechanical Noncontact Magnetic Bearings. *Artif Organs*, 2006;30(5):324–338.
- (18) Silva Neto S, Sousa Sobrinho JRC, da Costa C, Leão TF, Senra SAMM, Bock EGP, Souza ST, Silva DM, Frajuca C, Souza MA, Santos GA. Investigation of MEMS as accelerometer sensor in an Implantable Centrifugal Blood Pump prototype. *J Braz Soc Mec Sci Eng*, 2020; 42:487.
- (19) Sá RCL, Cruz NC, Moro JR, Leão TF, Andrade AJP, Bock EGP. Modification surface in medicine: techniques with Plasma in a Centrifugal Blood Pump Implantable, *Sinergia*, 2017; 18(2)91-94.
- (20) Oréfice, R. L. Biomateriais & Biocompatibilidade. F. Oréfice (org.), Uveite: Clínica e Cirúrgica: Texto & Atlas 2, nº 2 (2005): 1317-1351.
- (21) Shackelford JF. 6 Ed. *Ciência dos Materiais*. São Paulo: Pearson, 2008.
- (22) Gu WC, Guo-Hua L, Huan C, Chen GL, Feng WR, Yang SZ. Characterisation of Ceramic Coatings produced by Plasma Electrolytic Oxidation. *Materials Science and Engineering* 447, nº 1-2 (2007): 158-162.
- (23) Grazulis S, Chateigner D, Downs RT, Yokochi AT, Quiros M, Lutterotti L, Manakova E, Butkus J, Moeck P, Le Bail A. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* 2009; 42, 726-729.

- (24) Oh YJ, Mun YI, Kim JH. Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al₂O₃ coatings on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis. *Surface & Coatings Technology*, nº 204 (2009): 141-148.
- (25) Moon S, Jeong Y. Generation mechanism of microdischarges during plasma electrolytic oxidation of Al in aqueous solutions. *Corrosion Solutions*, 2009: 1506-1512.
- (26) Wang, Rui-qiang, et al. "An investigation about of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al an compounds." *Journal of Alloys and Compounds*, 09 2018: 272-281.
- (27) Wang W. The nature and properties of amorphous matter. *Progress in Physics*, nº 33 (2013): 177-351.
- (28) Araújo TES. *Investigações das Propriedades Térmicas de Alumínio tratado por Oxidação Assistida por Plasma*. Dissertação de Mestrado, POSMAT, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Sorocaba: UNESP Bauru, 2019, 66.