

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, na Área Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

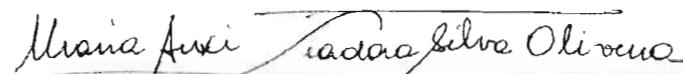
**Graziela da Silva**

## **IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA EM LIGAS DE ALUMÍNIO**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Mário Ueda  
Orientador



Prof. Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira  
Co-orientadora

Prof. Dr. Homero Santiago Maciel  
Pró-Reitor de Pós-Graduação e Pesquisa

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP – Brasil  
2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)****Divisão Biblioteca Central do ITA/CTA**

Silva, Graziela

Implantação Iônica por Imersão em Plasma em ligas de Alumínio / Graziela da Silva.

São José dos Campos, 2007.

148f.

Tese de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Área de Química e Física dos Materiais Aeroespaciais - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2007. Orientadores: Profº Dr. Mário Ueda e Profª Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira.

1. Implantação Iônica por Imersão em Plasma. 2. Ligas de Alumínio. 3. Corrosão. I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental. II.

**REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

Silva, Graziela. **Implantação Iônica por Imersão em Plasma em ligas de Alumínio**. 2007. 148 f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

**CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Graziela da Silva

TÍTULO DO TRABALHO: Implantação Iônica por Imersão em Plasma em ligas de Alumínio

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2007

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a sua autorização (do autor).

---

Graziela da Silva

Rua Vênus nº254 Jardim da Granja

Cep: 12227-420 São José dos campos – SP.

# **IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA EM LIGAS DE ALUMÍNIO**

**Graziela da Silva**

Composição da Banca Examinadora:

Prof <sup>o</sup> .	Dr. Koshun Iha	Presidente - ITA
Prof <sup>o</sup> .	Dr. Mário Ueda	Orientador - INPE
Prof <sup>a</sup> .	Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira	Co-orientadora – ITA
Prof <sup>a</sup> .	Dra. Elizabete Yoshie Kawachi	ITA
Prof <sup>o</sup> .	Dr. Jorge Otubo	ITA
Prof <sup>a</sup> .	Dra. Leide Lili Gonçalves da Silva Kostov	INPE

**ITA**

*Dedicatória*

*Dedico este trabalho aos meus mais queridos, meu filho João Gabriel, meus irmãos Daniela, Gabriel e Jean e ao Roman, luz dos meus olhos.*

## Agradecimentos

Agradeço à Deus por avançar em mais uma etapa na minha vida.

Agradeço também:

Aos meus orientadores, Dr. Mário Ueda (INPE) e Dra. Maria Auxiliadora Silva de Oliveira (ITA), pela dedicação e confiança depositadas no meu trabalho.

Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Koshun Iha pela oportunidade e atenção em me atender sempre que solicitei.

À Capes pela bolsa de estudos.

Aos colegas do Grupo 3IP do INPE pelo empenho em funcionar como um verdadeiro grupo.

Aos colegas do Grupo de Estudos de Corrosão do Departamento de Química do ITA.

Aos colegas do LAS/INPE.

Ao IEAv e ao AMR-IAE pela utilização dos laboratórios para realização das medidas de microindentação.

Ao Dr. Carlos Maurício Lepienski (Universidade Federal do Paraná) pelo seu trabalho na obtenção dos dados de nanoindentação.

Ao Dr. Helfried Reuther (Institute of Ion Beam Physics and Materials Research – Alemanha) pela obtenção dos dados de AES.

Aos Drs. A. Tóth e I. Bertóti (Institute of Materials and Environmental Chemistry - Hungria) pela obtenção dos dados de XPS.

E, finalmente, à todos que contribuíram direta ou indiretamente para a execução deste trabalho.

*“Sem o esforço da busca é impossível a alegria do encontro.”*  
*Homero Galvão*

## RESUMO

Este trabalho envolve o tratamento superficial das ligas de alumínio, Al5052, Al7475 e Al2024, empregando a técnica de implantação iônica por imersão em plasma (3IP ou IIIP) de nitrogênio. Os experimentos foram executados no Laboratório Associado de Plasma do INPE usando-se os três sistemas 3IP (baixa, média e alta energia) que atualmente encontram-se em operação. A utilização do 3IP de nitrogênio nas ligas de alumínio teve como finalidade a formação de uma camada de nitreto de alumínio, AlN, que confere às ligas melhores resistência à corrosão, propriedades mecânicas e tribológicas do que o material sem tratamento. Para avaliar as propriedades das superfícies tratadas das ligas de alumínio foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica anódica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias Auger e XPS, microindentação e nanoindentação. Os experimentos de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio realizados nas ligas de alumínio, utilizando energias que variaram de 2,5 a 50 keV, foram feitos buscando as condições ótimas para este tratamento nestas ligas de alumínio. A liga mais estudada e na qual foram obtidos os melhores resultados quanto à resistência à corrosão foi a liga Al5052, que apresentou na maioria das vezes densidades de corrente de corrosão bem inferiores às da liga não tratada, cerca de dez até mil vezes menores. Depois da implantação iônica de nitrogênio, as ligas apresentaram camadas nitretadas de 100 a 1000 nm de espessura que promoveram uma maior resistência à corrosão destes materiais. Com relação à dureza, este melhor desempenho não foi verificado para todos os casos estudados, devido às temperaturas atingidas durante alguns dos tratamentos 3IP terem ultrapassado 300 °C, resultando no amolecimento das ligas. Entretanto, em um dos tratamentos empregando energia moderada (17,5 keV, 450 °C), a camada obtida foi bastante espessa (1000 nm), devido à difusão do nitrogênio para o interior da amostra do Al5052. A formação desta camada

passiva rica em nitrogênio tornou a superfície bem mais resistente à corrosão do que antes da implantação iônica.

## ABSTRACT

In this work we studied the surface treatment of aluminum alloys: Al5052, Al7475 and Al2024, using the technique of nitrogen plasma immersion ion implantation (PIII). The experiments were carried out at Laboratório Associado de Plasma of INPE, using three PIII systems with different energies (low, medium and high). The nitrogen PIII was applied with the objective of forming an AlN (aluminum nitride) layer, which confers better corrosion resistance, mechanical and tribological properties compared to these materials without treatment. To evaluate the surface properties of these alloys we carried out anodic potentiodynamic polarization, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Auger electron and XPS spectroscopies, microindentation and nanoindentation. The data from experiments with nitrogen plasma immersion implantation carried out in aluminum alloys, using energies that varied from 2.5 to 50 keV, were used to obtain the optimum conditions of treatments in these alloys. From a general point of view, the mostly studied alloy was the Al5052 which we obtained the best results to corrosion resistance. It was shown that corrosion current densities were much reduced compared for the unimplanted alloy, from ten to thousand times less. After nitrogen ionic implantation, the treated alloys presented nitrogen rich thickness layers from approximately 100 nm to 1000 nm, which resulted in higher corrosion resistance of these materials. But with respect to hardness, this kind of high performance was not verified for all cases studied, because the temperatures reached in some of PIII treatments, were over 300 °C, resulting in the weakening of the alloys. Nevertheless, in one of the treatments employing moderates energies (17.5 keV, 450 °C), the obtained layer was thick enough (1000 nm), due to the nitrogen diffusion into the Al5052. The formation of this passive layer rich in nitrogen rendered the new surface higher corrosion resistance than before the ionic implantation.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS.....</b>	<b>4</b>
2.1.1 Nomenclatura das Ligas de Alumínio.....	6
2.1.2 Designações Básicas dos Tipos de Têmperas.....	7
2.1.3 Sistema de Classificação Para Produtos Endurecidos por Deformação (Têmpera “H”).....	8
2.1.4 Sistema de Classificação Para Ligas Tratadas Termicamente (Têmpera “T”).....	9
2.1.5 Tratamentos.....	12
2.1.6 Algumas Aplicações de Cada Série de Ligas.....	13
2.1.7 Características Técnicas das Ligas de Alumínio Utilizadas no Setor Aeronáutico à Serem Tratadas por 3IP.....	15
<b>2.2 PLASMA.....</b>	<b>18</b>
2.2.1 Comprimento de Debye.....	19
2.2.2 Bainha de Plasma.....	21
2.2.3 Parâmetro de Plasma.....	21
2.2.4 Frequência de Plasma.....	22
2.2.5 Temperatura de Plasma.....	23
2.2.7 Radiação dos Plasmas.....	24
2.2.8 A Descarga <i>Glow</i> ou Luminescente.....	25
<b>2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA.....</b>	<b>26</b>
2.3.1 Implantação Iônica por Feixe.....	27

2.3.2 Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP ou IIIP).....	30
2.3.3 Aplicações Potenciais do Tratamento 3IP na Área Aeroespacial.....	33
<b>CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS</b>	
<b>SUPERFÍCIES TRATADAS.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA.....</b>	<b>35</b>
3.1.1 Polarização.....	35
3.1.2 Parâmetros Eletroquímicos.....	39
<b>3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....</b>	<b>41</b>
<b>3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	<b>42</b>
<b>3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS</b>	
<b>POR RAIOS X (XPS).....</b>	<b>44</b>
<b>3.5 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES).....</b>	<b>47</b>
<b>3.6 NANOINDENTAÇÃO.....</b>	<b>48</b>
<b>3.7 MICROINDENTAÇÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>52</b>
<b>4.1 SISTEMAS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO</b>	
<b>EM PLASMA DO LAP/INPE.....</b>	<b>52</b>
<b>4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....</b>	<b>60</b>
<b>4.3 ADAPTAÇÃO DAS AMOSTRAS NO SUPORTE.....</b>	<b>62</b>
<b>4.4 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO PROCESSO 3IP.....</b>	<b>63</b>
<b>4.5 TESTES DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....</b>	<b>67</b>
<b>4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</b>	<b>68</b>
<b>4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS</b>	
<b>POR RAIOS X (XPS).....</b>	<b>68</b>

<b>4.9 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES)</b> .....	68
<b>4.10 NANOINDENTAÇÃO</b> .....	69
<b>4.11 MICROINDENTAÇÃO</b> .....	69
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	71
<b>5.1 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IP-PC (BAIXA ENERGIA)</b> .....	71
<b>5.2 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IP – LAP (ENERGIA MODERADA)</b> .....	81
<b>5.3 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IPAE (ALTA ENERGIA)</b> .....	92
<b>5.4 LIGA Al7475 TRATADA NO SISTEMA 3IPAE (ALTA ENERGIA)</b> .....	109
<b>5.5 LIGA Al2024 TRATADA NO SISTEMA 3IP-LAP (ENERGIA MODERADA)</b> .....	119
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO</b> .....	122
<b>CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	123
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	124
<b>PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONFERÊNCIAS</b> .....	130

## Lista de Figuras

Fig. 2.1: Esquema do processo de produção do alumínio.....	5
Fig.2.2: Aeronave com identificação dos materiais utilizados na sua fabricação.....	15
Fig. 2.3. Blindagem de uma carga imersa em um plasma e o comprimento de Debye.....	20
Fig.2.4: Distribuição das espécies implantadas numa superfície submetida à implantação iônica.....	29
Fig. 3.1: Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica.....	36
Fig. 3.2: Diagramas de Evans para: a) reação sob controle anódico; b) reação sob controle catódico; c) reação sob controle misto.....	38
Fig. 3.3: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.....	40
Fig. 3.4: Esquema simplificado de DRX.....	41
Fig. 3.5: Esquema de transição de energia do elétron em um átomo no processo XPS.....	46
Fig.3.6: Representação esquemática de uma seção da depressão produzida durante a nanoindentação.....	50
Fig. 4.1: Esquema do sistema 3IP.....	52
Fig. 4.2: Câmara de vácuo utilizada nos sistemas 3IP-PC e 3IP-LAP.....	54
Fig. 4.3: Pulsador compacto.....	54
Fig. 4.4: Plasma de nitrogênio.....	55
Fig. 4.5: Pulsador de alta tensão RUP-4.....	56
Fig. 4.6: Esquema do sistema de implantação iônica 3IPAE.....	57
Fig. 4.7: Câmara de vácuo TECNOCRIO utilizada no sistema 3IPAE.....	59
Fig. 4.8: Pulsador de alta tensão Stacked Blumlein.....	59

Fig. 4.9: Suporte para preparação metalográfica.....	61
Fig. 4.10: Porta-amostras carregado.....	62
Fig. 4.11: Célula eletroquímica.....	65
Fig. 4.12: Esquema do eletrodo de trabalho.....	67
Fig. 4.13: Nanoindentador.....	69
Fig. 4.14: Microindentador.....	70
Fig. 5.1: Curvas de Polarização do Al5052 tratado em 2,5 keV, variando o tempo.....	72
Fig. 5.2: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando o tempo.....	73
Fig. 5.3: AES do Al5052 tratado com 2,5 keV durante 1 hora.....	73
Fig. 5.4: Curvas de Polarização Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando a temperatura.....	74
Fig.5.5: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando a temperatura.....	75
Fig. 5.6: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV e 500 °C, depois dos ensaios de corrosão.....	76
Fig. 5.7: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 e 4 keV.....	77
Fig. 5.8: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV variando o tempo.....	78
Fig. 5.9: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV, depois dos testes de corrosão.....	78
Fig. 5.10: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV variando o tempo.....	79

Fig. 5.11: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV, com e sem <i>sputtering</i> .....	80
Fig. 5.12: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV.....	82
Fig. 5.13: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV depois da corrosão.....	83
Fig. 5.14: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV.....	84
Fig. 5.15: Espectrogramas XPS do Al5052 tratado em 15 keV.....	85
Fig. 5.16: Perfil XPS do Al5052 tratado em 15 keV.....	86
Fig.5.17: AES do Al5052 tratado em 17,5 keV (450°C).....	87
Fig. 5.18: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 17,5 keV variando o tempo.....	89
Fig. 5.19: AES do Al5052 tratado em 17,5 keV variando o tempo.....	91
Fig. 5.20: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 e 50 keV.....	93
Fig. 5.21: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 e 50 keV.....	94
Fig. 5.22: Nanoindentação do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 keV.....	95
Fig. 5.23: Espectrogramas XPS do Al5052 tratado em 50 keV.....	96
Fig. 5.24: Perfil XPS do Al5052 tratado em 50 keV.....	98
Fig. 5.25: AES do Al5052 tratado em 50 keV.....	99
Fig. 5.26: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV <i>s/ sputtering</i> .....	100
Fig. 5.27: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV <i>s/ sputtering</i> , depois da corrosão.....	102
Fig. 5.28: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV <i>s/ sputtering</i> .....	103

Fig. 5.29: AES do Al5052 tratado em 45 keV s/ <i>sputtering</i> .....	104
Fig. 5.30: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV c/ <i>sputtering</i> .....	105
Fig. 5.31: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV c/ <i>sputtering</i> , depois da corrosão.....	107
Fig. 5.32: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV c/ <i>sputtering</i> .....	107
Fig. 5.33: Curvas de Polarização do Al7475 antes e depois do 3IP variando a energia.....	110
Fig. 5.34: DRX do Al7475 antes e depois do 3IPAE variando a energia.....	111
Fig. 5.35: AES do Al7475 tratado em 35, 40 e 45 keV.....	112
Fig. 5.36: Nanoindentação do Al7475 antes e depois do 3IP em 35 e 40 keV.....	113
Fig. 5.37: Curvas de Polarização do Al7475 tratado em 40 keV, variando o tempo.....	114
Fig. 5.38: DRX do Al7475 tratado em 40 keV variando o tempo.....	115
Fig. 5.39: Curvas de Polarização do Al7475 tratado em 40 keV variando a pressão.....	116
Fig. 5.40: DRX do Al7475 tratado em 40 keV variando a pressão.....	117
Fig. 5.41: Nanoindentação do Al7475 antes e depois do 3IP em 40 keV, variando a pressão.....	117
Fig. 5.42: Curvas de Polarização do Al2024 tratado com energia moderada.....	119
Fig. 5.43: DRX do Al2024 tratado com energia moderada.....	120

## Lista de Tabelas

Tab. 2.1: Características de algumas ligas de alumínio.....	14
Tab. 2.2: Vantagens e desvantagens do tratamento 3IP.....	33
Tab. 4.1: Parâmetros experimentais.....	64
Tab. 5.1: Microindentação do Al5052 tratado em 15 e 17,5 keV.....	88
Tab. 5.2: Densidades da corrente de corrosão antes e depois do 3IP a 17,5 keV.....	89
Tab. 5.3: Potenciais e densidades da corrente de corrosão do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV <i>s/ sputtering</i> .....	101
Tab. 5.4: Potenciais e densidades da corrente de corrosão do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV <i>c/ sputtering</i> .....	106
Tab. 5.5: Microindentação do Al2024 tratado com energia moderada.....	121

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas são materiais que apresentam como principal vantagem uma apreciável resistência à corrosão. Possuem boas propriedades mecânicas, alta resistência à fadiga, boa conformabilidade aliada à baixa massa específica [1] e baixo custo. Sua aplicação como metal estrutural só é menor que a dos aços. Sua baixa massa específica ( $2,7 \text{ g/cm}^3$ ), aproximadamente um terço da do aço, somada à sua resistência mecânica o torna bastante útil na construção de estruturas móveis, como veículos e aeronaves. Por estes motivos são largamente empregados em aplicações tecnológicas e nas indústrias automobilística, aeronáutica e espacial [2, 3].

O alumínio metálico não é ferromagnético, possui elevadas condutividades térmica e elétrica, e não é tóxico. Outra vantagem é a sua resistência à oxidação progressiva, já que os átomos da sua superfície se combinam com o oxigênio da atmosfera, formando uma camada de óxido protetor que impede a progressão da deterioração do material. Além disso, o alumínio com determinados tratamentos e/ou elementos de liga se torna resistente à corrosão em meios mais agressivos. O alumínio também encontra aplicações em peças decorativas, graças à sua superfície brilhante e refletora. Todavia este material possui baixa dureza e pouca resistência ao desgaste, fatores que acabam restringindo sua utilização [4-7]. Para contornar estas limitações das propriedades mecânicas dos materiais podem ser submetidos a tratamentos superficiais.

A modificação do alumínio por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio é considerada um método eficiente da engenharia de superfícies, para o melhoramento das propriedades das superfícies de materiais e componentes industriais [8]. Ela oferece a possibilidade da utilização do alumínio em aplicações onde a combinação da alta resistência ao

desgaste e o baixo peso são necessários [9, 10]. O aumento da vida útil dos componentes industriais é objeto de estudo e um campo contínuo de avanços em pesquisa e desenvolvimento. De um modo geral, a maneira tradicional para modificar superfícies através da introdução de fases duras e resistentes à corrosão é freqüentemente feita pela precipitação de nitretos [11].

O nitreto de alumínio obtido após o processo de implantação tem sido estudado devido as suas características bastante interessantes, tais como a sua resistência à corrosão [12, 13], boa estabilidade química e elevada dureza. Além disto, por apresentar propriedades de isolamento elétrico, uma alta condutividade térmica [14, 15] e elevada temperatura de fusão (2490 °C), que permitem que ele seja utilizado como refratário. O AlN também possui um elevado *band gap* (6,2 eV) [16], o que o torna transparente à luz visível. Devido a esta última característica ele vem sendo usado para proteção de componentes ópticos [17-19].

A modificação de superfícies para melhorar a resistência à corrosão de muitos metais pode ser feita através de diversas técnicas, tais como a anodização e recobrimentos com filmes orgânicos e inorgânicos. Mas estas modificações podem falhar devido à defeitos no filme formado ou por pouca adesão. Já, o processo de implantação iônica pode resultar em camadas superficiais aderentes, livres de defeitos, mas finas que exibem excepcional resistência à corrosão [12, 20]. Por estes motivos, foram realizados tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma (3IP) de nitrogênio, empregando energias que variaram de 2,5 a 50 keV.

O objetivo deste trabalho foi melhorar as propriedades de resistência à corrosão e mecânicas das superfícies das ligas de alumínio Al5052, Al7475 e Al2024. Esta tecnologia oferece a possibilidade de se implantar íons em grandes áreas por um custo razoável. Além de ser uma técnica única, capaz de tratar peças de formato irregular sem que seja necessária sua manipulação durante o processamento [21]. O 3IP requer que os componentes a serem

implantados sejam imersos em um plasma de onde são extraídas as espécies iônicas a serem implantadas [22].

Durante o processo de implantação de nitrogênio em ligas de alumínio ocorrem modificações uniformes na estrutura da superfície do material, conferindo-lhe melhores propriedades, através da formação de nitreto de alumínio. Este novo material presente nas superfícies das ligas, promove o aumento da resistência à corrosão, além de melhorar as propriedades mecânicas através do aumento da dureza, oferecendo ainda maiores possibilidades de utilização destes materiais [23, 24].

## **CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 O ALUMÍNIO E SUAS LIGAS**

O alumínio é um metal branco acinzentado maleável e dúctil, sendo um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Pertence ao grupo 13 da tabela periódica. Não é encontrado livre na natureza, mas sempre na forma combinada como óxido. A alumina (óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), encontrada em minérios, já era usada por Gregos e Romanos na medicina daquela época. Em 1787, Lavoisier suspeitou que esta substância era um óxido de um metal desconhecido. Seu nome foi proposto por Davy em 1807 como “Alumium”, posteriormente trocado para “Aluminium” (alumínio).

O metal alumínio foi isolado por Hans Christian Oersted em 1825, reagindo cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) com amálgama de potássio (uma liga de potássio e mercúrio). O aquecimento do amálgama formado, de alumínio e mercúrio, sob pressão reduzida, separa o mercúrio (com menor ponto de ebulição) do alumínio. Ele é facilmente oxidado, sendo resistente à corrosão devido à formação de uma película de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O metal reage para formar compostos nos quais ele apresenta número de oxidação +3; o alumínio reage com ácidos não oxidantes, liberando gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e formando o cátion  $\text{Al}^{+3}$ ; ele também reage com base concentrada, produzindo gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e o íon aluminato,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Estas reações do metal com ácidos e com bases, mostram seu caráter anfótero (substância anfótera é aquela que reage tanto com uma base, quanto com um ácido).

Os processos de produção do alumínio são classificados em primário e secundário. No processo primário de produção conhecido como processo Hall-Héroult, a alumina (óxido de alumínio) obtida pelo refino da bauxita é dissolvida em criolita ( $6\text{NaF} : 3\text{CaF}_2 : 2\text{AlF}_3$ ) fundida. A solução com este solvente é boa condutora de eletricidade, na qual o fluoreto de cálcio serve para diminuir a temperatura de fusão do banho de criolita. O esquema deste processo é apresentado na Fig. 2.1.

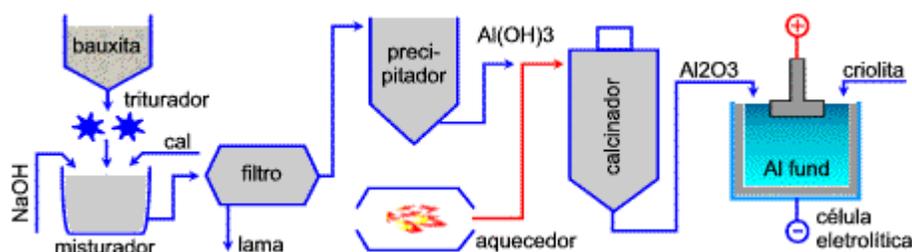


Fig. 2.1: Esquema do processo de produção do alumínio

O metal separado no processo é removido por sistemas de vácuo ou sifão para dentro de cadinhos, que são então transferidos para unidades de fundição, onde são refundidos ou transformados em lingotes. O alumínio produzido por este método contém uma quantidade relativamente elevada de impurezas e, para a obtenção do metal com pureza mais elevada, outros métodos de refino são utilizados, podendo resultar em índices de 99,999 % de pureza.

No processo secundário o alumínio é produzido a partir da reciclagem e constitui uma importante fonte de produção do metal. Esta atividade vem sendo cada vez mais valorizada, pois representa uma importante economia de energia elétrica, item especialmente importante na produção do metal. Como o seu processamento primário é relativamente caro, sua aplicação foi

restringida até meados do século XX, mas atualmente é um dos materiais mais usados, devido à reciclagem.

As propriedades do alumínio, podem ser modificadas através da adição de elementos de liga. Para aumento de resistência mecânica, por solução sólida, adiciona-se Mg, Fe e Mn. O aumento da conformabilidade é obtido através da adição de Cu. O aumento de resistência à corrosão é alcançado adicionando-se Si e para aumentar a fluidez de fundição, introduz-se Mn e Si. A concentração dos elementos de liga raramente ultrapassa 15 %.

### **2.1.1 Nomenclatura das Ligas de Alumínio [25]**

O sistema de classificação das ligas de alumínio da *Aluminum Association* (Associação dos produtores norte-americanos) utilizado consiste em 4 dígitos, sendo que o primeiro define o principal elemento de liga. O segundo dígito refere-se a uma modificação da liga original, se este é zero, então não se trata a liga originalmente desenvolvida. Os dois últimos dígitos indicam seu grau de pureza:

- 1xxx – Alumínio (99 %)
- 2xxx – Ligas com Cu
- 3xxx – Ligas com Mn
- 4xxx – Ligas com Si
- 5xxx – Ligas com Mg
- 6xxx – Ligas com Mg e Si
- 7xxx – Ligas com Zn
- 8xxx – Outros elementos (Li...)

- 9xxx – Série não usada

### 2.1.2 Designações Básicas dos Tipos de Têmperas [26]

- **F ( assim como fabricada )**: Aplicada para produtos moldados por trabalho a frio ou a quente ou por processos de fundição nos quais não há nenhum controle especial das condições térmicas nem é empregado endurecimento por deformação. Para produtos trabalhados não há nenhum limite para as propriedades mecânicas.
- **O (destêmpera)**: Aplicada para materiais trabalhados que são destemperados para obter uma têmpera de baixa resistência, e para moldar produtos que são recozidos para aumentar a ductilidade e uma forma estável. O “O” deve ser seguido por um dígito que não seja zero.
- **H (endurecimento por deformação – apenas produtos trabalhados)**: Aplicado em produtos que têm sua resistência aumentada por deformação, com ou sem tratamento térmico suplementar para produzir alguma redução na resistência. O “H” é sempre seguido por dois ou mais dígitos.
- **W (tratamento térmico por solução)**: Têmpera instável aplicada apenas para ligas que envelhecem naturalmente (envelhecimento à temperatura ambiente) depois de um tratamento térmico por solução. Esta designação é específica apenas quando o período de envelhecimento natural é indicado.
- **T (tratamento térmico para produzir têmperas estáveis que não sejam do tipo “F”, “O” ou “H”)**: Aplicada para produtos que são termicamente tratados, com ou sem endurecimento por

deformação suplementar, para produzir têmperas estáveis. O “T” é sempre seguido por um ou mais dígitos.

### **2.1.3 Sistema de Classificação Para Produtos Endurecidos por Deformação (Têmpera “H”) [26]**

As designações das têmperas para produtos trabalhados que são endurecidos por deformação consistem de um “H” seguido por um ou mais dígitos. O primeiro dígito, que será apresentado a seguir, indica seqüências específicas de operações básicas:

- **H1 (endurecido por deformação apenas):** Aplicado para produtos que são endurecidos por deformação para obter a resistência requerida sem tratamento térmico suplementar. O dígito que segue o “H1” indica o grau de endurecimento.
  
- **H2 (endurecimento por deformação e parcialmente destemperado):** Utilizado em produtos que são endurecidos mais do que o requerido e então são reduzidos em resistência suficientemente através de destempera parcial. O dígito seguinte ao “H2” indica o grau de endurecimento remanescente após o material ter sido parcialmente destemperado.
  
- **H3 (endurecimento por deformação e estabilizado):** Utilizado em materiais que são endurecidos através de deformação e cujas propriedades mecânicas são estabilizadas por um tratamento térmico de baixa temperatura que levemente decresce a resistência a tensão aumentando assim a ductilidade do material. O dígito seguinte ao “H3” indica o grau de endurecimento após a estabilização.

Os dígitos que seguem as designações “H1”, “H2”, “H3”, os quais indicam o grau de endurecimento por deformação, é um número de 1 a 8. O número 9 designa têmperas cuja resistência a tensão final mínima excede aquela da têmpera 8 por 10 MPa ou mais.

#### **2.1.4 Sistema de Classificação Para Ligas Tratadas Termicamente (Têmpera “T”)**

[26]

O sistema de designação de têmpera para materiais trabalhados e fundidos que são tratados termicamente recebem as letras “W” e “T”. A letra W significa uma têmpera instável, enquanto a letra “T” significa uma têmpera estável que não seja “F”, “O” ou “H”. O “T” é seguido por um número de 1 a 10, sendo que cada número indica uma seqüência de tratamentos básicos:

➤ **T1 (resfriado de um processo de conformação a alta temperatura e naturalmente envelhecido para uma condição estável):** Aplicada para produtos que não são trabalhados a frio depois de um processo como descrito acima, de tal forma que as propriedades mecânicas seja estabilizadas pelo envelhecimento natural. Se os produtos são achatados ou comprimidos devido ao processo, os efeitos do trabalho a frio devido ao achatamento ou compressão não são contados para os limites de propriedades específicas.

➤ **T2 (resfriado de um processo de conformação a alta temperatura, trabalhado a frio, e naturalmente envelhecido para uma condição estável):** Para materiais que são trabalhados a frio especificamente para aumentar sua resistência depois do resfriamento de um processo a alta temperatura, como por exemplo laminação e extrusão, e tal que as propriedades mecânicas sejam

estabilizadas por envelhecimento. Os efeitos do trabalho a frio (de qualquer natureza ) são contados para os limites de propriedades específicas.

➤ **T3 (tratamento térmico por solução, trabalhado a frio e envelhecido naturalmente para uma condição estável):** Utilizados em materiais que são trabalhados a frio especificamente para aumentar sua resistência após o tratamento térmico e para os quais as propriedades mecânicas são estabilizadas por envelhecimento. Os efeitos do trabalho a frio (de qualquer natureza) são contados para os limites de propriedades específicas.

➤ **T4 (tratamento térmico por solução e envelhecido naturalmente para uma situação estável):** Aplicado para produtos que não são trabalhados a frio depois do tratamento térmico e para os quais as propriedades mecânicas são estabilizadas por envelhecimento. Se os produtos são achatados ou comprimidos, os efeitos do trabalho a frio devido ao achatamento ou compressão não são contados para os limites de propriedades específicas.

➤ **T5 (resfriado de um processo de formação de elevada temperatura e artificialmente envelhecido):** Aplicado para materiais onde não é empregado trabalho a frio depois de um processo de formação de elevada temperatura, e onde as propriedades mecânicas ou a estabilidade dimensional, ou ambas, foram reforçadas por um tratamento térmico por precipitação. Se os produtos são achatados ou comprimidos após o resfriamento, os efeitos do trabalho a frio devido ao achatamento ou compressão não são contados para os limites de propriedades específicas.

- **T6 (tratado térmicamente por solução e envelhecido artificialmente):** Aplicado em materiais que não são submetidos a trabalho a frio depois do tratamento térmico, e onde as propriedades mecânicas ou a estabilidade dimensional, ou ambas, foram reforçadas por um tratamento térmico por precipitação. Se os produtos são achatados ou comprimidos, os efeitos do trabalho a frio devido ao achatamento ou compressão não são contados para os limites de propriedades específicas.
  
- **T7 (tratado térmicamente por solução e estabilizado):** Utilizado em materiais que foram tratados por precipitação até o ponto em que ficam super envelhecidos. A estabilização do tratamento térmico leva as propriedades mecânicas além do ponto de máxima resistência para fornecer algumas características especiais, como aumento na resistência a corrosão.
  
- **T8 (tratado térmicamente por solução, trabalhado a frio e envelhecido artificialmente):** Aplicado para materiais que são trabalhados a frio especificamente para aumentar a resistência depois do tratamento térmico, onde as propriedades mecânicas e a estabilidade de forma, ou ambas, foram substancialmente aumentadas devido ao tratamento de precipitação. Os efeitos do trabalho a frio (de qualquer natureza ) são contados para os limites de propriedades específicas.
  
- **T9 (tratado térmicamente por solução, envelhecido artificialmente e trabalhado a frio):** Utilizado em materiais que são trabalhados a frio especificamente para aumentar a resistência depois terem sido tratados por precipitação.
  
- **T10 (resfriado de um processo de formação de elevada temperatura, trabalhado a frio, e artificialmente envelhecido):** Aplicado para materiais que são trabalhados a frio

especificamente para aumentar sua resistência depois do resfriamento do processo de formação, onde as propriedades mecânicas e sua estabilidade dimensional, ou ambas, foram substancialmente aumentadas por um tratamento por precipitação. Os efeitos do trabalho a frio (de qualquer natureza) são contados para os limites de propriedades específicas.

Quando é desejável uma variação de uma das dez têmperas descritas acima, são colocados dígitos adicionais, desde de que o primeiro não seja zero.

### **2.1.5 Tratamentos**

Os tratamentos térmicos das ligas de alumínio são realizados visando os seguintes objetivos:

- ✓ Diminuir a resistência mecânica, com o respectivo aumento da ductilidade, proporcionando maior conformação mecânica;
- ✓ Produzir um aumento das propriedades mecânicas (limite de escoamento e resistência à tração), que está associado a uma condição de têmpera específica;
- ✓ Estabilizar as propriedades físicas e mecânicas das ligas, bem como a sua resistência à corrosão com o decorrer do tempo sob temperatura ambiente ou elevada;
- ✓ Proporcionar estabilidade dimensional durante a utilização de componentes críticos em condições de elevadas temperaturas;
- ✓ Promover o alívio de tensões residuais em decorrência das deformações diferenciais oriundas de aquecimentos e resfriamentos não uniformes causados pelas operações de fusão/solidificação, resfriamento após têmpera, soldagem ou após os processos de conformação mecânica.

Dentre os tratamentos mais utilizados destacam-se:

(i) recozimento; (ii) endurecimento por precipitação e envelhecimento, apenas em algumas ligas e (iii) endurecimento por deformação plástica a frio (encruamento).

### **2.1.6 Algumas Aplicações de Cada Série de Ligas [27]**

Liga 1xxx: Indústrias química e elétrica

Liga 2xxx: Aeronaves (graças a sua elevada resistência mecânica)

Liga 3xxx: Aplicações arquitetônicas e produtos de uso geral

Liga 4xxx: Varetas ou eletrodos de solda e chapas para brasagem

Liga 5xxx: Produtos expostos à atmosfera marinha como cascos de barcos

Liga 6xxx: Produtos extrudados de uso arquitetônico

Liga 7xxx: Componentes estruturais de aeronaves e outras aplicações que necessitam de elevados requisitos de resistência. Estas ligas são as que possuem a maior resistência mecânica entre as ligas de alumínio.

Na Tabela 2.1 tem-se um breve resumo das aplicações de algumas ligas com suas principais características conceituadas de acordo com a seguinte designação:

- ✓ A = Excelente;
- ✓ B = Bom;
- ✓ C = Regular;
- ✓ D = fraco.

Tab. 2.1: Características de algumas ligas de alumínio.

AA	Sistema	Composição	Maquin.	Solidabil.	Propriedades mecânicas						
					UIMS	Composição	Condição	Rat (MPa)	Ced. (MPa)	Ext. (Rat%)	Aplicações/Características
LIGAS DE TRABALHO MECÂNICO - NÃO TRATÁVEIS											
1100	A	A01100	A	C-D	A01100	0.12Cu	Recozido(O)	90	35	35-45	Alimentos, produtos químicos, pematadores de calor, reflectores de luz
3003	A	A03003	A	C-D	A03003	0.12Cu, 1.2Mn, 0.12Zn	Recozido(O)	110	40	30-40	Utensílios culinários, reseratórios de pressão e tubulações, latas de bebidas
5052	A	A05052	A	C-D	A05052	2.5Mg, 0.25Cr	Def. Frio (H32)	230	195	12-18	Tubulações de óleo e combustível em aeronaves, tanques de combustível, rebites, arame
LIGAS DE TRABALHO MECÂNICO - TRATÁVEIS TERMICAMENTE											
2024	C	B-C	B-C	B-C	A02024	4.4Cu, 1.5Mg, 0.6Mn	Tratado termic. (T4)	470	325	20	Estruturas aeronáuticas, rebites, juntas de caminhão, parafusos
6061	B	C-D	A	C-D	A06061	1.0Mg, 0.6Si, 0.3Cu	Tratado termic. (T4)	240	145	22-25	Caminhões, canoas, automóveis, mobiliário, tubulações
7075	C	B-D	D	B-D	A07075	5.6Zn, 2.5Mg, 1.6Cu, 0.23Cr	Tratado termic. (T6)	570	505	11	Estruturas aeronáuticas e outras de elevado carregamento
LIGAS DE FUNDAÇÃO - TRATÁVEIS TERMICAMENTE											
295.0		A02950			A02950	4.5Cu, 1.1Si	Tratado termic. (T4)	221	110	8,5	Volantes, juntas de caminhões e avôes, eartes
356.0		A03560			A03560	7.0Si, 0.3Mg	Tratado termic. (T6)	228	184	3,5	Caixas de transmissão, blocos de motor
LIGAS DE LITIO											
2090		---			---	2.7Cu, 0.25Mg, 2.25Li, 0.12Zr	Trat. termic. e def. frio (T83)	455	455	5	Estruturas aeronáuticas e de tanques criogénicos
8090		---			---	1.3Cu, 0.95Mg, 2.0Li, 0.1Zr	Trat. termic. e def. frio (T851)	465	360	---	Estruturas aeronáuticas e outras de elevado carregamento

Para ilustrar a grande utilização das ligas de alumínio na indústria aeronáutica, a Fig.2.2 apresenta uma aeronave com a identificação dos materiais utilizados na sua fabricação [28].



Fig.2.2: Aeronave com identificação dos materiais utilizados na sua fabricação.

### 2.1.7 Características Técnicas das Ligas de Alumínio Utilizadas no Setor Aeronáutico à Serem Tratadas por 3IP [26]

#### Liga Al2024:

- ✓ Composição (média): 4,4 % Cu, 1,5 % Mg, 0,6 % Mn; pode conter quantidades da ordem de 0,05 % de outros elementos tais com ferro, vanádio, silício, titânio e zinco; o restante é alumínio, sendo aproximadamente 93,5 %;
- ✓ Principais produtos: chapas e folheados, fios, vergalhões e barras (por laminação a frio, trefilação e por extrusão), moldes e tubos (extrusão), rebites;
- ✓ Principais usos: Estruturas aeronáuticas, rebites, ferramentas, rodas de caminhão, parafusos e tarraxas e outras aplicações estruturais;
- ✓ Propriedades mecânicas: variam conforme o produto final (chapas, tubos, etc) e a têmpera aplicada;
- ✓ Massa específica: 2,77 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C;
- ✓ Propriedades térmicas: temperatura de fusão → 502 °C; temperatura de evaporação → 638°C; calor específico → 875 J/kg.K a 20 °C;
- ✓ Características de fabricação: temperatura de recozimento → 413 °C; temperatura de solubilização → 493 °C; temperatura de envelhecimento → têmperas T6 e T8 : 191 °C de 8 e 16 horas;
- ✓ Têmperas: presente nas têmperas T4, T3, T351, T3510, T3511, T361, T6, T861, T81, T851, T8510, T8511, T72.

### **Liga Al5052:**

- ✓ Composição(média): 2,5 % Mg, 0,25 % Cr; pode conter quantidades da ordem de 0,1 % até 0,3 % de elementos como manganês, cobre, ferro, silício, zinco e outros; o restante é alumínio, sendo aproximadamente 97 %;

- ✓ Principais produtos: chapas e folheados, barras e moldes (extrusão), fios (laminação ou a frio), tubos (extrusão ou soldados), rebites;
- ✓ Principais usos: vias de combustível e de óleo para aeronaves, tanques de combustível, várias aplicações nas áreas naval e de transporte, postes de luz, ferramentas; todas aplicações onde é necessária boa resistência a corrosão e alta resistência a fadiga;
- ✓ Propriedades mecânicas: variam conforme o produto final (chapas, tubos, etc) e a têmpera aplicada;
- ✓ Massa específica: 2,68 g/ cm<sup>3</sup> a 20 °C;
- ✓ Propriedades térmicas: temperatura de fusão → 607 °C; temperatura de evaporação → 649 °C; calor específico → 900 J/kg.K a 20 °C;
- ✓ Características de fabricação: temperatura de recozimento → 343°C; temperatura de trabalho a quente → de 260 a 510 °C;
- ✓ Têmperas : presente nas têmperas H32, H34, H36, H38;

### **Liga Al7475:**

- ✓ Composição( média ): 5,7 % Zn, 2,3 % Mg, 1,5 % Cu, 0,22 % Cr, pode conter quantidades de 0,05 a 0,12 % de outros elementos tais como ferro, manganês, silício, titânio; o restante é alumínio, sendo de aproximadamente 90 %;
- ✓ Principais produtos: chapas de várias espessuras;
- ✓ Principais usos: fuselagem e asas de aeronaves, longarina da asa, antenas, divisórias e outras aplicações estruturais que requerem uma alta robustez e alta resistência a fratura;

- ✓ Propriedades mecânicas: varia conforme o produto final e a respectiva temperatura aplicada;
- ✓ Massa específica: 2,8g/cm<sup>3</sup> a 20 °C;
- ✓ Propriedades térmicas: temperatura de fusão → 538 °C para material trabalhado e homogêneo ( tratado termicamente por solução ); temperatura eutética → 477 °C para material trabalhado não-homogêneo que não tenha sido tratado termicamente; temperatura de evaporação → 635 °C;
- ✓ Características de fabricação: temperatura de recozimento → 413 °C; temperatura de solução → 516 °C; temperatura de envelhecimento → 121 a 177 °C;
- ✓ Temperas: presente nas temperas T6, T651, T73, T7351, T7352, T76, T7651.

## 2.2 PLASMA

Plasma pode ser definido como sendo um conjunto quase-neutro, de partículas carregadas e neutras, que apresenta um comportamento coletivo [29]. No entanto, nem sempre uma coleção de partículas carregadas constitui um plasma. O ar, por exemplo, apresenta um pequeno grau de ionização devido às radiações cósmica e ultravioleta, que, no entanto, não é suficiente para torná-lo um plasma. É necessário que, primeiramente, a quantidade de partículas ionizadas seja alta o suficiente para que, a uma dada temperatura, a força coulombiana de longo alcance seja um fator predominante nas propriedades estatísticas; segundo, a quantidade de cargas não-neutralizadas seja suficientemente baixa para que o efeito total das forças devido a outras partículas próximas seja pequeno em relação ao efeito total das forças coulombianas exercidas pelas partículas distantes e, finalmente, a concentração de partículas neutras seja baixa o suficiente para que o

tempo médio entre colisões de partículas carregadas e neutras seja grande em relação a um tempo característico de um fenômeno coletivo.

O plasma também é chamado de quarto estado da matéria, porque via de regra, ao se fornecer energia suficiente a um sólido (1° estado), este se torna líquido (2° estado). Continuando o fornecimento de energia, o líquido se torna gás (3° estado), e este passa a se ionizar, dando origem à um plasma (4° estado).

Através de alguns conceitos básicos, pode-se chegar a uma melhor definição de plasma. Uma forma é descrevê-lo como uma substância que obedece a certas condições fundamentais e que apresentam algumas grandezas inerentes tais como o comprimento de Debye, a bainha de plasma, o parâmetro de plasma, a frequência de plasma e a temperatura de plasma, que serão definidos nos itens que vêm a seguir.

### **2.2.1 Comprimento de Debye [30]**

Uma das características fundamentais do comportamento dos plasmas é a capacidade de neutralizar qualquer potencial elétrico, associado a cargas elétricas, que possa aparecer em seu interior. Isto significa que um plasma não permite a existência de um campo elétrico estático no seu interior. Se for introduzido um eletrodo, com um potencial  $\phi_0$  positivo, em um plasma com temperatura entre 1 e 10 eV, este reagirá, deslocando partículas negativas para o eletrodo, até a completa neutralização do potencial positivo, evitando, assim, o aparecimento de um campo elétrico em seu interior. Para plasmas de temperatura mais alta (>50 eV), o eletrodo atrairá as partículas negativas e repelirá as positivas, criando uma região de carga espacial negativa que cancelará de forma exponencial o potencial positivo aplicado, Fig.2.3. O chamado comprimento

de Debye,  $\lambda_D$ , está diretamente relacionado com a espessura desta região, fornecendo a dimensão da região criada pelo plasma para neutralizar a presença de um potencial elétrico positivo em seu interior.

Este parâmetro foi originalmente deduzido por Debye e Hückel em 1923, sendo expresso da seguinte forma:

$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

onde  $\epsilon_0$ , é a permissividade do vácuo,  $T_e$ , é a temperatura dos elétrons do plasma,  $n_e$ , é a densidade de elétrons,  $k_B$ , é a constante de Boltzmann e  $e$  a carga elementar.

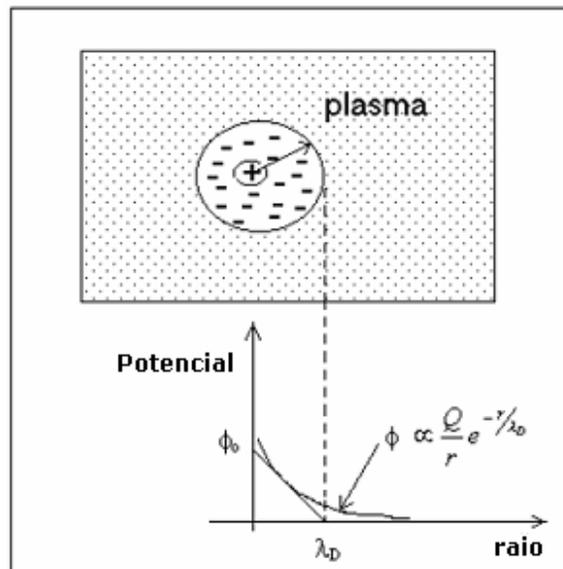


Fig. 2.3. Blindagem de uma carga imersa em um plasma e o comprimento de Debye.

### **2.2.2 Bainha de Plasma [30]**

Quando um corpo material condutor e neutro é imerso em um plasma, adquire uma carga negativa, com a conseqüente criação de um potencial negativo com respeito ao potencial do plasma. Na região próxima à superfície do corpo, forma-se uma camada, chamada bainha de plasma, na qual as densidades de íons e de elétrons são diferentes, afastando-se da quase-neutralidade típica dos plasmas. Nessa região, partindo da superfície, o potencial cresce, de forma monotônica, de um valor negativo até o valor do potencial do plasma não-perturbado. A espessura desta bainha é da mesma ordem do comprimento de Debye. Este conceito de espessura da bainha de plasma é de fundamental importância para o processo de implantação iônica por imersão em plasma. Porque é da região da bainha que os íons a serem implantados são acelerados em direção à amostra, e quanto mais fina for a bainha mais conforme será a camada modificada. Caso contrário, se a bainha for espessa, os íons perdem mais energia durante os processos colisionais e, principalmente, as trajetórias dos íons ficam comprometidas sem obedecer a conformidade da superfície, prejudicando assim a eficiência e a homogeneidade da implantação iônica.

### **2.2.3 Parâmetro de Plasma [30]**

O parâmetro de plasma,  $g$ , é definido como o inverso do número de partículas carregadas de mesmo sinal do plasma, contidas em uma esfera de raio igual ao comprimento de Debye deste plasma. É dada pela expressão:

$$g = \frac{1}{n\lambda_D^3} \quad (2.2)$$

Considerando-se válido o conceito de Debye para a blindagem, a descrição de um plasma tem um significado estatístico somente se o número de partículas dentro da esfera de Debye for grande. A hipótese  $g \ll 1$  é a chamada aproximação de plasma. Se  $g \leq 1$  o conjunto de partículas deve ser tratado como um problema de muitos corpos.

A existência de muitas partículas no interior da esfera de Debye significa que as interações de muitas partículas, ou seja, interações coletivas são mais importantes que as interações binárias, como as colisões elásticas. O chamado estado de plasma é obtido de equações resultantes da expansão das equações de muitos corpos, em potências de  $g$ . Pode-se demonstrar que se  $g \ll 1$ , a energia potencial média das partículas é muito menor que a energia cinética média das mesmas.

#### 2.2.4 Freqüência de Plasma [30]

A oscilação de um plasma na chamada freqüência de plasma,  $\omega_p$  ocorre quando um elemento de carga se afasta de sua posição de equilíbrio. Devido a interações com as cargas da vizinhança, surge uma força restauradora proporcional ao deslocamento, responsável pela oscilação. A freqüência desta oscilação para o caso dos íons é dada por:

$$\omega_{pi} = \left( \frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Onde:  $n_i$  é a densidade dos íons,  $e$  a carga elementar,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo e  $m_i$  é a massa dos íons.

A frequência eletrônica ( $\omega_{pe}$ ) de plasma é definida da mesma forma, mas para esta última troca-se a massa dos íons pela massa do elétron na expressão anterior:

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

A densidade iônica ( $n_i$ ), para um plasma em equilíbrio, é considerada igual à densidade eletrônica ( $n_e$ ). A frequência iônica do plasma pode ser utilizada na medição da densidade do plasma. Existe uma relação entre a velocidade térmica,  $v_{\theta}$ , a frequência de plasma e o comprimento de Debye, dada por:

$$v_{\theta} = \lambda_D \omega_{pi} \quad (2.5)$$

A oscilação de plasma pode ser anulada no caso de a densidade de partículas neutras presentes no plasma ser aumentada, de modo que o tempo de colisões,  $\tau$ , entre as partículas carregadas e neutras torna-se inferior ao período de oscilação dos íons do plasma. Para a existência desta oscilação é necessário, então, que  $\omega_{pi}\tau > 1$ .

### 2.2.5 Temperatura de Plasma [30]

Um parâmetro importante na descrição macroscópica de um plasma é a sua temperatura, e como esclarecido anteriormente, um plasma é essencialmente constituído de partículas neutras, íons e elétrons. Para cada um destes componentes é possível definir-se uma temperatura absoluta  $T_c$ , onde  $c$  corresponde ao componente de interesse. Esta temperatura é uma medida da energia

cinética média, devida aos movimentos aleatórios das partículas, assim como oscilações, rotações e translações.

De acordo com a definição termodinâmica de temperatura absoluta, existe uma energia térmica média  $k_B T_{ci}/2$  associada a cada grau de liberdade de translação ( $i=x, y, z$ ) da partícula. Assim, a temperatura para um componente do plasma é definida como:

$$\frac{3}{2} k_B T_c = \sum_{i=x,y,z} \frac{1}{2} m_c \langle v_{ci}^2 \rangle \quad (2.6)$$

onde  $m_c$  é a massa do componente em consideração e  $v_{ci}$  a sua velocidade média, na direção  $i$ .

Aplicando-se os conceitos definidos nos itens 2.2.1 a 2.2.5, pode-se definir plasma de uma maneira mais precisa, como sendo: “Uma coleção de partículas, carregadas e neutras que satisfaz as seguintes condições:

- a)  $\lambda_D \ll L$ , (quase-neutralidade), onde  $L$  é um comprimento característico do plasma, geralmente raio ou comprimento do volume ocupado pelo plasma;
- b)  $g \ll 1$ , (comportamento coletivo);
- c)  $\omega_p \tau > 1$  (baixa frequência de colisões).”

### 2.2.7 Radiação dos Plasmas

Os plasmas, como corpos quentes, emitem radiações eletromagnéticas em diversos comprimentos de onda, desde ondas de rádio até raios X. No caso de plasmas para aplicações tecnológicas, o interesse está em poder identificar estados de ionização e espécies presentes no

plasma, tais como impurezas. Esta identificação é realizada através da espectroscopia de emissão ou de absorção, em alguns casos. A faixa espectral de interesse neste caso cobre o infravermelho, o visível e o ultravioleta próximo. Outros tipos de radiação podem ser gerados pelos plasmas, tais como a radiação por *Bremsstrahlung*, a radiação Cyclotron e a radiação de corpo negro [30, 31].

Quando são utilizadas altas tensões maiores que 30 keV, pode ocorrer a emissão de raios X durante o processo 3IP. Isto consiste em fato indesejável porque os raios X além de serem prejudiciais à saúde do operador, são responsáveis pela redução da eficiência do processo de implantação iônica. Por serem oriundos de elétrons secundários bombardeando as paredes da câmara de vácuo.

### **2.2.8 A Descarga *Glow* ou Luminescente**

Um plasma pode ser gerado de muitas maneiras, dependendo do tipo e finalidade desejados. Para as finalidades tecnológicas, os plasmas podem ser gerados através de:

- ✓ Descargas em gases precursores, como nitrogênio, argônio, gases organometálicos, dióxido de carbono ou vapores metálicos, podendo ser produzidas por tensões contínuas, produzindo as chamadas descargas *glow* ou luminescentes;
- ✓ Descargas excitadas por tensões alternadas, em baixa ou alta frequência, cujas fontes podem gerar sinais na faixa de kHz e MHz (RF) a GHz (microondas).

A descarga *glow* ou luminescente é o tipo de descarga que produz o plasma utilizado no processamento por 3IP no presente trabalho. Ela é resultado da aplicação de uma diferença de potencial suficiente para iniciar a ruptura entre dois eletrodos imersos em um gás rarefeito e manter uma corrente fluindo entre estes dois eletrodos. Em geral a densidade dos plasmas

gerados por descarga *glow* é baixa, em torno de  $10^{10}$  íons  $\text{cm}^{-3}$ , se comparada aos plasmas gerados em condições de fusão, cerca de  $10^{14}$  íons  $\text{cm}^{-3}$ , ou produzidos por *lasers*, na faixa de  $10^{22}$  íons  $\text{cm}^{-3}$ . Esta densidade, no entanto, é suficiente para diversos propósitos, principalmente para processos envolvendo *sputtering* (remoção de átomos da superfície do substrato por íons incidentes sobre ele), implantação iônica e deposição de filmes finos.

### 2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS POR PLASMA

O processo de tratamento superficial de materiais assistido por plasma tem sido utilizado atualmente na indústria de alta tecnologia para produzir materiais com propriedades superiores aos tradicionalmente obtidos [32-40]. Trata-se de uma área inerentemente interdisciplinar, envolvendo profissionais das áreas de eletrônica de alta tensão, física de plasmas, ciência e engenharia dos materiais.

Como características principais de grande interesse industrial neste tipo de tratamento de superfícies, pode-se observar que:

1. plasmas podem ter temperaturas e densidades de energia bem maiores do que aqueles obtidos por meio de reações químicas ou por outros meios;
2. plasmas produzem espécies ativas altamente energéticas (elétrons, íons, radicais livres, espécies neutras altamente reativas como oxigênio e flúor, átomos excitados e fragmentos moleculares reativos como os monômeros) as quais iniciam reações químicas e mudanças físicas que dificilmente seriam conseguidas através de outros tipos de processamento de materiais.

Outros motivos para a grande aplicação industrial do processamento a plasma são, entre outros:

- ✓ Produção com gasto mínimo de materiais;
- ✓ Produção com mínima geração de poluentes e resíduos tóxicos;
- ✓ Baixos custos de produção e consumo de energia quando comparado com outros processos, principalmente aqueles que envolvem tratamentos térmicos e termoquímicos;
- ✓ Possibilidade de executar processamentos impossíveis de se conseguir por outros meios.

### **2.3.1 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR FEIXE**

Uma vantagem da implantação de íons por feixe, quando comparada aos processos usuais de modificação de superfícies de materiais, tais como deposição de filmes, nitretação, carbonetação e cementação, é a ausência de uma interface definida entre a região superficial implantada e o volume do material [32, 33, 37]. Uma transição abrupta, entre o volume e a região superficial, geralmente um filme, cria tensões que prejudicam ou destroem a adesão entre o substrato e a região superficial modificada. A transição gradual criada pela implantação iônica reduz estas tensões. Um outro fator importante é que a superfície tratada pela técnica de implantação de íons não sofre uma variação dimensional significativa, podendo ser aplicada em peças prontas, mantendo suas dimensões dentro de tolerâncias que dificilmente excedem 0,1  $\mu\text{m}$ . A implantação iônica promove a formação de uma camada próxima à superfície, que é química e fisicamente homogênea e relativamente fina. No entanto, mesmo tendo uma pequena espessura,

comparada a obtida por outros tratamentos, esta camada é suficiente para produzir melhorias significativas nas propriedades mecânicas, como diminuição do coeficiente de atrito, aumentos da dureza superficial e das resistências ao cisalhamento e à fadiga. A implantação de íons de energia na faixa de 5 a 1000 keV, próxima à superfície do material resulta em mudanças químicas da mesma, pela criação de compostos estáveis e metaestáveis. Mudanças microestruturais também podem ocorrer, através de criação de defeitos na rede cristalina, amorfizações e indução de estados de tensão, devido à presença de íons alojados nos interstícios da rede cristalina e mudanças de fase localizadas. Como o processo de implantação iônica, em geral, é atômico, não envolvendo geração ou consumo consideráveis de energia térmica, a introdução de íons na microestrutura do material não depende das condições termodinâmicas usuais, como processos difusionais dependentes de temperatura. Entretanto, durante a implantação ocorre um pequeno aumento da temperatura, na maioria dos casos restrito a superfície do material. Esta é uma característica útil da implantação iônica, pois para alguns materiais, a modificação superficial só pode ser feita em baixas temperaturas, para evitar transformações de fase ou evaporação do material. Como exemplos, pode-se citar diversos semicondutores e polímeros de baixo ponto de fusão e aços-ferramenta, que podem sofrer mudanças de fase em temperaturas relativamente baixas, na faixa de 300 – 400 °C. Com isso, torna-se possível obter uma variedade de materiais com propriedades inteiramente novas em condições de equilíbrio estável e/ou metaestável e compostos não-estequiométricos, permitindo a criação de novos materiais e a inovação tecnológica de outros já utilizados na indústria.

A implantação iônica permite a criação de uma região de transição, onde ocorre a variação gradativa entre as propriedades da camada implantada e do substrato. Esta região pode ser criada também através da combinação de implantação de íons e deposição de filmes [41, 42]. Na Fig. 2.4, é mostrado o resultado do processo de implantação iônica, onde um substrato que sofreu

implantação de íons apresenta uma região onde são encontrados os elementos químicos componentes do substrato e da espécie iônica implantada, formando a região de transição [41].

### IMPLANTAÇÃO DE ÍONS

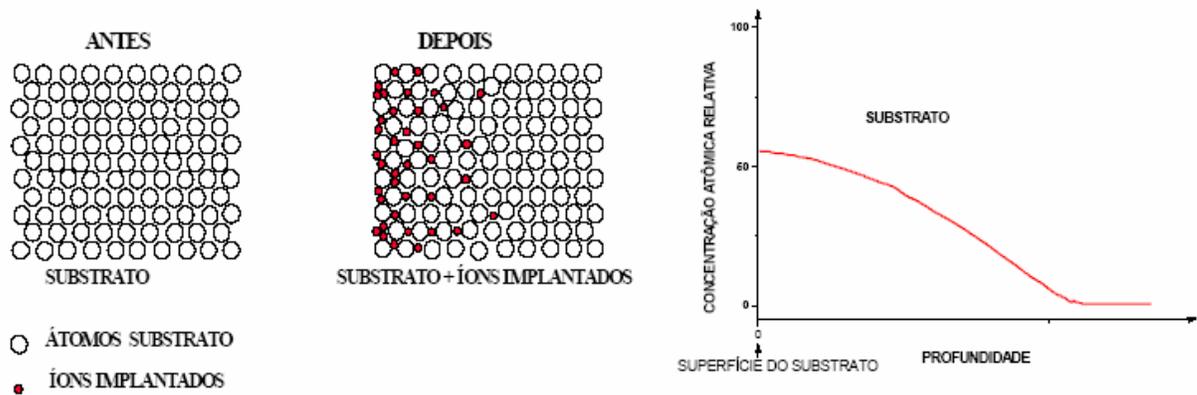


Fig.2.4: Distribuição das espécies implantadas numa superfície submetida à implantação iônica.

Em dispositivos convencionais de implantação iônica, um feixe iônico é gerado de uma fonte de íons. Após serem aceleradas até energias que podem atingir a ordem de MeV, as partículas ionizadas são direcionadas para a superfície do alvo resultando no implante de íons. As correntes típicas utilizadas nestes dispositivos tradicionais são muito baixas (da ordem de microampéres) e a secção transversal do feixe é da ordem de  $1 \text{ cm}^2$ . Por isso, para se processar superfícies de grandes dimensões ou evitar sombras nos casos de amostras não planas, torna-se necessária a utilização de um complexo sistema para manipulação da amostra ou de direcionamento do feixe dentro do vácuo, encarecendo demasiadamente o processo. Além disso, deve-se considerar o custo do conjunto fonte-acelerador de íons, que é bastante elevado.

### **2.3.2 IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP ou IIIP)**

A implantação iônica por imersão em plasma (3IP ou IIIP), é uma técnica relativamente nova, criada e desenvolvida na Universidade de Wisconsin (EUA) na década de oitenta [8, 43]. No mundo há cerca de 50 a 70 grupos que atuam nesta área, principalmente nos Estados Unidos, Japão, Alemanha, Austrália, França, Inglaterra, China, Coreia, Brasil, África do Sul, Índia e Portugal. Aplicações industriais vem sendo testadas nas áreas de semicondutores, biomédicas, optoeletrônicas, aeroespaciais, alimentos, automotivas, militares, metalúrgicas, ferramentas, etc, até estudos acadêmicos em implantação tridimensional.

Com a busca constante do aprimoramento dos processos industriais, um dos pontos importantes de interesse é a produção de materiais que sejam mais resistentes. Podem ser citados como exemplos de aplicações industriais desta técnica, sua aplicação em aços-liga com o objetivo de melhorar as suas propriedades superficiais. Eles são utilizados em ferramentas de corte, matrizes para a conformação de ferramentas de corte a partir de pós, possibilitando a ambos aumento na vida útil de 10 vezes, matrizes para forjamento a quente e extrusão de peças de alumínio, cortadores de anéis de placas metálicas finas (aumento de um fator de 3 na vida útil do material).

Há no Brasil atualmente três instituições onde este tipo de processamento de materiais se encontra em desenvolvimento:

- ✓ LAP/INPE: Atuando desde 1995 (3IP e métodos híbridos aplicados a materiais metálicos, semicondutores e dielétricos);
- ✓ FEG/UNESP: 3IP em filmes de polímeros produzidos à plasma;
- ✓ UFRGS: Microeletrônica.

Esta técnica pode provocar modificações nas superfícies de materiais sólidos, permitindo resolver dois dos três problemas cruciais da implantação utilizando feixe de íons [43, 44]:

- i) a linha de visão [45], que gera sombras indesejáveis onde não ocorre o tratamento;
- ii) o alto custo, tanto do equipamento quanto do processo em si;
- iii) pequena espessura da camada tratada.

O terceiro problema que é relacionado com a pequena espessura da camada modificada, tem sido contornado pela elevação da temperatura do substrato durante o tratamento, seja por mecanismos externos ao sistema ou através da aplicação de uma alta frequência dos pulsos de alta tensão. Aumentando-se a temperatura, o mecanismo de difusão térmica permite que os íons implantados atinjam profundidades da ordem de dezenas de micrometros, concorrendo, assim, com processos químicos muito mais complexos, dispendiosos e poluentes.

Outra grande vantagem da Implantação Iônica por Imersão em Plasmas (3IP) com relação ao método tradicional por feixe, reside na possibilidade do tratamento de grandes superfícies com formas irregulares ou tratamentos em batelada, a baixo custo, rapidamente, em tempos médios dados em minutos ou poucas horas, sendo portanto, de grande interesse industrial. Esta vantagem é particularmente interessante no caso de materiais temperáveis, onde os tratamentos termoquímicos que envolvem geração de calor e, conseqüente, aumento da temperatura causam tensões que deverão ser posteriormente aliviadas através de outros tratamentos térmicos. No caso do 3IP, este aumento de temperatura, durante o processo, é restrito à superfície, sem uma considerável transferência de calor para o volume, economizando tempo e energia, pois no caso de peças grandes, este aquecimento é demorado e dispendioso.

Durante o tratamento 3IP, o substrato é imerso em um plasma, ao qual são aplicados pulsos de alta tensão, tipicamente de 5 a 100 kV, por cerca de 5 a 100  $\mu$ s de duração e frequência da ordem de 10 a 1000 Hz. A polarização negativa do substrato, permite a extração dos íons positivos do plasma. Durante a aplicação do pulso, a bainha de plasma se modifica [46-48], envolvendo o substrato, onde as superfícies equipotenciais do campo elétrico aplicado se conformam adequadamente. Esta bainha modificada fornece os íons, que são acelerados na direção normal à superfície do substrato, com energias que dependem da tensão de polarização aplicada. Estes íons são, então, implantados na superfície do substrato produzindo modificações, dependendo da dose, nos valores das suas propriedades superficiais relevantes para uma variedade de materiais de interesse industrial. Materiais como metais, semicondutores, cerâmicas e polímeros podem ser tratados por este processo. Embora a aplicação do pulso negativo de alta tensão produza elétrons secundários e conseqüentemente raios X, é mais fácil, tecnologicamente, produzir-se plasma de espécies iônicas positivas. Na Tab. 2.2 são mostradas as principais vantagens e desvantagens deste tipo de tratamento superficial, em relação ao processo de implantação convencional por feixe de íons [43].

Tab. 2.2: Vantagens e desvantagens do tratamento 3IP.

VANTAGENS	DESVANTAGENS
Possibilidade de tratamento de peças grandes e complicadas tridimensionalmente.	Limitação de espessura da camada tratada.
Não apresenta problemas de delaminação.	Distribuição não homogênea da energia dos íons .
Não causa alterações dimensionais significantes.	Concentração do material formado na superfície depende do processo de <i>sputtering</i> .
Possibilidade de processamento à temperatura ambiente.	Dificuldade no monitoramento preciso da dose.
Melhora propriedades superficiais sem afetar as propriedades do restante do volume do material.	Pouca disponibilidade de centros de tratamento que utilizam este processo.
Reprodutibilidade do processo elevada.	Emissão de elétrons secundários limitando o processo.
O tempo de processamento independe do tamanho da peça.	Emissão de raios-X para energias maiores que 30 keV.

### 2.3.3 APLICAÇÕES POTENCIAIS DO TRATAMENTO 3IP NA ÁREA AEROSPACIAL

- ✓ Implantação iônica de Al em componentes espaciais feitos de polímeros para proteção contra erosão superficial causada por oxigênio atômico e pela radiação ultravioleta na região de baixa órbita (180-650 km) [49, 50];
- ✓ Implantação iônica de N e C em semicondutores de Si, Si poroso, entre outros, resultando em modificações de propriedades tribológicas e óticas, com possíveis aplicações em células solares, sensores e componentes optoeletrônicos [51];
- ✓ Implantação iônica de N para endurecimento de materiais de grades de eletrodos de aceleração dos propulsores iônicos usados no controle de altitude de satélites;

- ✓ Implantação iônica de Ar para modificações morfológicas de superfícies estruturais de satélites feitos de ligas de Al para redução de *glare* ópticos nos detetores *on board*;
- ✓ Desenvolvimento de pintura de superfícies externas de satélites sem o problema de descascamento da camada de tinta e sem o uso de *primer epoxy*, através da técnica de implantação iônica. As pinturas são necessárias para o controle de temperatura do satélite no espaço;
- ✓ Tratamento de superfícies de lentes, espelhos para raios X, etc;
- ✓ Na área aeronáutica: melhoramentos de ferramentas de corte, de alguns componentes do próprio avião, de elementos internos do motor a jato e do trem de pouso, podem ser realizados através da implantação iônica.

## **CAPÍTULO 3: TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TRATADAS**

O estudo das propriedades superficiais das ligas de alumínio empregadas neste trabalho, foi realizado através das seguintes técnicas de caracterização:

- ✓ Polarização potenciodinâmica;
- ✓ Difração de raios X (DRX);
- ✓ Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- ✓ Espectroscopia de elétrons Auger (AES);
- ✓ Nanoindentação;
- ✓ Microindentação.

A seguir é apresentado um resumo dos princípios de análise de superfícies de cada uma das técnicas utilizadas.

### **3.1 POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA**

#### **3.1.1 POLARIZAÇÃO**

Quando um metal está em equilíbrio com uma solução que contenha seus próprios íons, na ausência de reações que interfiram, terá um potencial de equilíbrio  $E$  dado pela equação de Nernst (equação 3.1) [52].

$$E = E^{\circ} + R T / (nF) \ln (a_{Ox}/a_{Red}) \quad (3.1)$$

Onde  $E$  é o potencial observado;  $E^{\circ}$  é o potencial padrão;  $R$  é a constante dos gases ideais;  $F$  é a constante de Faraday;  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $n$  é o número de elétrons envolvidos,  $a_{Ox}$  é a atividade da espécie oxidada e  $a_{Red}$  é a atividade da espécie reduzida.

A diferença de potencial entre o eletrodo quando a corrente está fluindo e quando nenhuma corrente está fluindo é o sobrepotencial ou sobretensão ( $\eta$ ) [53].

Quando dois eletrodos são mergulhados em um eletrólito, de modo a constituir uma célula galvânica, haverá uma diferença de potencial entre eles. Ao se fechar o circuito elétrico, é estabelecido um fluxo de elétrons do eletrodo anódico para o eletrodo catódico que dependerá da resistência total do circuito, isto é, a soma das resistências dos condutores metálicos e eletrolíticos e da resistência de películas (óxidos e produtos de corrosão) na superfície do metal [54]. Ao aumentar a corrente que circula pelo circuito elétrico, o potencial do eletrodo anódico se afasta de seu potencial de equilíbrio e se aproxima do potencial do eletrodo catódico e vice-versa, Fig.3.1. Com isso, a diferença de potencial entre os eletrodos diminui.

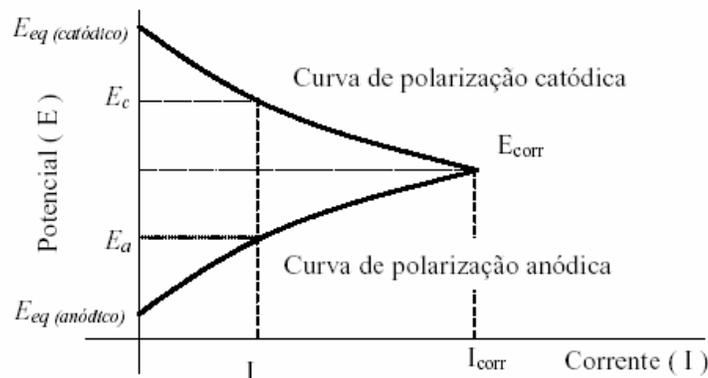


Fig. 3.1: Representação esquemática das curvas de polarização anódica e catódica.

Em um eletrodo idealmente polarizável, o potencial do eletrodo é variado em relação ao seu potencial de equilíbrio, numa faixa relativamente grande de potenciais. A polarização é o deslocamento do potencial de circuito aberto, ou seja, de potenciais de eletrodo a partir de seus valores de equilíbrio  $E_{eq}$  como resultado da passagem de uma corrente elétrica. Tendo-se então polarização anódica no anodo e a polarização catódica no cátodo [55]. A polarização pode ser dividida em dois tipos diferentes: polarização por ativação e polarização por concentração. A primeira refere-se a um processo eletroquímico que é controlado pela seqüência das reações na interface metal-eletrólito e a segunda refere-se às reações eletroquímicas que são controladas pela difusão no eletrólito, que alteram a concentração no meio adjacente à superfície metálica [53, 55].

Os sobrepotenciais anódicos ( $\eta' a$ ) e catódicos ( $\eta' c$ ) de uma célula galvânica podem então ser descritas como [56]:

$$\eta' a = E_a - E_{eq} \text{ (ânodo)} \quad (3.2)$$

$$\eta' c = E_c - E_{eq} \text{ (cátodo)} \quad (3.3)$$

No ponto de interseção das duas curvas, os dois processos ocorrem com a mesma intensidade de corrente, isto é, a intensidade de corrente anódica é igual à intensidade de corrente catódica, estabelecendo uma situação de estado estacionário. Esta corrente é denominada corrente de corrosão  $I_{corr}$  e é proporcional à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão. O potencial correspondente a este ponto é o potencial de corrosão do par  $E_{corr}$ .

Para sobrepotencial positivo  $\eta_a$ , ou seja:

$$\eta_a = E_{corr} - E_a > 0 \quad (3.4)$$

Passa a haver um fluxo de carga ( $I_a$ ), mensurável positivo (corrente anódica), e na interface condutor de elétrons/condutor eletrolítico ocorrem preferivelmente reações de oxidação. Por outro lado quando se estabelece um sobrepotencial negativo, ou seja:

$$\eta_c = E_{corr} - E_c < 0 \quad (3.5)$$

Passa a haver um fluxo de carga ( $I_c$ ), mensurável negativo (corrente catódica), e sobre o metal ocorrem preferivelmente reações de redução. Muitos fatores afetam as reações de corrosão e, portanto, também alteram as características de polarização dos eletrodos. Com ajuda de diagramas  $E - I$ , Evans explicou uma variedade de fenômenos de corrosão. Se o processo eletroquímico é controlado pela reação anódica, as curvas de polarização terão o aspecto semelhante ao da figura 3.2.a. Se a polarização ocorre predominantemente nas áreas catódicas, a reação é então controlada catodicamente, assim o diagrama característico será o da figura 3.2.b. Enfim, se a polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no anodo quanto no catodo, tem-se, então, um controle misto, como mostra a figura 3.2.c. [55].

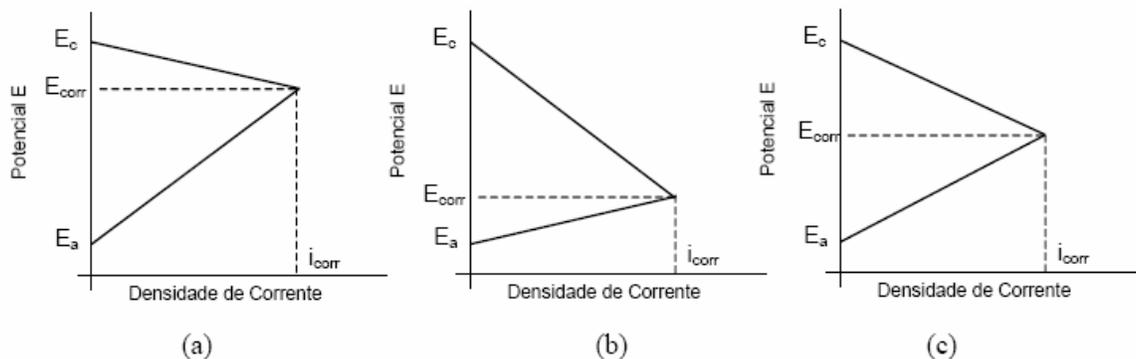


Fig. 3.2: Diagramas de Evans para: a) reação sob controle anódico; b) reação sob controle catódico; c) reação sob controle misto.

### 3.1.2 PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Quando um potencial  $E$ , diferente de  $E_{corr}$ , é imposto a um metal através de uma fonte externa e a velocidade da reação é controlada pela etapa eletroquímica lenta que requer uma energia de ativação temos um sobrepotencial  $\eta$ :

$$\eta = E_{corr} - E \quad (3.6)$$

A relação entre a corrente e a sobretensão de ativação  $\eta$  foi deduzida por Butler-Volmer para casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, utiliza-se uma analogia às equações de Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel [52]

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Lei de Tafel} \quad (3.7)$$

A partir do potencial de corrosão são feitas duas varreduras distintas: uma para o sentido catódico e outra para o sentido anódico, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. Assim constroem-se dois ramos independentes que, à medida que a polarização avança, aproxima-se das retas de Tafel previstas na equação 3.7. A extrapolação destas retas ao potencial de corrosão possibilita a obtenção da corrente de corrosão  $I_{corr}$ . As relações de Tafel são dependentes de processos ativados puramente por controle de energias de ativação ou controle de transferência de cargas, sendo aplicável apenas no estudo de corrosão uniforme.

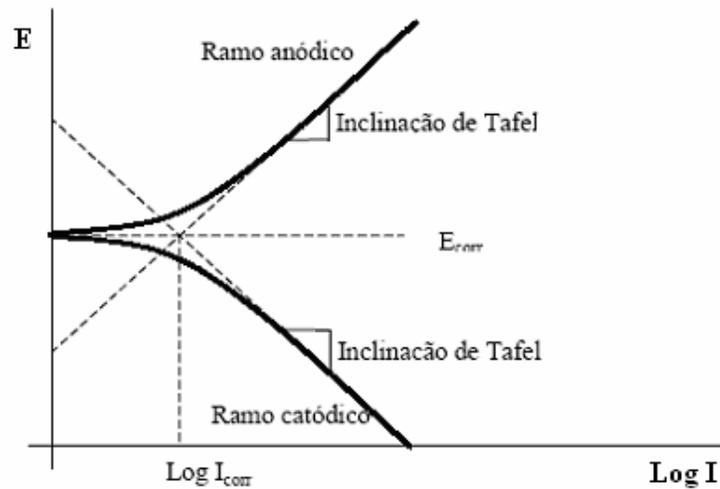


Fig. 3.3: Representação esquemática de um diagrama de Tafel típico.

O estudo eletroquímico realizado nas amostras das ligas de alumínio, antes e depois dos tratamentos de implantação iônica de nitrogênio foram feitos, utilizando-se a polarização potenciodinâmica. Esta técnica também pode ser denominada como voltametria simples de varredura linear. Como as varreduras foram realizadas no sentido anódico, ou seja no sentido crescente de potenciais, tem-se então a polarização potenciodinâmica anódica. A voltametria simples de varredura linear é uma técnica simplificada da voltametria cíclica de varredura linear. Nestas técnicas o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo. Na voltametria cíclica a variação do potencial é efetuada nos dois sentidos, anódico e catódico, enquanto que na voltametria simples este é aplicado somente em um dos sentidos.

O registro imediato da corrente, em função da variação de potencial implica na obtenção de uma curva de polarização, como apresentada anteriormente na Fig. 3.3 que é a resposta do sistema àquela variação de potencial imposta externamente.

Por meio destes ensaios é possível obter informações sobre a natureza cinética e termodinâmica de um processo redox em um sistema metal/solução. Em suma este método

consiste na avaliação das propriedades eletroquímicas da amostra frente a solução de trabalho, pela observação do comportamento da densidade de corrente com polarização do eletrodo de trabalho.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

O método DRX possui como grande vantagem o fato de não danificar a superfície da amostra durante a sua análise, pois é baseado principalmente na difração de raios X. Por esse motivo, a amostra deve possuir estrutura cristalina, para que ocorra a difração.

O aparelho para análise possui, basicamente, uma fonte de raios X, um porta-amostras e um detector de raios X, todos posicionados na borda de um grande círculo. Uma fonte emite os raios X e irradia a amostra constantemente e o detector vai contornando o círculo de Rowland e captando todos os raios difratados ao longo do percurso (Fig. 3.4).

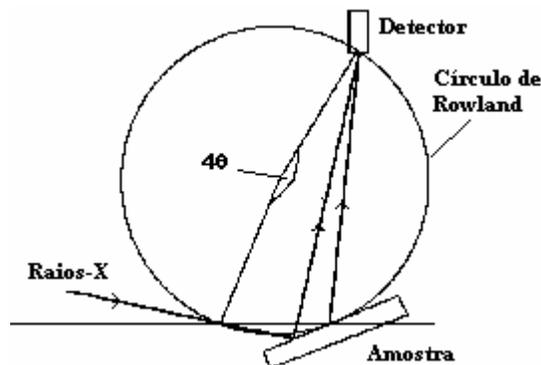


Fig. 3.4: Esquema simplificado de DRX.

O percurso é medido em graus, e a abertura em graus da fonte até o lugar onde foi obtido um raio difratado vale quatro vezes o chamado ângulo de Bragg ( $\theta$ ). Ou seja, o ângulo de Bragg é

diferente para cada raio difratado e vale um quarto do ângulo do arco entre a fonte e o detector. Nestes ângulos podem ocorrer picos de intensidades devido às interferências construtivas das ondas espalhadas. Assim, é feito um gráfico da intensidade do raio difratado pela abertura do arco em graus entre a fonte e o detector. Se incidirmos um feixe em ângulos variáveis em uma amostra com uma certa distribuição cristalográfica e colocarmos essas intensidades em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$  (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), iremos obter então um difratograma. A formação dos picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. A lei de Bragg é dada por:

$$n \lambda = 2d \sin\theta \quad (3.8)$$

Onde:

$n$  é um número inteiro;

$\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada;

$d$  é a distância interplanar;

$\theta$  o ângulo de Bragg.

### **3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

Essa técnica baseia-se em incidir elétrons emitidos por um cátodo de tungstênio em direção à amostra. Os elétrons colidem inelasticamente na superfície do material e transferem energia para outros elétrons de átomos vizinhos e para o meio. Após a emissão contínua, os elétrons preenchem na superfície do material um volume em forma de gota com vários elétrons em diferentes estados de excitação. Devido ao grande número de estados excitados, poderão ser

produzidos luz, calor, raios X, entre outros tipos de espécies de energia, podendo ser analisadas por detectores diferentes. Os tipos de MEV são determinados de acordo com o tipo de detector que possuem, que pode ser por exemplo, para elétrons secundários, corrente induzida ou raios X.

Nesta era de intenso avanço tecnológico [57], cada vez mais os cientistas têm a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou submicrométrica. A microscopia eletrônica de varredura se apresenta como a técnica mais adequada, pois permite alcançar aumentos muito superiores aos da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são provenientes dos elétrons secundários e dos retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) se tornou um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida,

etc. Em particular, o desenvolvimento de novos materiais têm exigido um número de informações bastante detalhado das características microestruturais só possível de ser observado no MEV.

O MEV tem seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios X, sendo que devido à confiabilidade e principalmente devido a facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS).

### **3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, também conhecida como XPS (“X Ray Photoelectron Spectroscopy”), constitui uma importante técnica para o estudo da estrutura eletrônica de materiais na engenharia de superfícies. Uma grande quantidade de informações pode ser obtida através do estudo da forma da linha do espectro de foto-emissão.

O processo de XPS ocorre nas três etapas ilustradas na Fig. 3.5. Na primeira etapa, um feixe de raios X bombardeia a superfície da amostra ionizando átomos da superfície. A ionização destes átomos se dá quando um elétron de um nível energético mais próximo ao núcleo de uma

espécie, absorve a energia  $h\nu$  do fóton de raios X incidente e é liberado deixando o átomo em estado excitado, ou seja;



Na segunda etapa ocorre a desexcitação do átomo com o rearranjo eletrônico de modo que a lacuna inicialmente formada seja preenchida com um dos elétrons de um dos níveis mais externos; finalmente, na terceira etapa, para compensar o balanço energético dos processos acima, dois fenômenos podem acontecer (desprezando-se outros processos menos prováveis): a fluorescência de raios X ou a emissão de um terceiro elétron, o elétron Auger. No primeiro caso, o elétron de um nível de energia mais alto, ao ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, emite um fóton de raio X; e no segundo caso, a energia emitida pelo elétron ao ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, é absorvida por outro elétron, o elétron Auger, que também é liberado da superfície da amostra para o vácuo onde poderá ser detectado e sua energia mensurada [58]. Cada elemento químico emite elétrons Auger com energia cinética bem definida, o que permite a sua fácil identificação.

A área de diferentes picos, nos espectrogramas de XPS, é por sua vez, proporcional à concentração atômica do elemento. Assim o processo permite a caracterização química de uma superfície sólida com grande precisão. O XPS é sensível a todos os elementos da tabela periódica, com exceção do Hélio e do Hidrogênio.

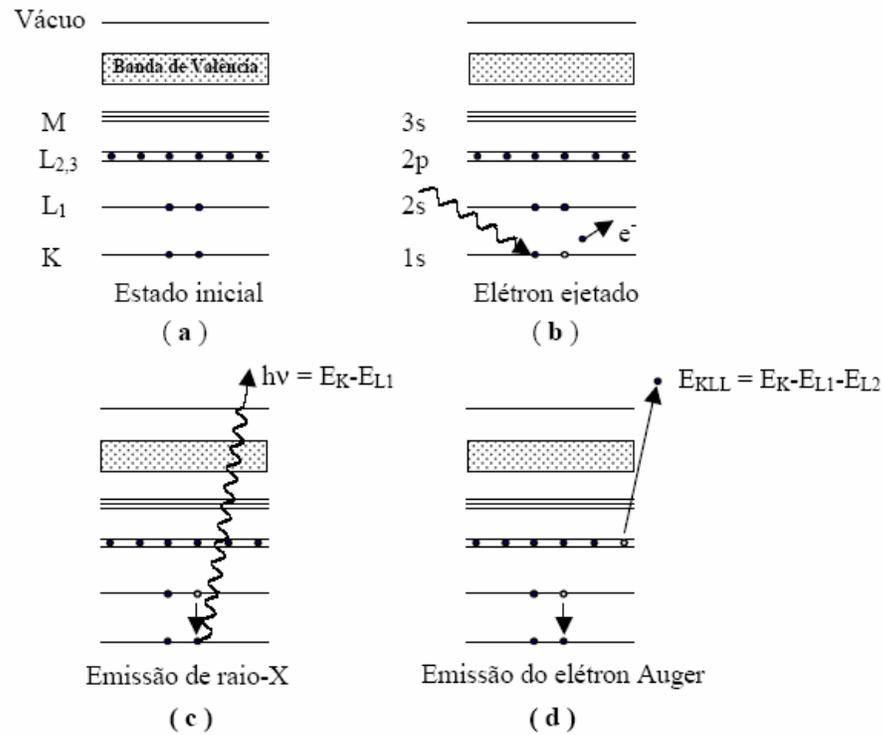


Fig. 3.5: Esquema de transição de energia do elétron em um átomo no processo XPS.

Através da técnica XPS pode-se obter uma análise quantitativa ou qualitativa de uma determinada amostra de material. Por exemplo, é possível facilmente, identificar quais elementos estão presentes na superfície da amostra e quantificá-los. Além disso, é perfeitamente possível descobrir se determinado elemento está ligado quimicamente a outro ou não. A profundidade de análise do XPS é de aproximadamente 10 camadas atômicas da amostra. Uma vez que, os elétrons fotoemitidos pelos respectivos elementos podem sofrer colisões com outros elementos. Com isto pode-se obter perfis da profundidade dos elementos encontrados na superfície do material analisado e também conhecer a quantidade destes elementos ali presentes.

Qualquer amostra sólida pode ser analisada. Amostras em pó são previamente preparadas por compactação na forma de pastilhas sendo porém necessário que a amostra apresente baixa

quantidade de gases adsorvidos, haja vista que a análise do XPS é realizada em ultra-alto-vácuo e o gás dissolvido na amostra pode inviabilizar a análise.

### **3.5 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES)**

A espectroscopia de elétrons Auger é uma das várias técnicas de análise de materiais, mais precisamente, do estudo de suas superfícies. As vantagens desta técnica são sua excelente resolução, podendo chegar a algumas camadas atômicas em profundidade e dezenas de nanômetros nas laterais. A difusão da técnica conta com diversas publicações sobre seu desenvolvimento e sua ampla aplicação, já que todos os elementos acima do Hélio na tabela periódica podem ser detectados por ela. É uma técnica de análise extremamente sensível que permite que camadas superficiais de um material sejam examinadas com excelente resolução de profundidade. Isto é possível porque os elétrons Auger de camadas mais externas dos átomos que compõe o sólido sobrevivem para serem ejetados e medidos, sem serem espalhados inelasticamente.

Em síntese, a espectroscopia Auger consiste na análise da energia cinética de elétrons emitidos pela amostra, originários das camadas internas dos átomos. Estes elétrons são emitidos por consequência da desexcitação atômica após o bombardeamento da amostra com elétrons, prótons ou raios X. Os elétrons ejetados são denominados elétrons Auger, em homenagem ao seu descobridor, o professor Pierre Auger, em 1927.

A grande aplicabilidade das técnicas de espectroscopia de elétrons na análise de materiais, deve-se principalmente à possibilidade de se poder escolher a região analisada do material (superfície ou volume) através da energia dos elétrons, algo que seria muito difícil para técnicas que medem fótons por exemplo. A diferença desta técnica de espectroscopia em relação à XPS é

que a fonte de análise emite elétrons ao invés de raios X, que excitam outros elétrons da superfície do material os quais se projetam para fora da superfície, os chamados elétrons Auger. Sendo analisadas suas respectivas energias cinéticas, pode-se caracterizar os elementos presentes e sua quantidade na profundidade analisada. Então através da emissão de átomos neutros, é feito o *sputtering*, permitindo a análise de uma maior profundidade e assim por diante até que sejam construídos o gráfico de porcentagem atômica do elemento por tempo de *sputtering*. As desvantagens em relação ao XPS é que os elétrons irradiados são mais prejudiciais à superfície para algumas substâncias do que os raios X do XPS e o AES não se aplica a materiais dielétricos devido ao carregamento das amostras [16].

### 3.6 NANOINDENTAÇÃO

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação da dureza  $H$  (do inglês, *hardness*) e do módulo de elasticidade  $E_l$  (do inglês, *elasticity*) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de dureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador, normalmente uma ponta de diamante com uma determinada forma, em contato com a superfície da amostra. Geralmente, isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada até atingir um valor máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra.

Durante todo o processo de nanoindentação, a profundidade de penetração da ponta é medida em função de  $P$ . Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carregamento. Entretanto, devido à relaxação das tensões

elásticas no material, pode ocorrer um certo grau de recuperação. A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

É interessante saber que, na prática, devido a imperfeições e ao desgaste do indentador, a relação entre a profundidade de contato e a área projetada é determinada a partir de análises de indentações feitas periodicamente em um material (geralmente quartzo) com  $H$  e  $E_I$  conhecidos.

A Figura 3.6 apresenta uma representação esquemática da seção da depressão durante a indentação; em qualquer instante durante a carga, o deslocamento total do penetrador ( $h$ ) é dado por [59]:

$$h = h_c + h_s \quad (3.10)$$

onde  $h_c$  é a profundidade de contato e  $h_s$  é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga máxima e o deslocamento são dados por  $P_{\text{máx}}$  e  $h_{\text{máx}}$ , respectivamente. Durante o descarregamento, as deformações elásticas  $h_e$  são recuperadas e, quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é  $h_f$ . Assim, tem-se:

$$h_{\text{máx}} = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (3.11)$$

Os resultados de nanoindentação são apresentados em gráficos de Dureza (GPa) versus Profundidade,  $h_{\text{máx}}$  (nm).

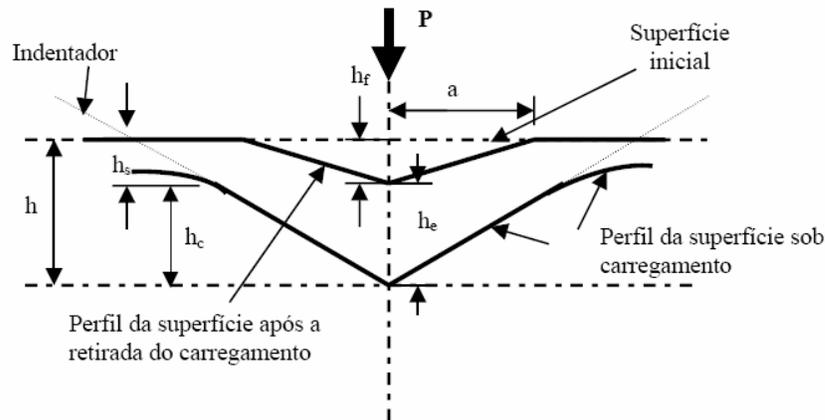


Fig.3.6: Representação esquemática de uma seção da depressão produzida durante a nanoindentação.

A idéia de um nanoindentador surgiu do fato de que um teste de indentação consiste numa excelente maneira de se medir volumes muito pequenos de materiais. Em princípio, se uma ponta muito fina é utilizada, a área de contato entre a ponta e a amostra, e, assim, o volume de material que é testado pode ser muito pequeno. O único problema que se apresenta então é como se determinar uma área de indentação tão pequena que só possa ser vista com o uso de microscópios poderosos.

Para resolver esse problema, métodos de indentação sensíveis à profundidade foram desenvolvidos. Nesses métodos, a carga e o deslocamento do indentador são registrados durante o processo de indentação e os dados são analisados para se determinar a área de contato, e, a partir daí, as propriedades mecânicas do material, sem a necessidade de termos que ver as indentações.

A nanoindentação se refere aos testes de indentação sensíveis à profundidade em faixas sub-micrométricas e que têm se tornado possível devido ao:

- ✓ Desenvolvimento de dispositivos que podem fazer indentações tão pequenas enquanto registram a carga e o deslocamento com grande precisão e exatidão;
- ✓ Desenvolvimento de modelos de análise que permitem interpretar e transformar os dados de deslocamento da carga em informações de dureza, módulo de elasticidade e outras propriedades mecânicas.

### **3.7 MICROINDENTAÇÃO**

Assim como a nanoindentação, esta técnica tem como principal objetivo a determinação da dureza dos materiais. Esta análise pode fornecer a dureza da superfície do material com alta sensibilidade, na ordem de micrometros. O microindentador é constituído basicamente por uma ponta de diamante presa a suportes controlados eletronicamente para aumentar a precisão das medidas realizadas. Através da ponta de diamante aplica-se uma força sobre a superfície do material e mede-se a tensão suportada pelo material ao mesmo tempo que o indentador vai penetrando na superfície. Baseado na deformação sofrida pelo material durante o ensaio de microindentação, o equipamento fornece a medida da dureza deste material.

## CAPÍTULO 4: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Sistemas de Implantação Iônica por Imersão em Plasma do LAP/INPE

No Laboratório Associado de Plasma do INPE, atualmente encontram-se em operação três sistemas de implantação iônica por imersão em plasma, cada um destes sistemas com capacidade de operar em uma faixa de energia. São sistemas independentes e são usados para implantação de íons a baixas (2-5 keV), moderadas (5-20 keV) e altas (25-100 keV) energias.

O sistema de Implantação Iônica por Imersão em Plasma, (3IP), do LAP/INPE esquematizado na Fig. 4.1, consiste numa câmara de vácuo, uma fonte de plasma e um pulsador de alta tensão. O primeiro é um dos principais equipamentos usados, pois nela são colocadas as amostras e é onde ocorre o tratamento.

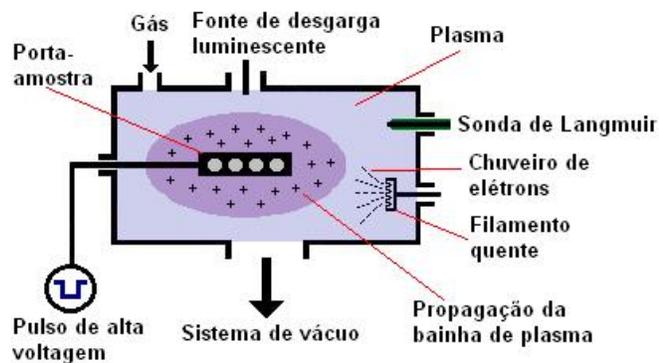


Fig. 4.1: Esquema do sistema 3IP.

Esta câmara de aço inoxidável, com 40 cm de comprimento e 38 cm de diâmetro interno, está ligada simultaneamente à duas bombas de vácuo. Primeiramente, através da manipulação das válvulas controladoras, a bomba mecânica é ativada para que seja gerada uma queda de pressão

abrupta até sua capacidade máxima (pré-vácuo) e em seguida é ligada a bomba difusora, que produz uma queda de pressão menos abrupta até a capacidade máxima de aproximadamente  $10^{-4}$  Pa.

Após a introdução do gás na câmara, o plasma é gerado através de uma descarga *glow* (luminescente) aplicada através de um filamento de tungstênio. Este filamento é protegido por um tubo de material isolante para assegurar uma descarga no local de interesse e também para segurança do operador do sistema. Uma válvula de admissão de ar é utilizada antes de iniciar os experimentos e depois de terminados, sua função é permitir a entrada de ar na câmara.

No caso do sistema 3IPAE, de altas energias, a diferença de potencial aplicada através de um pulsador de alta tensão gera também a descarga luminescente e é a responsável pela aceleração dos íons presentes no plasma e sua implantação nas amostras.

Nas Fig 4.2 e 4.3 são apresentadas as fotos da câmara de vácuo e do pulsador de tensão compacto que constituem o sistema denominado 3IP – PC. Este sistema opera em baixas energias, numa faixa que varia de 2 a 5 keV, com duração de pulso de 1 a 5  $\mu$ s e com uma alta frequência de pulsos, entre 1,5 e 10 kHz. O emprego do pulsador compacto, desenvolvido no LAP/INPE para a obtenção destas condições de processamento, tem como objetivo, obter uma implantação mais conforme e a utilização de pulsadores de pequeno porte e peso. Na prática, uma dificuldade no tratamento de implantação nas superfícies de peças com geometria mais complexa são as quinas e os cantos, onde a implantação não ocorre uniformemente, especialmente se a bainha de plasma for espessa. Então para contornar este tipo de problema, pulsos de baixa tensão e de curta duração são aplicados, para produzir uma bainha de plasma mais fina, que promove uniformidade na implantação das peças tratadas [60].

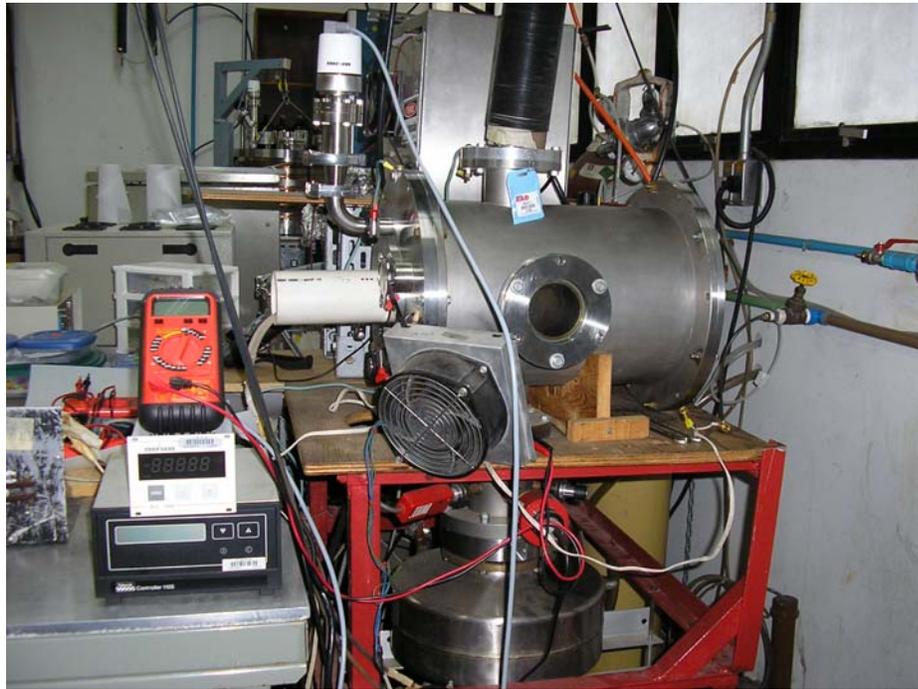


Fig. 4.2: Câmara de vácuo utilizada nos sistemas 3IP-PC e 3IP-LAP.



Fig. 4.3: Pulsador compacto.

Na Fig. 4.4, é apresentada uma foto do plasma de nitrogênio durante um experimento 3IP, e nela pode-se observar o porta-amostras com amostras sendo tratadas dentro da câmara.



Fig. 4.4: Plasma de nitrogênio.

O sistema que opera em energias moderadas é denominado 3IP – LAP. Utiliza a mesma câmara de vácuo apresentada anteriormente na Fig. 4.4, mas para os tratamentos realizados nestas energias, emprega o RUP-4 como pulsador de alta tensão (Fig. 4.5), fabricado pela GBS Electronic na Alemanha. Para os tratamentos de implantação iônica realizados usando este pulsador, é possível realizar experimentos onde: a energia a ser empregada varia de 10 a 20 keV, a duração de pulso de alta tensão pode ser variada entre 5 e 50  $\mu$ s e a frequência com a qual estes pulsos se repetem está em uma faixa que vai de 300 Hz a 1 kHz. Neste sistema, a temperatura alcançada durante os tratamentos pode chegar em torno de 400 °C, somente com a energia dos íons pulsados, sem que seja necessário aquecimento adicional. O aquecimento dos substratos durante a implantação é muito importante porque ele favorece o processo de difusão dos íons no interior do material, e conseqüentemente camadas tratadas mais espessas. Para o caso do alumínio, a temperatura do tratamento não deve exceder 300 °C, caso contrário pode ocorrer a redução de seus valores de dureza e isto pode restringir a sua aplicação. O que pode ser feito para

solucionar este tipo de problema são tratamentos térmicos posteriores para a recuperação desta propriedade.

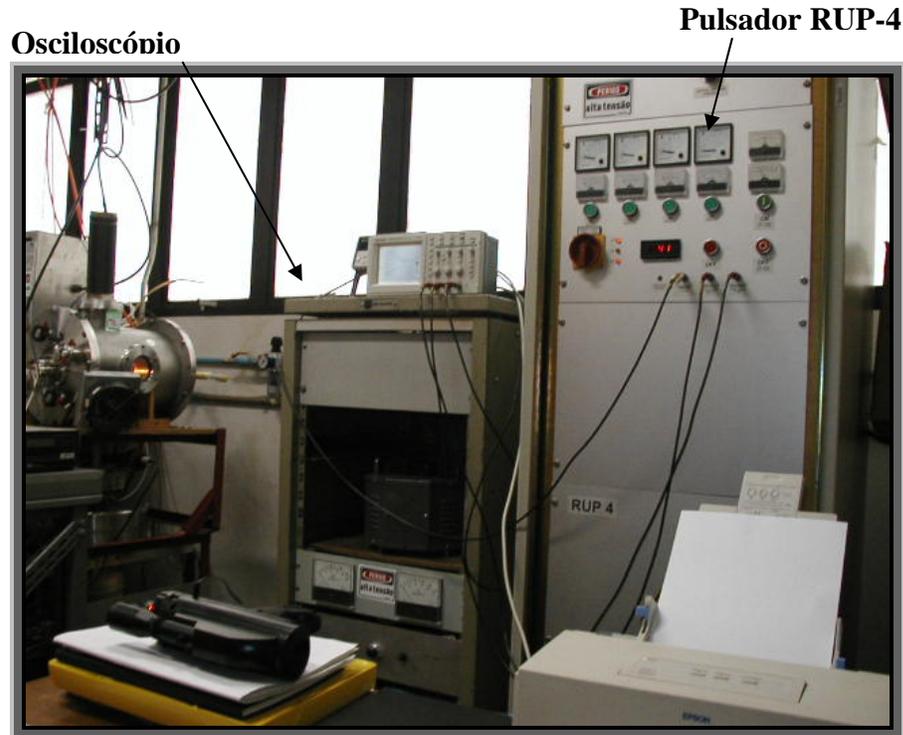


Fig. 4.5: Pulsador de alta tensão RUP-4.

Finalmente para o tratamento 3IP em altas energias é utilizado o sistema conhecido como 3IPAE. Atualmente, este sistema é o único no mundo que possibilita tratamentos 3IP com tensões acima de 50 kV. Este sistema foi inteiramente desenvolvido pelo LAP/INPE e é composto por duas partes: o pulsador de alta tensão usando o Blumlein empilhado [61] e o sistema de plasma por descarga *glow* numa câmara de vácuo. Na Fig. 4.6 é apresentado um desenho esquemático global do experimento 3IP de alta energia ou 3IPAE.

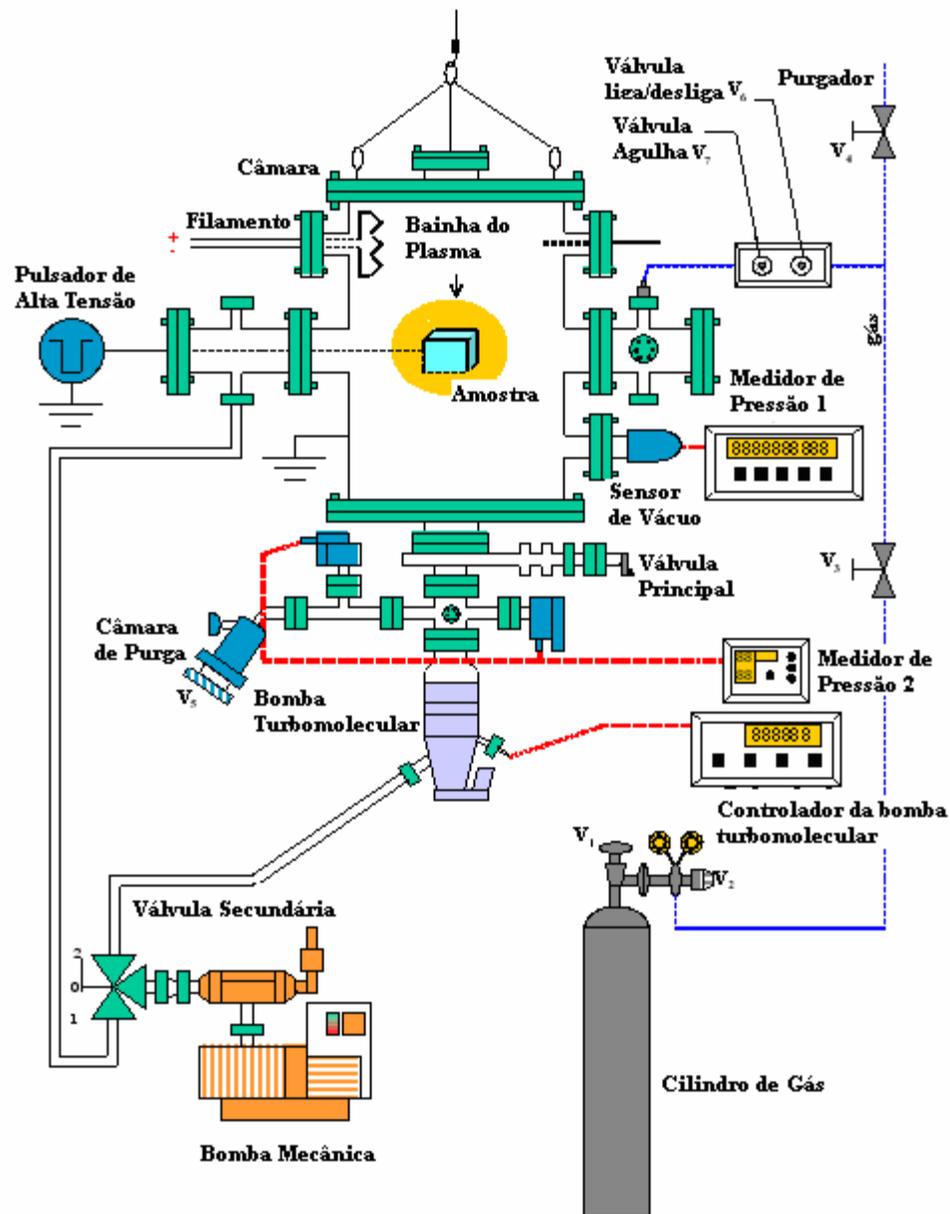


Fig. 4.6: Esquema do sistema de implantação iônica 3IPAE.

A característica principal deste dispositivo é a possibilidade de obtenção de tensões de até 100 kV com pulsos de pequena duração, da ordem de 1 a 2  $\mu$ s. A frequência do pulso fica restrita a cerca de 100 Hz para tensões abaixo de 60 kV e 10 Hz para 100 kV.

A dimensão da câmara de 50 cm de diâmetro e 60 cm de altura é adequada para variados tipos de experimentos 3IP, usando amostras com dimensões relativamente grandes e formatos complexos. Este sistema é bastante apropriado para implantação de nitrogênio em Al e ligas de alumínio por que durante o tratamento, a temperatura não chega a 200 °C, garantindo desta maneira que não ocorra redução da dureza deste material. A temperatura durante o tratamento não é muito elevada devido aos pulsos de alta tensão serem curtos e também porque a frequência destes pulsos é de no máximo 100 Hz. As fotografias do sistema na montagem atual estão apresentadas nas Fig. 4.7 e 4.8.

Este sistema foi utilizado operando nesta faixa de energias com a finalidade de se obter camadas tratadas mais espessas, como consequência dos íons nitrogênio de alta energia conseguirem ultrapassar a camada compacta de  $Al_2O_3$  presente nas superfícies das ligas de alumínio. Esta camada de óxido consiste em uma das principais dificuldades para o sucesso do processo de implantação nessas ligas.

O 3IP de alta energia também é bastante interessante para o caso de implantação iônica em polímeros, para obtenção de camadas tratadas espessas. A alta energia dos íons confere este resultado, e a curta duração do pulso evita o carregamento dos alvos dielétricos que prejudicaria a qualidade da implantação iônica obtida.



Fig. 4.7: Câmara de vácuo TECNOCRIO utilizada no sistema 3IPAE.



Fig. 4.8: Pulsador de alta tensão Stacked Blumlein.

## 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O alumínio e algumas de suas ligas podem ser considerados como sendo um dos metais mais difíceis de se preparar para os tratamentos de superfícies. A baixa dureza e a tenacidade do alumínio tornam-no muito susceptível à deformação durante a preparação, levando a um tempo de preparo manual entre lixamento e polimento extremamente longo, o que torna trabalhosa e com necessidade de muitos cuidados a preparação destas ligas. Por isto, a preparação metalográfica das amostras das ligas de alumínio, requer grande habilidade e paciência, além do cuidado com a exclusividade das lixas e panos de polimento. Este passo é de fundamental importância, de maneira que as peças se adaptem perfeitamente ao experimento e que suas superfícies sejam muito bem polidas, para que a implantação seja o mais uniforme possível e também para que se tenha reprodutibilidade nos resultados das análises de superfície.

Assim sendo, as amostras foram preparadas da seguinte maneira: foram utilizadas partes de peças que já haviam sido usadas para outros fins e também placas das ligas de alumínio, as quais foram usinadas em forma de discos de 15 mm de diâmetro e espessuras de 2, 3 e 6 mm. Após o processo de usinagem as amostras foram marcadas com o tipo, numeradas em seqüência e então foram levadas para lixamento e polimento na politriz STRUERS, modelo LaboPol-2. É importante salientar que as ligas tratadas foram preparadas como recebidas. Como se tratavam de peças de equipamentos já utilizados no laboratório não tínhamos conhecimento de possíveis tratamentos térmicos nestes materiais.

A função do lixamento é de remover deformações profundas da amostra. Basicamente, o lixamento consiste de seis passos nos quais a granulometria das lixas é gradualmente variada. Normalmente, isso é feito com papel de carbetto de silício, de granulometria 220, 320, 400, 500,

600 e 1200. No entanto, verifica-se que nem sempre é necessário iniciar com as lixas mais grossas. Elas introduzem uma deformação desnecessária e prolongam o tempo de polimento subsequente. Dependendo da área da amostra, das condições superficiais do corte e das características da liga, o lixamento pode ser iniciado com lixas de granulometria 500 ou 600, e posteriormente com lixa de 1200.

Para o polimento, foi utilizada inicialmente pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  e posteriormente pasta de 0,25  $\mu\text{m}$  e como fluido lubrificante usou-se etanol. Como as ligas de alumínio possuem valores de dureza baixos, durante o polimento as superfícies apresentavam manchas devido ao encruamento do material. Este problema foi contornado, reduzindo-se a velocidade de rotação da placa da politriz durante o polimento.

Para tentar minimizar os danos causados nas amostras e nas mãos dos operadores, foi desenvolvido na oficina mecânica do LAP/INPE o dispositivo mostrado na Fig. 4.9, onde as amostras eram colocadas para serem lixadas e polidas.



Fig. 4.9: Suporte para preparação metalográfica.

A limpeza das amostras após o polimento deve ser efetiva para que contaminantes não prejudiquem o processo de implantação. Esta limpeza mais profunda das amostras polidas foi realizada por meio de banho com ultrassom utilizando-se com porta-amostras um bécker contendo metanol submetido ao ultrassom durante 12 minutos.

### 4.3 ADAPTAÇÃO DAS AMOSTRAS NO SUPORTE

O porta-amostras de aço inoxidável utilizado no tratamento, Fig. 4.10, tem forma de um paralelepípedo. As amostras foram presas no porta-amostras utilizando-se chapas também de aço inox, com aberturas no formato e diâmetro um pouco menor do que o das amostras. Depois de carregadas, as amostras então foram levadas à câmara de vácuo onde ocorre o tratamento 3IP.



Fig. 4.10: Porta-amostras carregado

#### 4.4 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DO PROCESSO 3IP

Os experimentos de implantação iônica nas ligas de alumínio foram planejados, tendo como base experimentos anteriores realizados no Laboratório Associado de Plasma do INPE e também outros resultados de laboratórios no exterior que trabalham com esta técnica.

O processo de tratamento por 3IP apresenta muitas variáveis, tais como a densidade de íons, a pressão, o nível de ionização do gás, o potencial flutuante do plasma, a energia de implantação, a duração do pulso, a frequência do pulso, o tempo de tratamento e a temperatura durante o tratamento. Nos experimentos realizados foram variados os seguintes parâmetros:

- ✓ Intensidade do pulso;
- ✓ Largura do pulso;
- ✓ Frequência do pulso;
- ✓ Tempo de tratamento;
- ✓ Pressão do gás;
- ✓ Temperatura (como resultado do bombardeio de íons)

A Tab. 4.1 apresenta as condições de tratamentos empregadas nas ligas de alumínio. Em alguns dos experimentos foi realizada limpeza inicial das superfícies, através de *sputtering* com plasma de argônio. Nesta etapa foram empregados íons de Ar com 5 keV de energia, durante 15 minutos, nos sistemas 3IP – PC e 3IP – LAP, em baixas e moderadas energias, respectivamente. No caso dos tratamentos no sistema 3IPAE, de alta energia, a tensão aplicada na limpeza com plasma de Ar foi de 30 kV, também durante 15 minutos. Esta limpeza com argônio tem por finalidade a remoção da camada compacta de óxido ( $Al_2O_3$ ) existente na superfície das ligas. Esta

película age como uma barreira, dificultando o processo de implantação do nitrogênio e conseqüentemente reduz a quantidade deste elemento nas superfícies tratadas.

Tab. 4.1: Parâmetros experimentais

<i>Liga</i>	<i>Nº do tratamento</i>	<i>Condições</i>	<i>Pressão (Pa)</i>	<i>Tempo (h)</i>	<i>Temp. (°C)</i>
Al5052	1	2,5 kV, 5 µs, 5 kHz	6,0E-2	1	<250
Al5052	(*) 2	2,5 kV, 5 µs, 5 kHz	6,4E-2	1	~500 (com aquecimento auxiliar)
Al5052	3	2,5 kV, 5 µs, 10 kHz	6,3E-1	1	<250
Al5052	4	2,5 kV, 5 µs, 10 kHz	9E-2	3	<250
Al5052	5	4 kV, 5 µs, 10 kHz	3,6E-2	1	<250
Al5052	6	5 kV, 5 µs, 7 kHz	6,0E-1	1	<250
Al5052	(*) 7	5 kV, 5 µs, 7 kHz	6,0E-1	1	<250
Al5052	(*) 8	5 kV, 5 µs, 7 kHz	7,0E-1	3	<250
Al5052, Al2024	(*) 9	12 kV, 50 µs, 300 Hz	5,8E-2	1	310
Al5052, Al2024	(*) 10	15 kV, 40 µs, 400 Hz	5,8E-2	2,5	360
Al5052	(*) 11	17,5 kV, 50 µs, 300 Hz	5,7E-1	1	280
Al5052	(*) 12	17,5 kV, 20 µs, 400 Hz	6,0E-1	2,5	450
Al5052	(*) 13	17,5 kV, 50 µs, 300 Hz	6,5E-1	2,5	315
Al5052	(*) 14	17,5 kV, 50 µs, 300 Hz	6,5E-1	5	335
Al5052	15	35 kV, 1,5 µs, 100 Hz	2,3E-1	1	<200
Al5052	16	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	7,5E-1	1	<200
Al5052	17	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	8,0E-1	2,5	<200
Al5052	18	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	8,0E-1	5	<200
Al5052	(*) 19	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	7,7E-1	1	<200
Al5052	(*) 20	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	8,0E-1	2,5	<200
Al5052	(*) 21	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	8,0E-1	5	<200
Al5052	22	50 kV, 1,5 µs, 100 Hz	8,0E-1	1	<200
Al7475	23	35 kV, 1,5 µs, 100 Hz	7,0E-1	1	<200
Al7475	24	40 kV, 1,5 µs, 100 Hz	6,9E-1	1	<200
Al7475	25	40 kV, 1,5 µs, 100 Hz	2,5	1	<200
Al7475	26	40 kV, 1,5 µs, 100 Hz	1,2	0,5	<200
Al7475	27	40 kV, 1,5 µs, 100 Hz	1,2	1	<200
Al7475	28	40 kV, 1,5 µs, 100 Hz	1,2	2,5	<200
Al7475	29	45 kV, 1,5 µs, 100 Hz	7,0E-1	1	<200

(\*) Antes deste tratamento foi realizado *sputtering* com Ar.

#### 4.5 ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Para estes ensaios potenciodinâmicos foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos Fig. 4.11, constituída por:

- ✓ Eletrodo de referência de prata / cloreto de prata ( $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^- (\text{KCl}_{(3M)})$ );
- ✓ Contra-eletrodo de platina;
- ✓ Eletrodo de trabalho (amostras das ligas de Al).



Fig. 4.10: Célula eletroquímica

A diferença de potencial aplicada no eletrodo de trabalho é medida em relação ao eletrodo de referência e o contra eletrodo serve para permitir a passagem da corrente elétrica à ser medida. Os contra-eletrodos normalmente são feitos de materiais inertes, tais como metais nobres como o

ouro e a platina ou o grafite, para evitar a sua dissolução. Este eletrodo também pode ser chamado de eletrodo auxiliar.

A solução eletrolítica utilizada nos testes de resistência à corrosão foi de NaCl 3,5 % m/m com pH ~ 6. As medidas eletroquímicas foram feitas à temperatura ambiente em meio aerado naturalmente sem nenhum tipo de agitação. A velocidade de varredura foi de  $0,333 \text{ mVs}^{-1}$ , em uma faixa de potenciais que variou de  $-1,5 \text{ V}$  a  $1,5 \text{ V}$ .

A célula foi conectada à um potenciostato e antes do início dos ensaios, o eletrodo de trabalho foi deixado em repouso na solução eletrolítica durante 5 segundos. Para a aquisição dos dados experimentais utilizou-se um dos potenciostatos abaixo citados, acoplados à um computador:

- ✓ Potenciostato Microquímica, modelo MQPG- 01 (LAS/INPE);
- ✓ Potenciostato e Galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 30 (ITA);
- ✓ Potenciostato e Galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302 (LAS/INPE).

No potenciostato Microquímica a aquisição dos dados foi feita utilizando-se o *software* MQPG\_P e nos potenciostatos Autolab, GPES.

A solução de NaCl 3,5% em massa com pH ~ 6, foi utilizada para simular atmosfera marinha que é um meio bastante agressivo devido à presença de íons cloretos. Para a realização destes ensaios eletroquímicos foi necessária a confecção de um suporte (Fig. 4.12) onde as amostras foram colocadas. A máscara posicionada na face deste suporte, possui um orifício com 3 mm de diâmetro, para que as superfícies das ligas pudessem ser ensaiadas o maior número de vezes possível, de maneira que a reprodutibilidade dos resultados fosse garantida. Para garantir a

vedação da interface entre amostra e a máscara, foi colocado um anel de borracha que impediu a passagem do eletrólito.

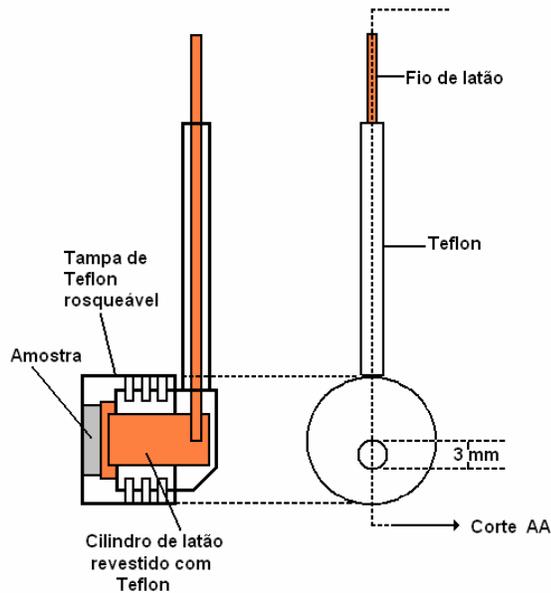


Fig.4.12: Esquema do eletrodo de trabalho

#### 4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os espectros de difração de raios X foram obtidos utilizando a radiação do  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e a varredura foi realizada variando  $2\theta$  entre  $20$  a  $90^\circ$ . Estas medidas foram feitas no difratômetro PHILIPS, modelo PW 1830 GENERATOR do LAS/INPE. Para a análise dos difratogramas foram utilizadas as fichas padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

#### **4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As micrografias das amostras tratadas e não tratadas, antes e depois dos ensaios de corrosão foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-S310 do LAS/INPE. As imagens utilizadas no presente trabalho foram ampliadas em 500 vezes.

#### **4.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

Através do XPS foi possível determinar a profundidade alcançada pelo nitrogênio e a provável composição da camada tratada. O ataque das superfícies da liga foi realizado através do bombardeio de íons argônio com 2,5 keV de energia e 15 mA de corrente durante um minuto, resultando em uma profundidade correspondente de 1 nm, por cada etapa. Estas análises foram feitas no espectrômetro Kratos XSAM 800 do Institute of Materials and Environmental Chemistry – Hungria.

#### **4.9 ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES)**

O perfil de profundidade alcançado pelos íons nitrogênio implantados foi avaliado através da técnica de espectroscopia de elétrons Auger (AES), utilizando o espectrômetro FISIONS Instrument Surface Science, modelo MICROLAB 310-F do Institute of Ion Beam Physics and Material Research - Alemanha, onde foi feito *sputtering* das superfícies das amostras com argônio. O fator de conversão utilizado para transformar os dados de tempo de *sputtering* para profundidade de alcance dos íons foi de 0,7 nm/s.

#### 4.10 NANOINDENTAÇÃO

Para a obtenção de medidas de dureza das ligas antes e depois dos tratamentos de implantação, foram realizadas nove impressões em cada amostra analisada. Os carregamentos são seqüenciais, com valores crescentes de 0,4 mN, 0,8 mN, 1,6 mN, 3,2 mN, 6,3 mN, 12,5 mN, 25 mN, 50 mN e 100 mN, completando nove carregamentos sucessivos. Cada ciclo de carregamento dura 15 segundos, com tempo de permanência de 10 segundos e 15 segundos para o descarregamento. Estas medidas foram obtidas usando o nanoindentador (Fig. 4.13) MTS, modelo Nano Indenter XP da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

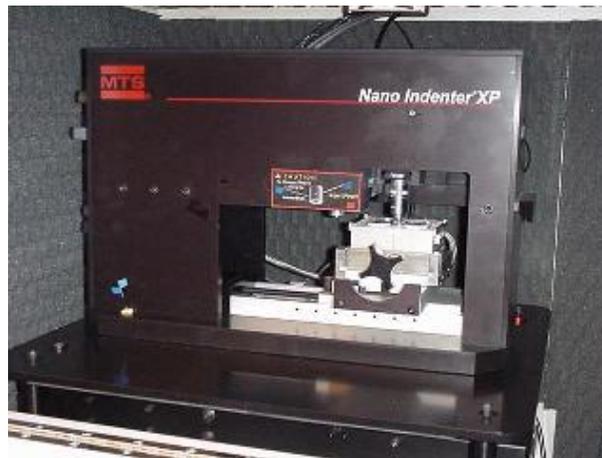


Fig.4.13: Nanoindentador

#### 4.11 MICROINDENTAÇÃO

Esta técnica foi utilizada para obter medidas preliminares da dureza das ligas aqui estudadas. O equipamento utilizado nestes ensaios foi o microindentador (Fig. 4.14)

FUTURETECH, modelo FM (AMR-IAE e IEAV/CTA). As indentações foram feitas empregando-se cargas de 25 e 50 gf nas amostras antes e depois dos tratamentos.



Fig.4.14: Microindentador (AMR-IEA/CTA)

## **CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos durante a execução deste trabalho serão apresentados e discutidos neste capítulo, iniciando pelos resultados dos tratamentos realizados na liga de alumínio Al5052, que foi a liga mais estudada buscando as condições ótimas de implantação. Os resultados obtidos para as ligas Al7475 e Al2024, serão discutidos posteriormente em menor escala, pois não foram tão exploradas como a liga Al5052.

### **5.1 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IP-PC (BAIXA ENERGIA)**

A Fig 5.1 mostra o comportamento da liga Al 5052 tratada durante 1 e 3 horas em plasma de nitrogênio a 2,5 keV (tratamentos 3 e 4 da Tab.4.1), depois dos testes de corrosão. Neste primeiro caso, a liga implantada apresentou densidade de corrente de corrosão cem vezes menor que a liga não tratada. Antes do tratamento 3IP a densidade de corrente de corrosão era da ordem de  $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup> e depois dele passou para  $10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup>, o que indica que a implantação iônica aumentou a resistência à corrosão da liga.

Como as curvas de polarização estão praticamente sobrepostas, o aumento do tempo de tratamento não afetou significativamente o comportamento das amostras implantadas com nitrogênio frente ao processo de corrosão.

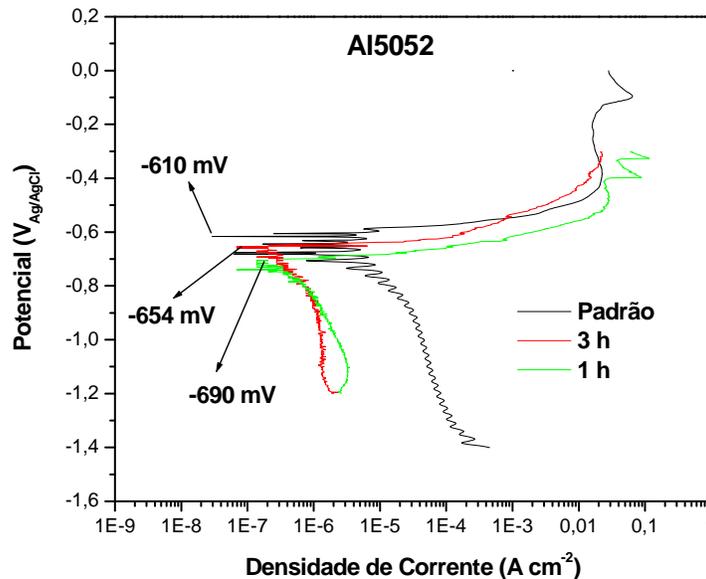


Fig. 5.1: Curvas de Polarização do Al5052 tratado em 2,5 keV, variando o tempo.

Apenas depois do tratamento feito durante uma hora, os resultados da análise da difração de raios X indicaram a presença de oxinitreto e óxido de alumínio (Fig. 5.2), que podem ter tornado esta superfície mais resistente à corrosão. Na liga implantada durante três horas, além dos picos do alumínio, foi identificado somente um pico de óxido de alumínio. A camada de óxido naturalmente formado quando da exposição das superfícies à atmosfera, age como uma barreira à implantação de íons neste substrato.

Mesmo empregando íons nitrogênio pulsados à baixa tensão (2,5 kV), o nitrogênio foi implantado com uma concentração atômica em torno de 20% até uma profundidade de 30 nm, como pode ser visto na Fig. 5.3. Este valor corresponde à espessura da camada de óxido ali presente. Com concentração superficial em torno de 36%. Uma explicação possível para a grande quantidade de oxigênio junto à superfície, é que pode estar ocorrendo co-implantação deste

elemento juntamente com o nitrogênio. Oxigênio este que já se encontrava na superfície da liga antes do tratamento e também o oxigênio residual presente na câmara de vácuo onde o 3IP é realizado.

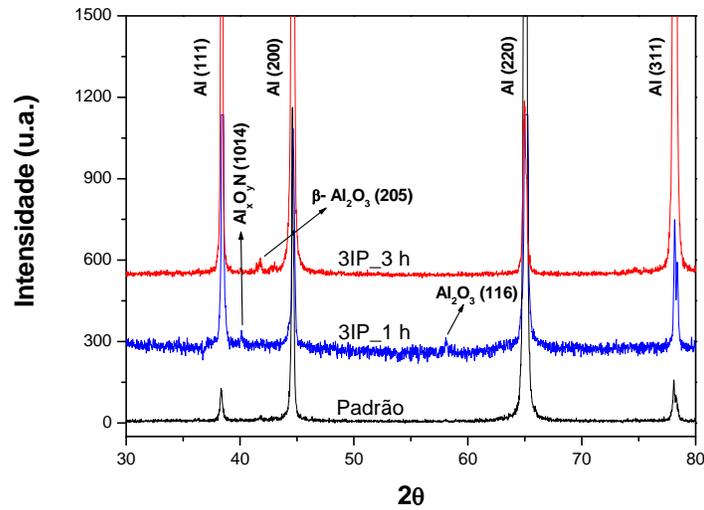


Fig. 5.2: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando o tempo.

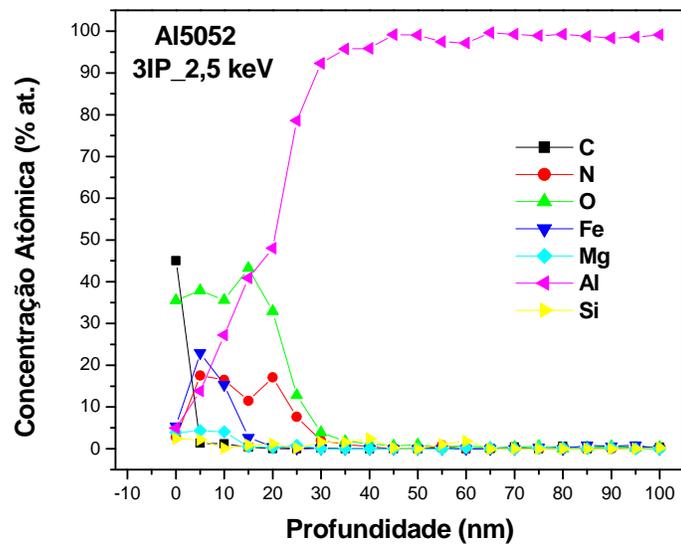


Fig. 5.3: AES do Al5052 tratado com 2,5 keV durante 1 hora.

A Fig. 5.4 apresenta as curvas de polarização para a liga tratada com íons nitrogênio com 2,5 keV de energia durante 1 hora, sob temperaturas ao redor de 250 e 500 °C, respectivamente (tratamentos 1 e 2 da Tab.4.1). A temperatura de 500 °C foi alcançada através de aquecimento auxiliar das amostras utilizando-se um suporte aquecido.

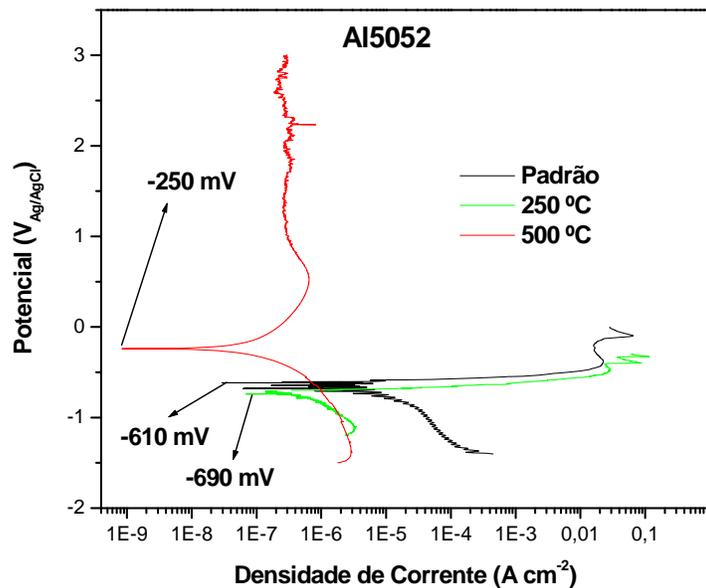


Fig. 5.4: Curvas de Polarização Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando a temperatura.

Ao serem comparadas as curvas de polarização da Fig. 5.4, verificou-se que o tratamento em temperatura mais elevada ( $\sim 500$  °C), apresentou o melhor resultado. Neste caso, a densidade de corrente de corrosão da superfície tratada foi cerca de cem vezes menor que a superfície da liga não tratada. As densidades de corrente de corrosão observadas para a superfície da liga Al5052 não tratada foi de  $1,5 \times 10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>, enquanto que para a liga nitretada em torno de 250 °C este valor foi de  $9,9 \times 10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup> e para a liga tratada em

500 °C este valor foi ainda menor, passando para  $1,7 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ . Adicionalmente o potencial de corrosão da liga nitretada sob temperatura de 500 °C foi muito mais positivo (-250 mV). A faixa de potencial correspondente à região de ativação, onde ocorre oxidação, na superfície tratada a 250 °C é muito pequena e a corrente sobe abruptamente estabilizando em valores de densidade de corrente de corrosão ao redor de  $10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$ . As superfícies tratadas à 500 °C exibiram uma larga faixa de potenciais correspondendo à região passiva (~500 mV), estabilizando em valores de densidades de corrente passiva muito menores, em torno de  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ . Estes resultados indicaram a melhoria da resistência da superfície deste material nitretado em 500 °C.

A Fig. 5.5 apresenta a formação de oxinitreto e de óxido de alumínio nas superfícies da liga tratada nestas duas condições de temperatura, através dos difratogramas de raios X. O aquecimento do substrato pode ter favorecido a difusão do nitrogênio para o interior do material, tornando esta superfície mais resistente à corrosão devido à esta nova camada formada rica em nitrogênio.

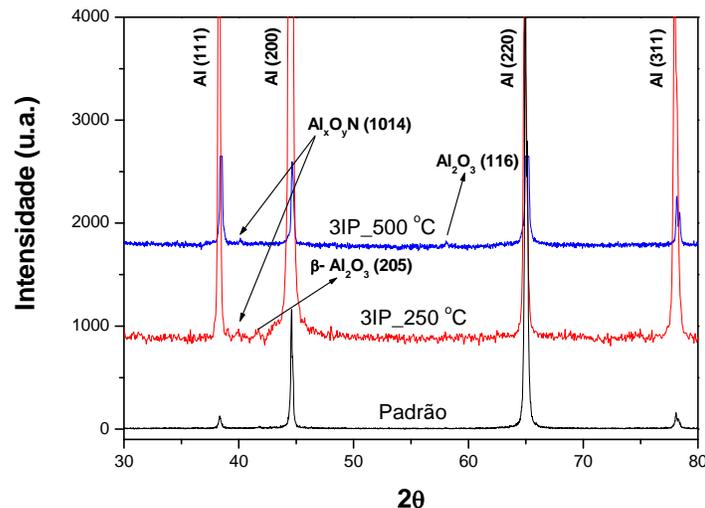


Fig.5.5: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV, variando a temperatura.

A Fig. 5.6 apresenta as micrografias para as superfícies de Al5052 nitretadas. Estas micrografias indicam que a superfície da liga Al5052 não tratada exposta a solução de NaCl é muito mais susceptível à processos de corrosão do que as superfícies tratadas por 3IP. A micrografia da amostra implantada mostra que a área atacada foi menor do que na amostra não tratada. Isto pode ser observado através das regiões mais escuras, referentes à superfície preservada do processo corrosivo. Além disto o ataque sofrido por esta amostra foi pouco menos intenso.

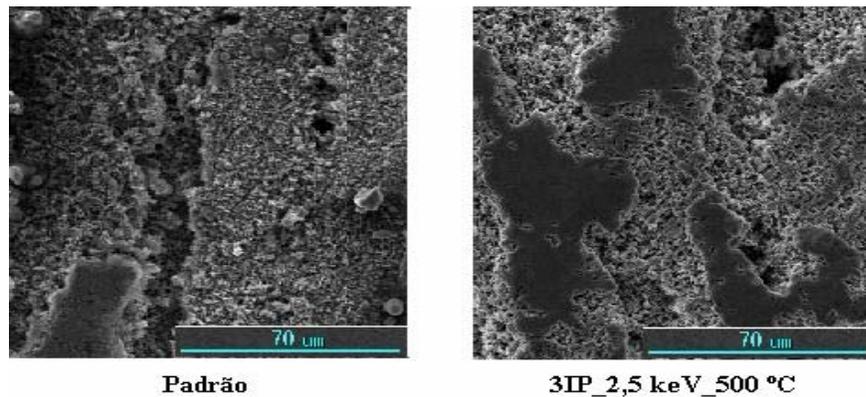


Fig. 5.6: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 keV e 500 °C, depois dos ensaios de corrosão.

A Fig. 5.7 apresenta as curvas de polarização para as superfícies nitretadas da liga Al5052, variando-se a energia entre 2,5 e 4 keV (tratamentos 3 e 5 da Tab.4.1) durante uma hora. Nelas pode ser observado um aumento no potencial de corrosão da liga tratada com íons nitrogênio com maior energia (4 keV), antes do 3IP a liga apresentava potencial de corrosão de -610 mV e depois do tratamento este valor foi de -540 mV. Em ambos os tratamentos ocorreram reduções na densidade da corrente de corrosão, passando de

$1,5 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  para  $3,0 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ , o que caracteriza uma maior resistência à corrosão da liga implantada.

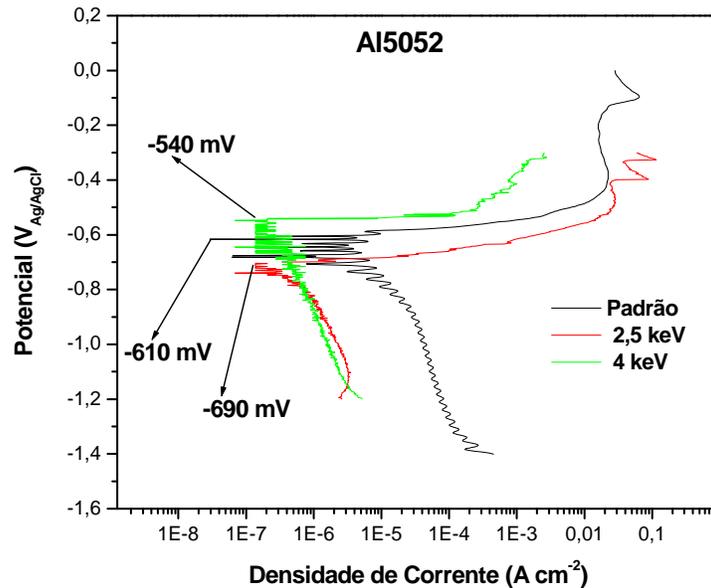


Fig. 5.7: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 2,5 e 4 keV.

A Fig. 5.8 apresenta as curvas de polarização obtidas para a superfície da liga nitretada por 3IP onde a tensão aplicada foi de 5 kV, variando-se o tempo entre uma e três horas (tratamentos 7 e 8 da Tab.4.1). Neste caso, apesar da frequência utilizada nos pulsos de alta tensão não ser a mesma e ter sido realizado *sputtering* com Ar antes destes tratamentos, os resultados obtidos são semelhantes àqueles dos tratamentos realizados com 2,5 kV nestes mesmos intervalos de tempo (tratamentos 3 e 4 da Tab.4.1). Mas depois destes tratamentos a liga manteve o mesmo valor do potencial de corrosão (-610 mV) que antes deles. E a densidade da corrente de corrosão foi reduzida em um fator de 2, antes do 3IP de nitrogênio este valor era da ordem de  $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , depois passou para valores em torno de  $10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$ . Apesar desta maior

resistência à corrosão da liga nitretada verificada através da polarização potenciodinâmica, com as micrografias MEV (Fig. 5.9) constatou-se que as superfícies submetidas aos testes de corrosão apresentaram corrosão generalizada, assim como a amostra desta liga sem tratamento. Durante estes ensaios de corrosão ocorreu a formação de pites metaestáveis nas superfícies da liga Al5052. Isto foi evidenciado através dos ruídos apresentados nos ramos catódicos das curvas de polarização da Fig. 5.8.

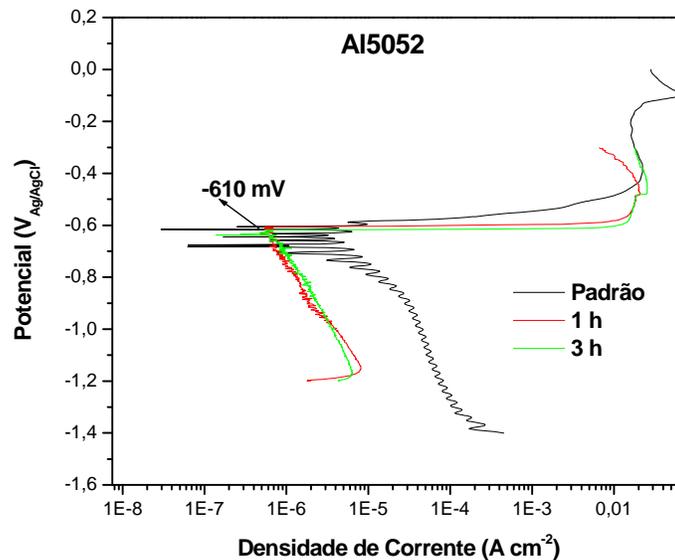


Fig. 5.8: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV variando o tempo

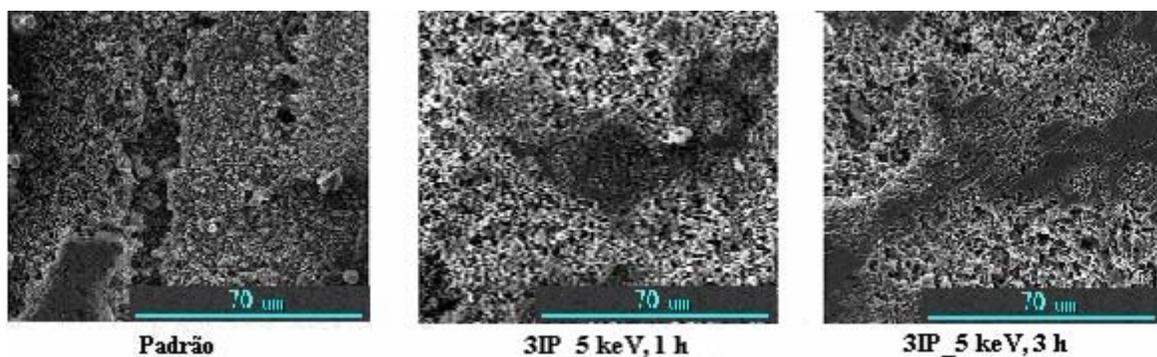


Fig. 5.9: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV, depois dos testes de corrosão.

Buscando então identificar a provável causa deste comportamento frente à corrosão, foram feitas difrações de raios X (Fig. 5.10) das ligas nitretadas. Nos difratogramas foi observada a formação do nitreto, do oxinitreto de alumínio e também do óxido de alumínio, que conferiram à liga Al5052 uma nova camada superficial mais resistente à corrosão. A diferença entre estes tratamentos em 5 keV e os realizados com 2,5 keV, é que desta vez foi possível confirmar a formação do nitreto de alumínio que é o objetivo do 3IP de nitrogênio. Neste caso a intensidade dos picos de oxinitreto de alumínio aumentou com o aumento do tempo de tratamento e nitreto de alumínio foi formado durante estes dois tratamentos de implantação iônica.

Na nitretação em 5 keV, o tempo de processamento parece favorecer a formação do  $Al_xN_yO$  sobre o AlN, mas ambos se formaram independentemente do tempo de implantação. Entretanto, em termos de proteção contra a corrosão, aumentar a energia empregada no processo 3IP para 5 keV não altera a resistência à corrosão das superfícies tratadas.

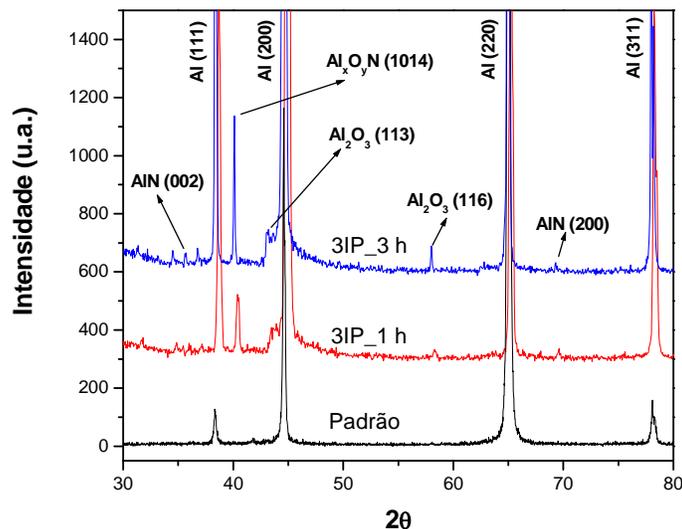


Fig. 5.10: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV variando o tempo.

Quando a tensão aplicada foi de 5 kV foram realizados experimentos para verificar a influência da limpeza com *sputtering* de Ar (tratamentos 6 e 7 da Tab.4.1) por um período de uma hora. A Fig. 5.11 apresenta as curvas de polarização para as superfícies tratadas nestas duas condições. Os resultados apresentados nessa figura indicam que as superfícies alcançaram melhor resistência à corrosão depois do 3IP de nitrogênio para ambos os casos.

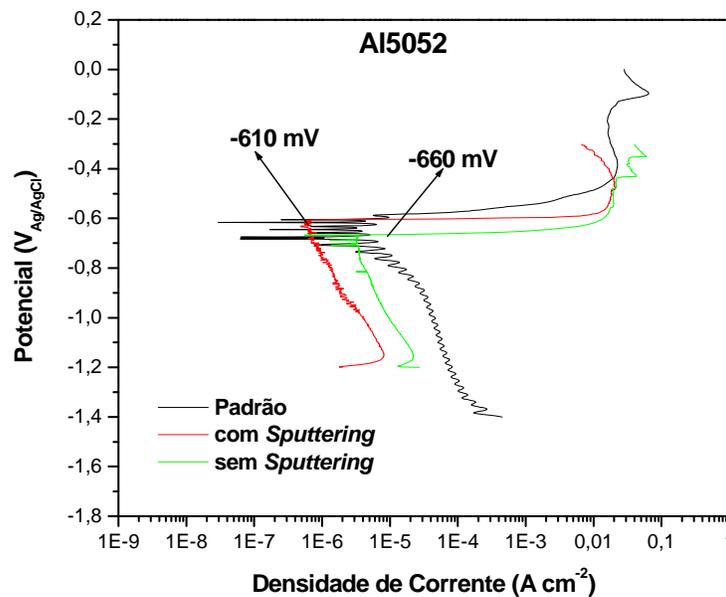


Fig. 5.11: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 5 keV, com e sem *sputtering*.

Mas este comportamento do material foi conseguido com mais sucesso no tratamento com limpeza prévia com plasma de argônio. Isto é concluído por que depois deste tratamento, o potencial de corrosão da liga foi mantido no mesmo valor que o da liga não implantada (-610 mV), garantindo assim a mesma tendência deste material sofrer corrosão. E como obteve uma maior redução na densidade da corrente de corrosão quando comparada à liga tratada sem

*sputtering*, este processo deverá ocorrer mais lentamente, preservando a liga da corrosão. Depois do 3IP com *sputtering*, a densidade de corrente de corrosão da liga alcançou valores da ordem de  $10^{-7}$  A cm<sup>-2</sup> enquanto a liga sem *sputtering*,  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Estes valores indicam uma redução de cem e dez vezes respectivamente no valor da densidade de corrente de corrosão em relação ao valor da liga não tratada ( $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup>).

### **5.1.2 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IP - LAP (ENERGIA MODERADA)**

A análise da resistência à corrosão através da polarização potenciodinâmica das amostras de Al5052 tratadas no 3IP - LAP, mostrou que após o tratamento, a superfície da liga tornou-se mais resistente à corrosão apresentando menores valores de densidades da corrente de corrosão. Na Fig 5.12 são apresentadas as curvas de polarização para superfícies da liga Al5052, previamente limpas com *sputtering* de Ar e tratadas por 3IP em 15 e 17,5 keV (tratamentos 10 e 12 da Tab.4.1).

Como as amostras tratadas pertenciam a um outro lote, foi utilizada então uma outra amostra como padrão, por isto a curva de polarização padrão aqui apresentada é diferente da que foi utilizada nos resultados anteriores. Antes do tratamento, a densidade de corrente de corrosão da liga era da ordem de  $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup> e depois do tratamento passou para  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup> quando tratada com íons nitrogênio a 17,5 keV, e para a ordem de  $10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup> quando tratada a 15 keV.

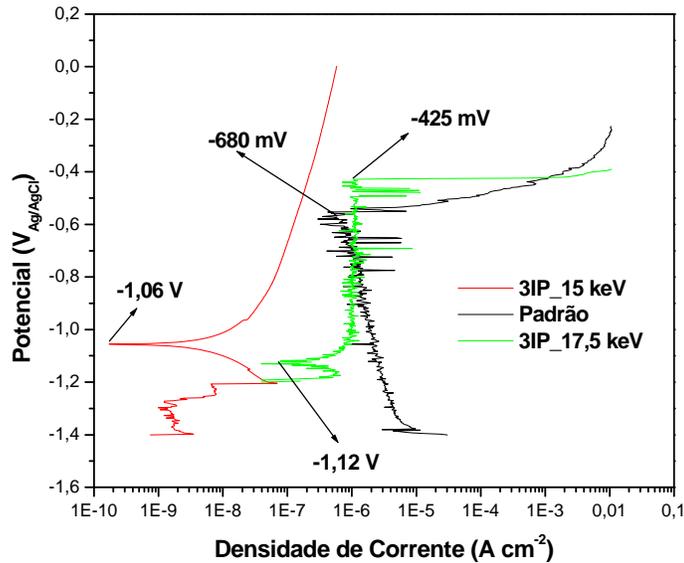


Fig. 5.12: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV.

A nitretação destas amostras promoveu também a formação de uma camada protetora que passivou a liga, isto pode ser observado através de uma janela de potenciais onde a densidade da corrente de corrosão de  $1,1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  permaneceu constante. Na liga tratada em 17,5 keV a liga ficou passivada em uma faixa de potenciais que variou entre -1,12 V e -425 mV. Esta melhora da resistência à corrosão é ainda mais evidenciada pelo fato do potencial de ruptura do filme passivo ter se tornado mais positivo, ou seja, mais nobre. Para a liga não tratada têm-se o potencial de corrosão e o potencial de pite coincidentes no valor de -680 mV. Na amostra implantada com íons nitrogênio a 17,5 keV, o potencial de pite da liga apresentou-se mais positivo (-425 mV) do que o padrão, isto conferiu uma maior nobreza à superfície desta liga. No caso da amostra implantada a 15 keV a faixa de potenciais onde a liga manteve-se passivada foi ainda maior, passando de 1 V sem que fosse rompida a camada protetora formada na superfície da liga Al5052.

A Fig. 5.13 apresenta as micrografias MEV destas amostras depois dos ensaios potenciodinâmicos. Nela, verificou-se que a superfície da liga tratada em 15 keV, realmente se tornou a mais resistente à corrosão. As micrografias MEV destas superfícies indicam que ocorreu um ataque menos intenso com preservação de grande parte da área exposta durante os testes de corrosão, enquanto que a liga não tratada apresentou um ataque mais generalizado e profundo.

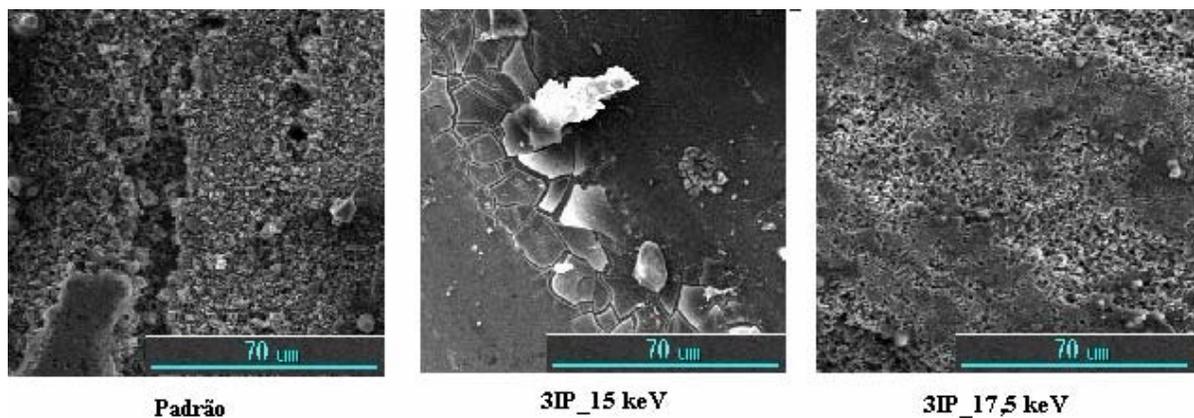


Fig. 5.13: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV depois da corrosão

Na liga tratada em 17,5 keV a corrosão ocorreu de forma mais superficial do que na liga sem tratamento. Este melhor desempenho das amostras do Al5052 frente a corrosão, pode ser devido à formação do oxinitreto de alumínio e do nitreto de alumínio depois do 3IP. Estas novas espécies foram identificadas na análise dos espectros de difração de raios X, da liga tratada em 15 e 17,5 keV, respectivamente (Fig. 5.14).

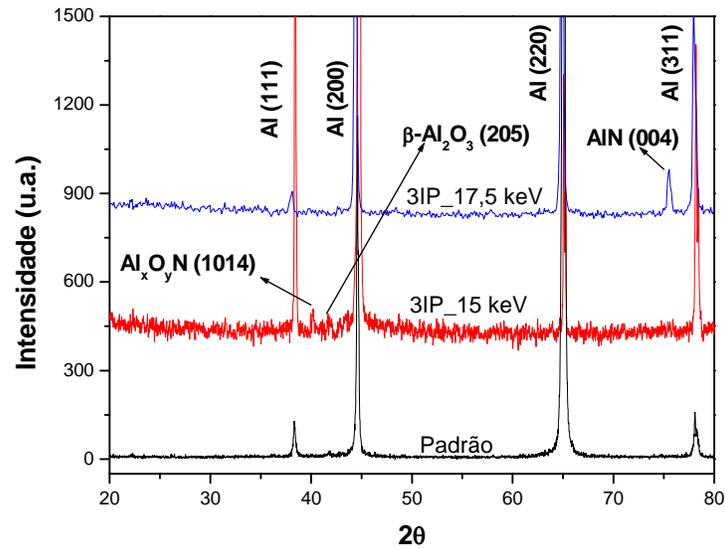


Fig. 5.14: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 15 e 17,5 keV

Através do XPS foi possível analisar a superfície da amostra tratada em 15 keV para identificar a sua provável composição. Nos espectrogramas XPS da Fig. 5.15 foram observados os picos que caracterizam os principais elementos presentes na superfície do Al5052 após a implantação de nitrogênio. A presença de AlN na superfície pode ser verificada através do pico Al2p com energia de ligação de 73,9 eV e um pico em torno de 397,2 eV na região do N1s [62]. O óxido de alumínio fortemente presente na superfície foi identificado no pico Al2p em 74,5 eV, e um pico em 532,5 eV correspondente ao O1s. O carbono detectado encontra-se também na forma oxidada, e foi identificado através do pico com energia de ligação de 284, 5 eV no C1s.

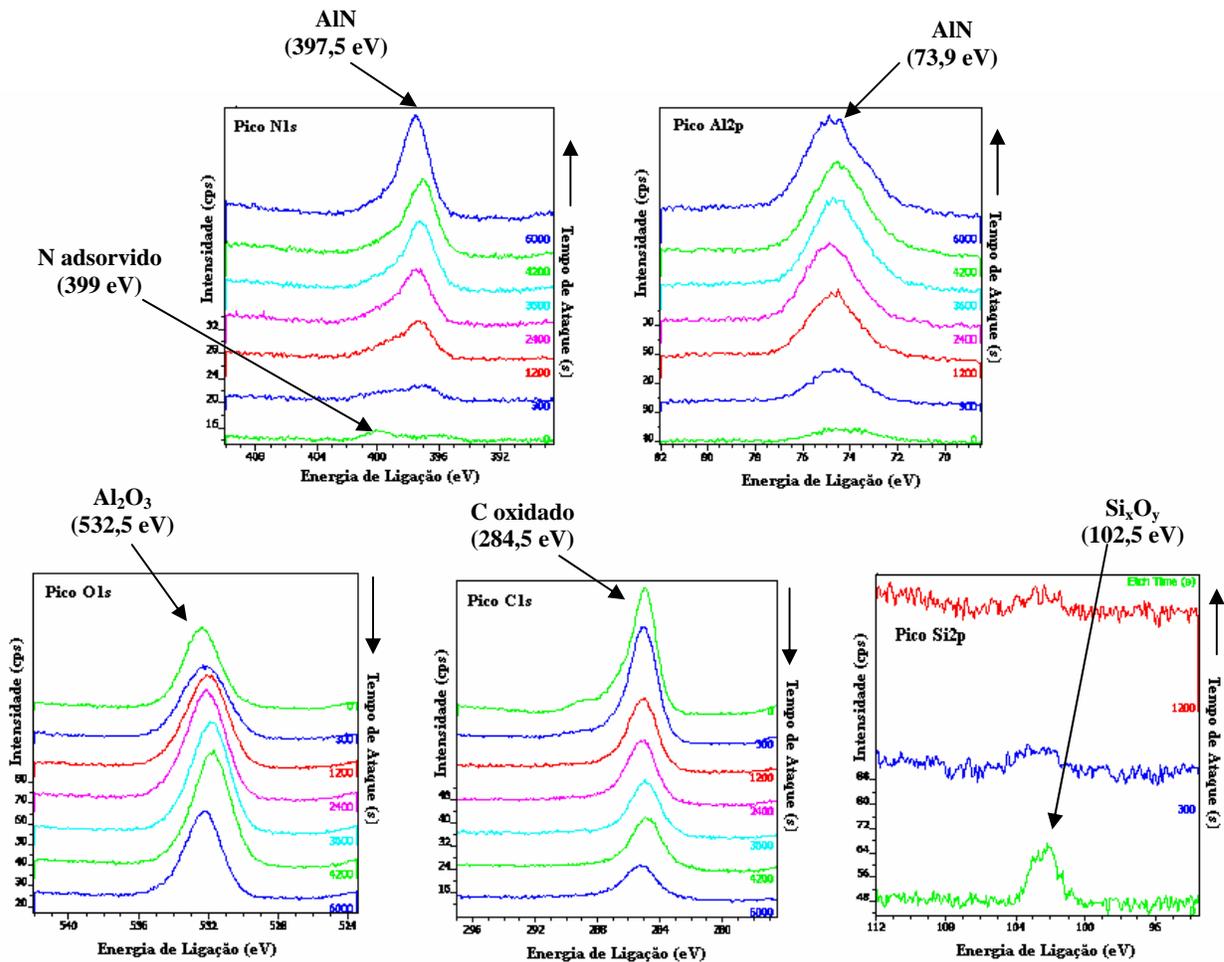


Fig. 5.15: Espectrogramas XPS do Al5052 tratado em 15 keV

Em termos da intensidade das ligações existentes nesta superfície, foi observado que com o aumento do tempo de ataque com Ar até 6000 s, correspondente a uma profundidade de 100 nm, tem-se o aumento gradual destas intensidades dos picos identificados em Al2p e N1s, referentes ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ao AlN. Já para o caso do carbono também implantado, a intensidade do pico ali localizado, decresce, como era esperado, pois este elemento presente nesta superfície é devido à contaminação da amostra na câmara durante o 3IP ou até mesmo contaminação por resíduos de carvão de silício das lixas utilizadas na preparação da amostra. O silício aqui

detectado encontra-se sob a forma de silicato ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ) devido à grande quantidade de oxigênio presente na superfície da liga. Esta espécie foi identificada no pico do  $\text{Si}2p$  com energia de ligação em torno de 102,5 eV. Como este tratamento fez parte dos primeiros experimentos realizados, e durante esta etapa do trabalho não foi realizada a limpeza das amostras no banho em ultrassom, estes resíduos do lixamento foram detectados nos espectrogramas.

De acordo com o perfil de XPS apresentado na Fig. 5.16, verificou-se que na superfície do Al5052 ocorreu a formação de uma camada implantada, na qual a profundidade alcançada pelos íons nitrogênio, foi de pelo menos 100 nm e que cerca de 3% da composição desta camada se deve ao nitrogênio implantado.

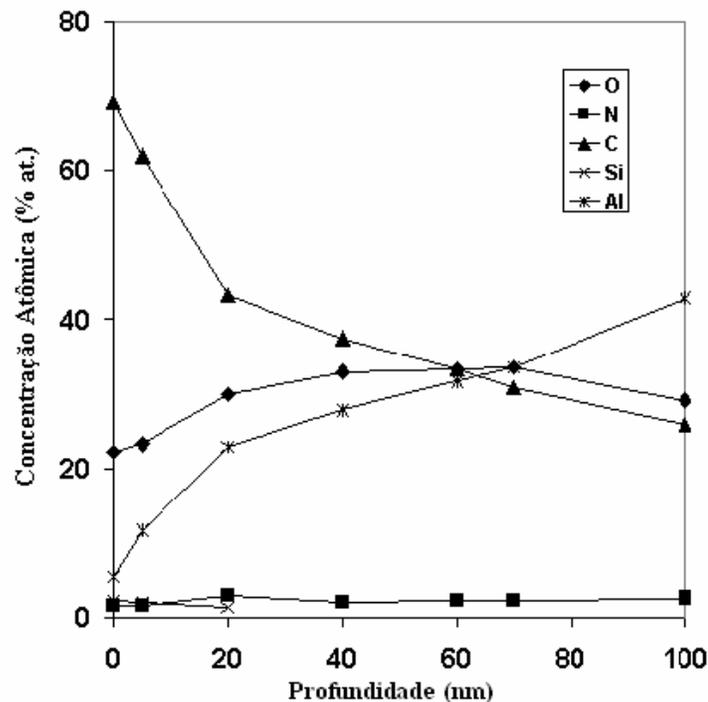


Fig. 5.16: Perfil XPS do Al5052 tratado em 15 keV

Na amostra tratada empregando íons nitrogênio com 17,5 keV de energia, foi realizada espectroscopia de elétrons Auger (AES), Fig. 5.17, onde foi verificada a presença de íons nitrogênio até 1000 nm de profundidade, com uma concentração máxima de cerca de 35% em 400 nm. Como a duração dos pulsos de 17,5 kV (20  $\mu$ s) aplicados nas amostras foi a metade da duração dos pulsos de 15 kV (40  $\mu$ s), a bainha de plasma formada foi mais fina e promoveu uma maior camada tratada mais espessa. Esta camada modificada se deve ao favorecimento da difusão dos íons nitrogênio pela alta temperatura alcançada durante este tratamento (450 °C). Até 100 nm observou-se praticamente a mesma quantidade de nitrogênio que foi verificada através do perfil de XPS para a amostra tratada em 15 keV (Fig. 5.16).

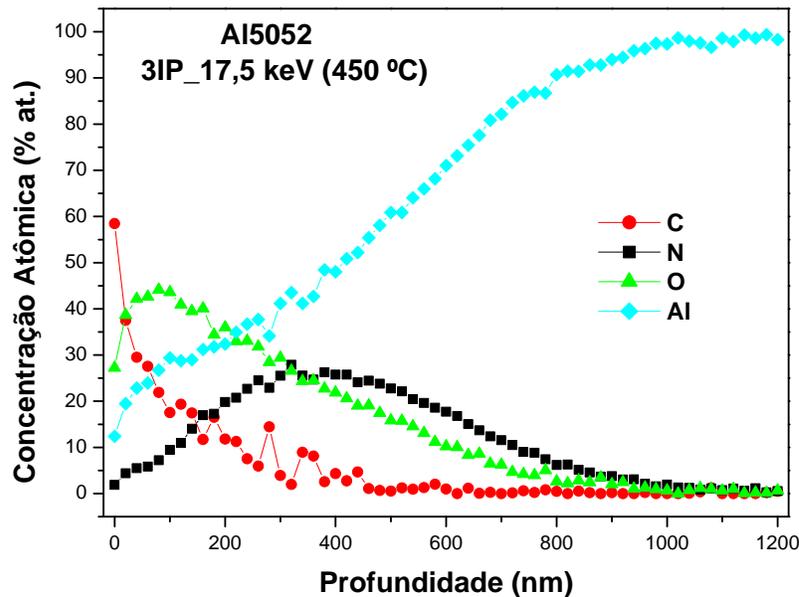


Fig.5.17: AES do Al5052 tratado em 17,5 keV (450°C)

Apesar dos bons resultados da resistência à corrosão, depois destes dois tratamentos, a liga Al5052 apresentou redução nos seus valores de dureza, como pode ser observado na Tab.

5.1. Os testes de microindentação mostraram que as amostras implantadas, tiveram redução de cerca de 55% desta propriedade em relação à amostra padrão. Uma possível causa para esta perda da dureza é o fato do tratamento ter excedido a temperatura de recozimento da liga, que é de 343 °C. A temperatura alcançada durante os tratamentos foi 360 °C para a implantação em 15 keV e 450 °C quando a tensão aplicada foi de 17,5 kV.

Tab. 5.1: Microindentação do Al5052 tratado em 15 e 17,5 keV

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (HV)</i>
Padrão	114,0
3IP_15 keV	47,5
3IP_17,5 keV	51,0

Foram realizados tratamentos da liga Al5052 no sistema utilizando energia moderada (17,5 keV) com *sputtering* de Ar, e variando o tempo entre 1 e 5 horas (tratamentos 11, 13 e 14 da Tab.4.1), para verificar a influência deste parâmetro na resistência à corrosão quando o processo é realizado com este nível de energia. Pôde-se observar na Fig.5.18, que o processo corrosivo ocorre mais lentamente nas superfícies nitretadas da liga Al5052, independentemente do tempo no qual ela foi tratada. Isto é evidenciado pelos valores muito próximos das densidades de corrente de corrosão. Estes valores foram reduzidos em uma ordem de magnitude em relação à amostra não tratada.

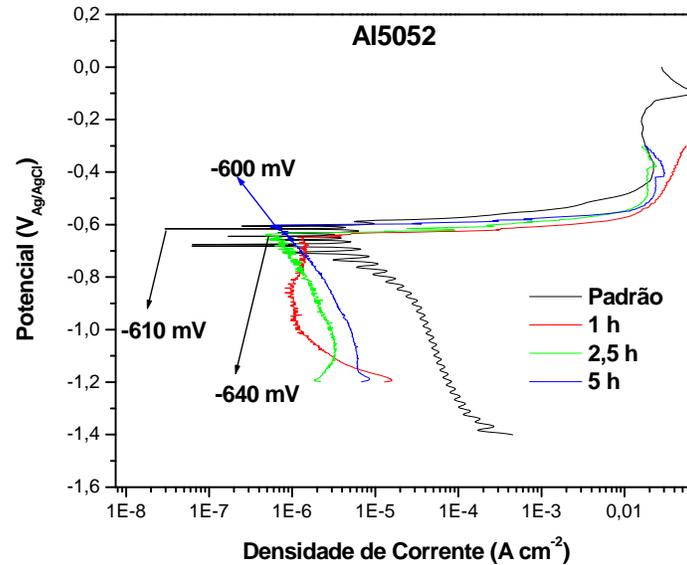


Fig. 5.18: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 17,5 keV variando o tempo.

Depois destes tratamentos 3IP os potenciais de corrosão da liga Al5052 não apresentaram alteração significativa dos seus valores, com isto mantiveram a mesma tendência do material sofrer corrosão, mas este processo deverá ocorrer em um maior intervalo de tempo devido à redução da densidade de corrente de corrosão das superfícies tratadas, que pode ser verificada na Tab. 5.2.

Tab. 5.2: Densidades da corrente de corrosão antes e depois do 3IP a 17,5 keV

<i>Amostra</i>	<i>J (A/cm<sup>2</sup>)</i>
Padrão	1,5E-5
3IP_1 h	1,7E-6
3IP_2,5 h	9,0E-7
3IP_5 h	7,8E-7

Depois destes tratamentos, a análise do perfil de alcance dos íons nitrogênio apresentado na Fig. 5.19 e determinado por meio da técnica AES revelou que depois dos 3IP realizados durante 1 e 2,5 horas, ocorreu uma distribuição quase gaussiana do nitrogênio implantado na superfície do Al5052 e conseqüentemente uma camada tratada mais uniforme. Mais importante ainda, foi que a liga tratada durante uma hora apresentou uma camada nitretada com 140 nm de espessura, com uma concentração máxima de 41% de nitrogênio na superfície com 70 nm de profundidade. Depois de 2,5 horas de tratamento, a quantidade de íons nitrogênio implantada foi maior, este fato se deve à maior área sobre a curva no perfil de implantação dos íons nitrogênio. Mas neste caso foi obtida uma camada tratada menor que a anterior, com cerca de 105 nm de espessura, com 44% de concentração máxima de nitrogênio alcançada em 42 nm.

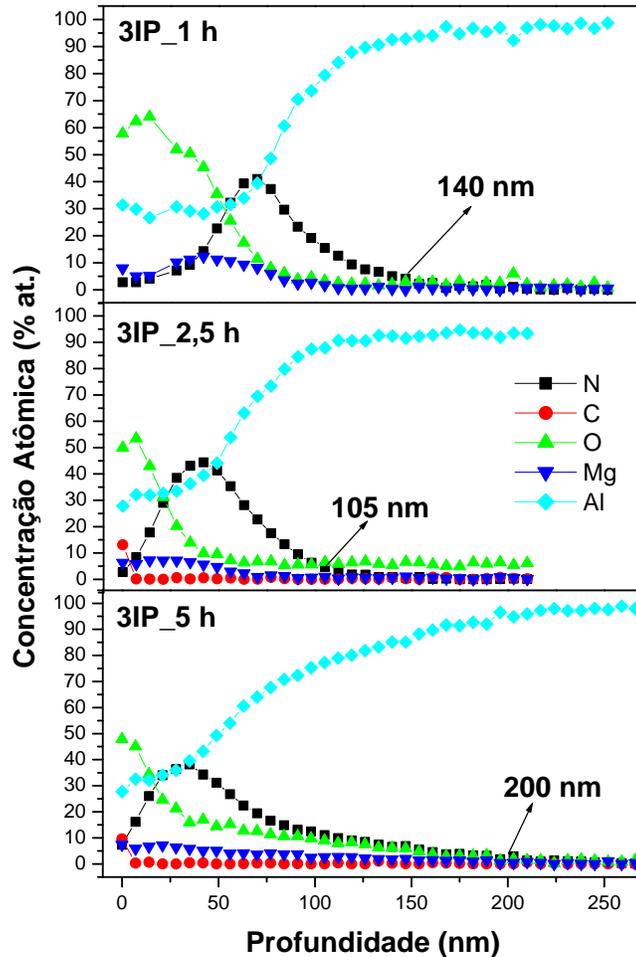


Fig. 5.19: AES do Al5052 tratado em 17,5 keV variando o tempo.

Já no tratamento realizado durante 5 horas, o alcance máximo obtido pelos íons nitrogênio implantados foi de aproximadamente 200 nm, indicando uma camada nitretada um pouco mais espessa do que nos tratamentos 3IP feitos em 1 e 2,5 h. Entretanto a quantidade de nitrogênio implantada foi relativamente menor que nesses outros tratamentos. Neste caso, a concentração máxima obtida para o nitrogênio foi de 38% em uma profundidade de 34 nm. Uma causa provável deste resultado da implantação, é que durante o 3IP ocorrem simultaneamente na superfície do substrato os processos de implantação, co-implantação e *sputtering* de íons.

Enquanto ocorre o bombardeio iônico, parte dos íons penetra na superfície e parte se perde sendo removidas pelas próprias espécies iônicas presentes no plasma. Isto acontece porque este processo na superfície ocorre com efeito cascata até atingir a saturação e neste momento tem-se então um aumento da taxa de *sputtering* limitando a implantação.

### 5.1.3 LIGA Al5052 TRATADA NO SISTEMA 3IPAE (ALTA ENERGIA)

Nesta etapa, nos tratamentos realizados na liga Al5052 foi utilizado um sistema de implantação iônica capaz de operar em altas energias, entre 25 e 50 keV (nominal de 30 a 100 keV). Nestes tratamentos eram esperados os melhores resultados de modificação superficial, incluindo a resistência à corrosão das ligas de alumínio, já que os íons a serem implantados têm maior energia de implantação e portanto, estes íons de nitrogênio poderiam atravessar a barreira formada pela camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  existente nestas superfícies. Mas, foi observado um comportamento semelhante à alguns tratamentos realizados anteriormente em termos de resistência à corrosão. Como a redução de dez vezes no valor da densidade da corrente de corrosão, que passou de  $10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$  antes dos tratamentos para  $10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$  depois do 3IPAE.

A Fig. 5.20 apresenta as curvas de polarização utilizadas no estudo do comportamento eletroquímico da liga Al5052 tratada por 3IP em 35 e 50 keV (tratamentos 15 e 22 da Tab.4.1). Nestes casos, as superfícies nitretadas da liga passaram a apresentar diminuição do potencial de corrosão, quando implantada com íons nitrogênio a 50 keV, o potencial de corrosão passou para -680 mV. Já a outra amostra implantada em 35 keV, o potencial se tornou menos nobre passando para -770 mV. Mesmo assim, o processo de corrosão do material ocorrerá mais vagarosamente devido às menores densidades de correntes de corrosão apresentadas após a implantação de

nitrogênio em ambos os casos. Como já mencionado no início deste item, estes valores de densidade da corrente de corrosão foram dez vezes menores do que antes do 3IP.

No caso da liga tratada em 35 keV ocorreu a passivação da liga em uma janela de potenciais entre -250 mV e 0V, identificada na Fig. 5.20 pela região da curva de polarização obtida para esta superfície, onde a densidade da corrente de corrosão de  $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  não variou. Esta nova camada formada sobre a liga Al5052 depois do tratamento por 3IP, conferiu à esta superfície uma proteção ainda maior contra a corrosão do que na amostra tratada em 50 keV.

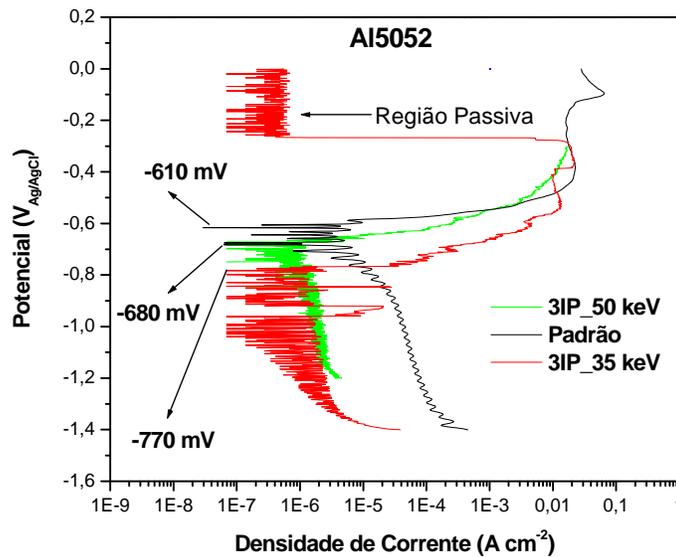


Fig. 5.20: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 e 50 keV.

Como a camada tratada é muito delgada, muitas vezes a difração normal de raios X (Fig.5.21) não é eficiente para que seja verificada a presença do nitreto de alumínio, detectado por XPS como será visto mais adiante. Adicionalmente, pode ter ocorrido a formação do nitreto amorfo nas superfícies, ou então, N presente em solução sólida, sem ter formado o composto AlN. Impossibilitando a sua identificação através desta técnica de caracterização. Na análise

destas superfícies por DRX foi observada somente a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a amostra tratada em 50 keV.

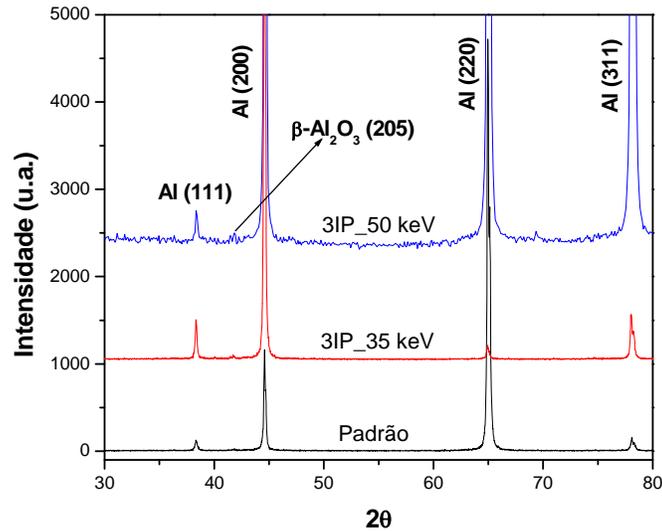


Fig. 5.21: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 e 50 keV

Para a amostra tratada em 35 keV foram feitos ensaios de nanoindentação que mostram que a superfície tratada praticamente não apresentou alteração nos seus valores de dureza, como pode ser visto pela sobreposição dos perfis de profundidade das indentações na Fig. 5.22. O que pode ser considerado um bom resultado, pois como a dureza foi mantida, o material preservou suas propriedades mecânicas originais.

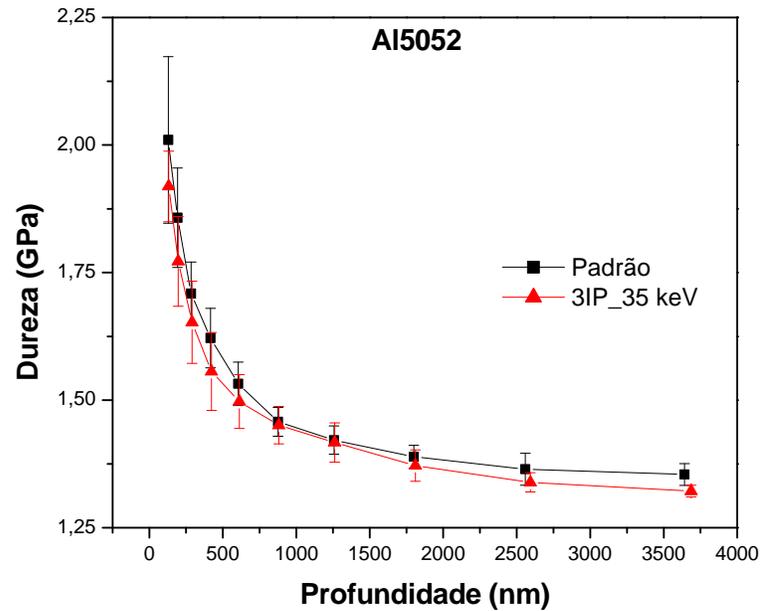


Fig. 5.22: Nanoindentação do Al5052 antes e depois do 3IP em 35 keV.

Na análise de XPS apresentada na Fig. 5.23, para a amostra implantada com 50 keV, verificou-se através dos picos localizados em 72,9; 73,8 e 74,8 eV energias de ligação do Al2p correspondentes ao Al metálico, ao AlN e ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [62]. A energia de ligação do N1s identificada através do pico de 397,5 eV pode indicar que ocorreu realmente formação de AlN na superfície tratada e o pico de 399 eV indica que existe também nitrogênio adsorvido nesta superfície [4, 62, 63]. Estes valores encontrados de energia de ligação, estão de acordo com os citados na literatura [62].

Os deslocamentos que ocorrem, tanto no pico em torno de 73,9 eV no Al2p, assim como no pico do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos espectros de XPS do O1s podem significar a presença de compostos na camada implantada, tais como o oxinitreto de alumínio.

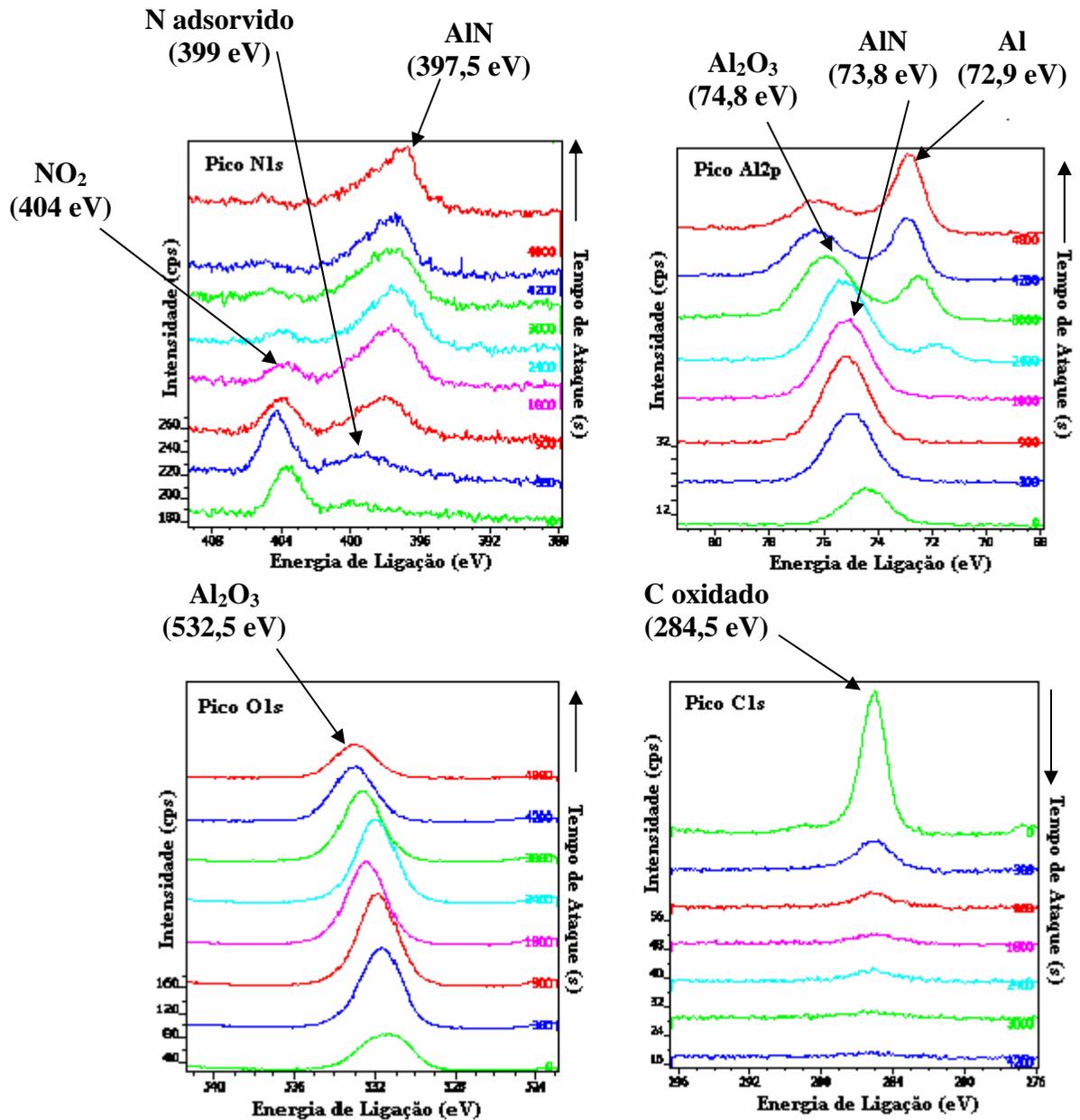


Fig. 5.23: Espectrogramas XPS do Al5052 tratado em 50 keV

De acordo com a literatura, os picos existentes com energia de ligação 395,4 e 396,6 eV identificados no espectro N1s, podem ser atribuídos à ocorrência de ligações N-O do oxinitreto

de alumínio dentro da camada nitretada [63], eles foram verificados nos ataques realizados durante 4200 e 4800 s, respectivamente. Diferentemente da análise realizada na amostra tratada em 15 keV, os picos de nitreto e do óxido de alumínio foram claramente distinguidos na região do Al2p e do N1s, facilitando a identificação destas espécies formadas nesta superfície. Além disso, desta vez foi identificado alumínio metálico, à partir de 2400 s de ataque com plasma de argônio, que corresponde a uma espessura de 70 nm, isto significa que àquela profundidade a liga encontra-se livre de óxido.

Mais uma vez foi identificado carbono através do pico em torno de 286 eV na superfície analisada, mas depois deste tratamento, a contaminação foi muito menor. Este elemento encontra-se provavelmente na forma oxidada bem junto à superfície. Isto foi visto através do desaparecimento deste pico depois do ataque do substrato em tempos maiores que 50 minutos.

A Fig. 5.24 apresenta o perfil de distribuição dos íons na superfície, nela observou-se que a espessura da camada implantada neste tratamento em alta energia foi de 80 nm, com nitrogênio representando 3% da composição desta camada. Além disso, a quantidade de oxigênio é muito grande, bem junto à superfície sua concentração era de quase 60% diminuindo gradualmente para ~34% e esta grande quantidade de oxigênio presente na superfície pode ser a razão do aparecimento de picos que não podem ser atribuídos ao AlN, tais como os picos de energia de ligação 403,6 e 405,2 eV do espectro N1s, que supostamente são do nitrogênio fortemente oxidado, provavelmente sob a forma NO<sub>2</sub>.

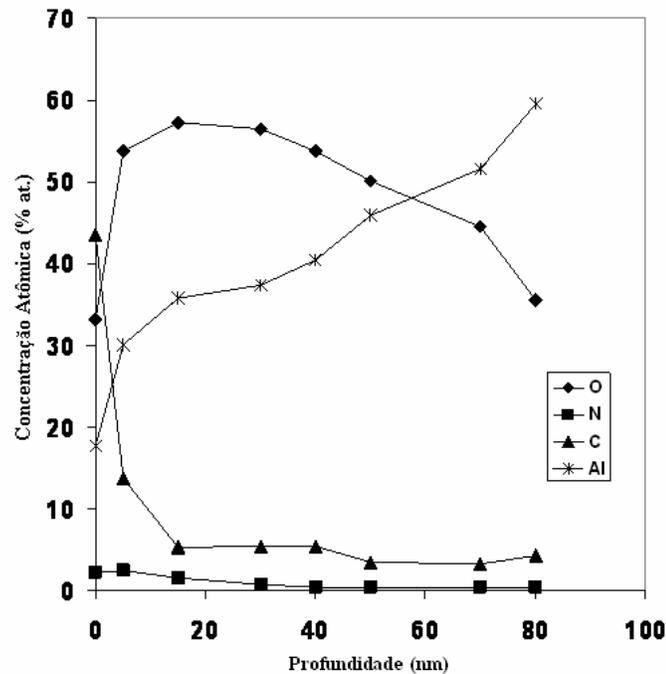


Fig. 5.24: Perfil XPS do Al5052 tratado em 50 keV

Ainda para a liga tratada em 50 keV, foi realizado AES (Fig. 5.25) e sua análise permitiu verificar que mesmo utilizando íons pulsados com tão alta energia, a camada tratada foi de cerca de 100 nm de espessura, que é bem inferior à espessura de 1000 nm obtida através da implantação iônica realizada em alta temperatura (450 °C). A concentração máxima alcançada pelo nitrogênio foi de 10% bem próximo à superfície, em torno de 20 nm de profundidade. Através desta análise foi também verificada na superfície tratada, a presença de carbono que provavelmente pode ser devida aos resíduos deste elemento presentes na câmara de vácuo onde também são realizados tratamentos superficiais em polímeros. Como antes deste tratamento as amostras foram limpas no banho em ultrassom, fica descartada a contaminação das superfícies por resíduos do lixamento e do polimento realizados nas amostras.

É importante ressaltar que a espessura da camada nitretada foi evidenciada também pelo perfil XPS anteriormente na Fig. 5.24, que apresenta o perfil de alcance dos íons na superfície da

amostra tratada. E que a medida obtida pelo AES para o perfil de alcance dos íons é mais exata do que a medida feita por XPS.

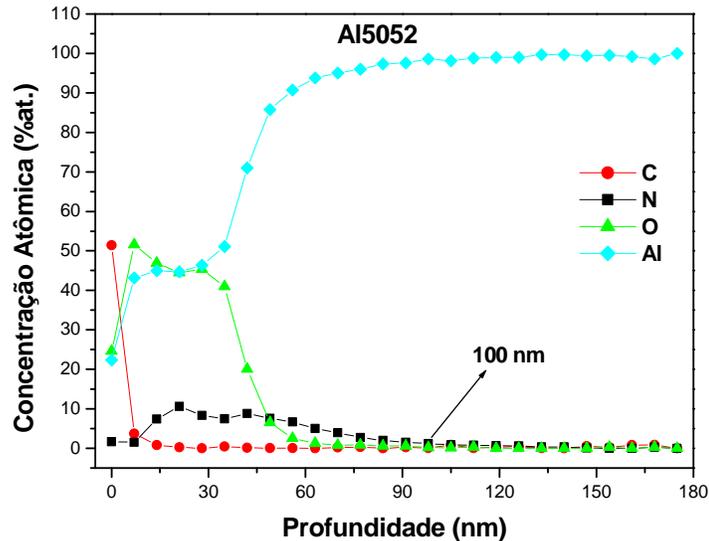


Fig. 5.25: AES do Al5052 tratado em 50 keV

No mesmo sistema de implantação iônica, foi realizada também uma série de seis experimentos de 3IP de nitrogênio com a liga Al5052, empregando íons com energia de 45 keV. Nestes experimentos buscava-se estudar a influência do tempo de tratamento e do *sputtering* com argônio no processo de implantação neste nível de energia. Os experimentos foram divididos em duas partes. Na primeira etapa, os tratamentos foram realizados durante 1; 2,5 e 5 horas sem *sputtering* (tratamentos 16, 17 e 18 da Tab.4.1), e na segunda etapa foram mantidos os mesmos tempos, mas desta vez foi feito *sputtering* das superfícies com Ar antes do 3IP (tratamentos 19, 20 e 21 da Tab.4.1). Para estes tratamentos foram utilizadas amostras de Al5052 de outro lote e por este motivo, a curva de polarização padrão apresentada é diferente das demais utilizadas.

Na primeira parte (tratamentos 16, 17 e 18 da Tab.4.1) temos inicialmente os resultados da resistência à corrosão das ligas antes e depois dos tratamentos 3IP sem *sputtering*. Através das

curvas de polarização apresentadas na Fig. 5.26, foi verificado um maior aumento da resistência à corrosão da liga que foi tratada durante 5 horas. Nesta superfície, depois da implantação houve uma maior redução do valor da densidade da corrente de corrosão, do que nas demais amostras tratadas. Além disto, esta amostra apresentou uma região passiva com uma janela de potenciais de 110 mV, numa faixa que variou de -760 até -650 mV, onde a densidade da corrente de corrosão de  $1,4 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$  permaneceu constante.

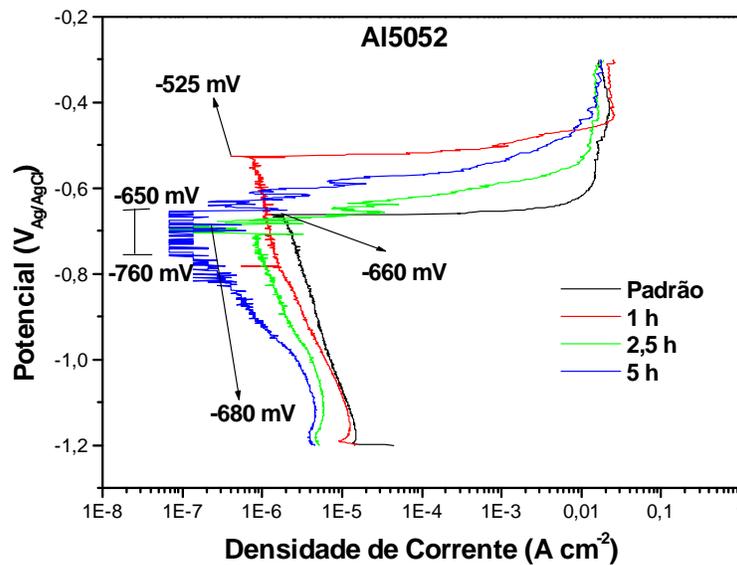


Fig. 5.26: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV s/ *sputtering*.

A amostra tratada durante 1 hora apresentou um potencial de corrosão mais positivo, portanto mais nobre do que os das outras superfícies, diminuindo assim sua tendência de sofrer processos de corrosão. Os valores dos potenciais de corrosão e das densidades de corrente de corrosão encontram-se listados abaixo na Tab. 5.3. Além disto, foi observada também a redução nas densidades das correntes de corrosão catódicas com o aumento do tempo de implantação das superfícies.

Tab. 5.3: Potenciais e densidades da corrente de corrosão do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV s/ *sputtering*.

<i>Amostra</i>	<i>E (mV)</i>	<i>J (A/cm<sup>2</sup>)</i>
Padrão	-660	1,9E-6
3IP_1 h	-525	8,4E-7
3IP_2,5 h	-680	8,7E-7
3IP_5 h	-650	1,4E-7

A morfologia destas superfícies foi analisada através das micrografias de MEV são apresentadas na Fig. 5.27. Estas imagens indicaram que as amostras tratadas depois dos ensaios de polarização anódica tiveram suas superfícies atacadas de maneira menos intensa que antes da implantação.

A aparência das amostras tratadas depois dos ensaios de corrosão, melhorou um pouco, com o aumento do tempo de tratamento ao qual o Al5052 foi submetido. Isto reforça o aumento da resistência à corrosão destas superfícies verificado através das curvas de polarização mostradas anteriormente na Fig.5.26.

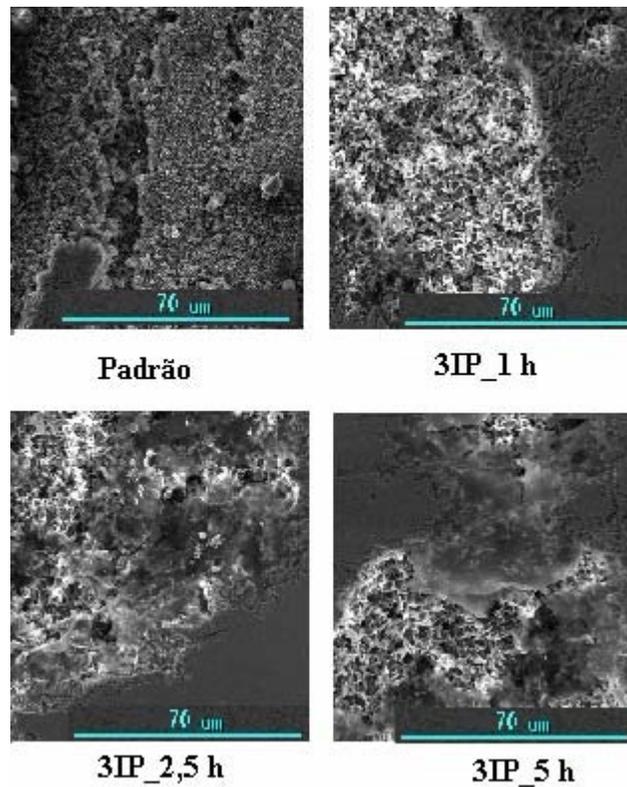


Fig. 5.27: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV *s/ sputtering*, depois da corrosão.

O melhor desempenho da liga após a nitretação pode ter ocorrido por mudanças nas superfícies das ligas depois da implantação iônica de nitrogênio, através da formação de uma camada protetora resistente que não se rompeu completamente durante a realização dos ensaios de corrosão. A nova camada analisada através da difração de raios X, (Fig. 5.28), indicou a formação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e também  $\text{Al}_x\text{N}_y\text{O}$ , que contribuíram para o melhoramento da propriedade anticorrosiva destas superfícies.

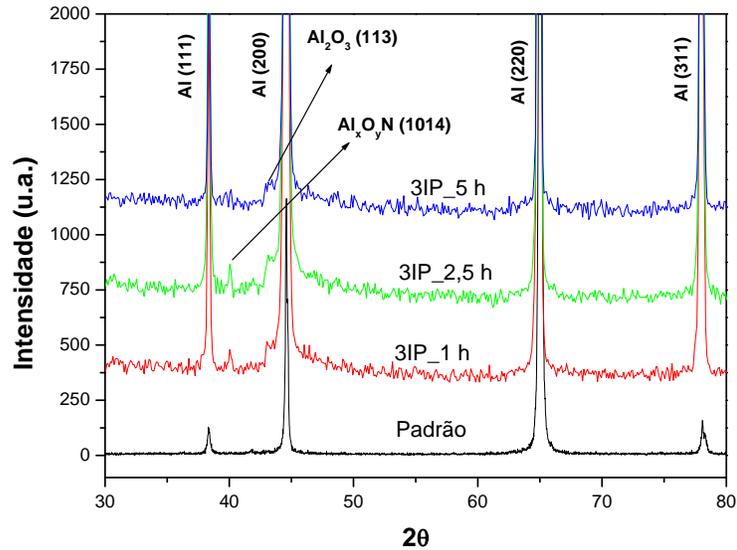


Fig. 5.28: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV s/ *sputtering*.

No AES apresentado na Fig. 5.29 foi observada uma grande quantidade de oxigênio nas superfícies do Al5052, em torno de 60%, depois destes três experimentos. A camada encontrada tem espessura de cerca de 120 nm, que é até onde os íons de oxigênio foram detectados pelo AES. Esta camada na superfície da liga dificultou a penetração dos íons de nitrogênio que ficaram implantados em pequena quantidade nesta região no interior dos substratos. Esta grande concentração de oxigênio implantado pode ser mais uma vez explicada pela presença da camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que já existia nas superfícies da liga antes do tratamento e também pelo oxigênio residual presente na câmara que não foi totalmente removido durante o processo de vácuo.

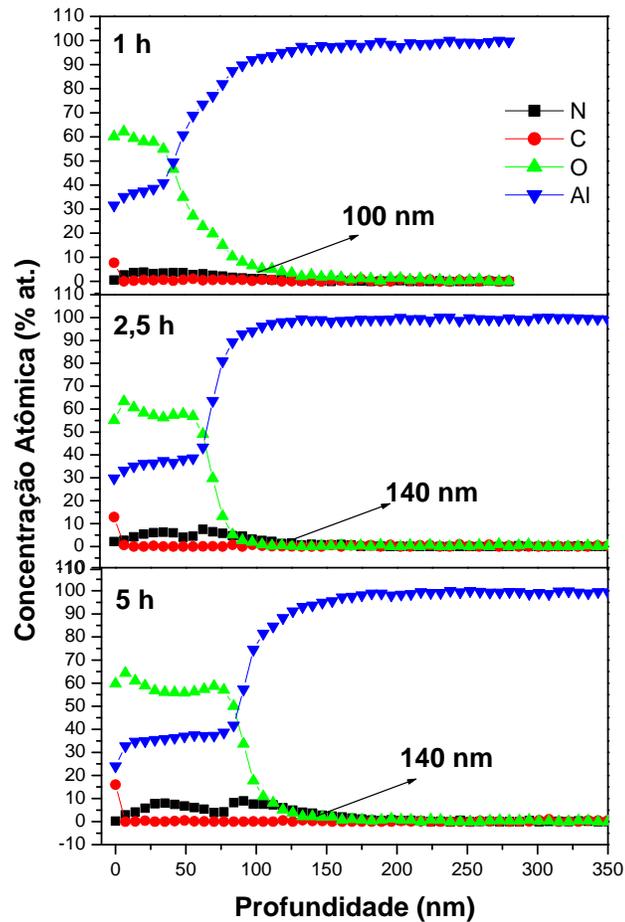


Fig. 5.29: AES do Al<sub>50</sub>Si<sub>52</sub> tratado em 45 keV s/ *sputtering*.

A concentração máxima alcançada pelo nitrogênio ficou entre 5 e 10%, e a profundidade alcançada por ele não excedeu 100 nm para a liga tratada durante uma hora e 140 nm para a liga submetida ao 3IP durante 2,5 e 5 horas. Além disto, mesmo que em pequena quantidade, a concentração de nitrogênio aumentou conforme foi aumentado o tempo de nitretação. Isto pode ser efeito do processo *sputtering* que ocorre concomitantemente com o processo de implantação durante o processamento 3IP.

Para os experimentos realizados também em 45 keV variou-se o tempo de tratamento entre 1; 2,5 e 5 horas, mas desta vez com *sputtering* das superfícies com Ar a 30 keV, durante 15 minutos antes do tratamento 3IP de nitrogênio (tratamentos 19, 20 e 21 da Tab.4.1).

A avaliação da resistência à corrosão das superfícies da liga tratada nestas condições feita através da polarização anódica (Fig. 5.30), mostrou que todas amostras tratadas tenham apresentado aumento da resistência à corrosão, através da redução das densidades de corrente de corrosão como pode ser observado na Tab. 5.4, os tratamentos 3IP realizados sem *sputtering* foram mais eficientes, pois a redução nos valores das densidades das correntes de corrosão da liga foi maior naqueles casos como foi observado anteriormente na Tab. 5.3.

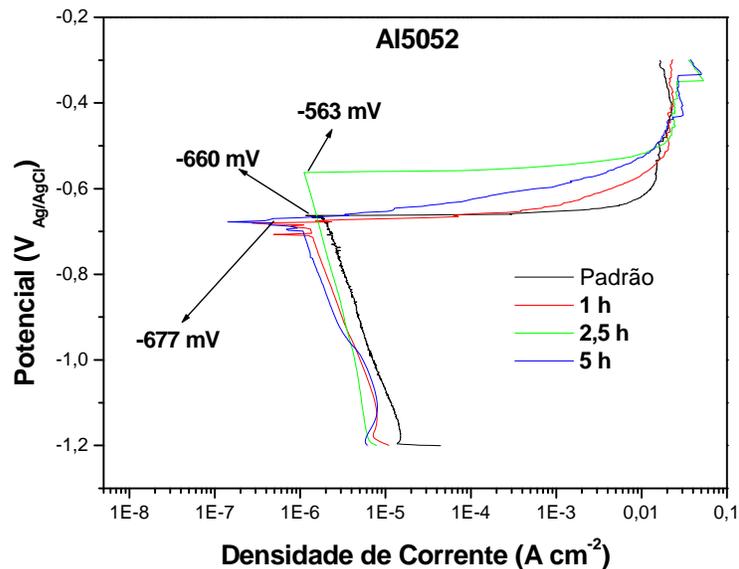


Fig. 5.30: Curvas de Polarização do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV c/ *sputtering*.

Estas superfícies modificadas não apresentaram melhores resultados do que os das amostras implantadas sem *sputtering* com argônio. Estes resultados indicam que a implantação de nitrogênio independe do *sputtering* prévio das superfícies para suas características frente à

corrosão para o 3IPAE. Estes resultados e mais os já apresentados anteriormente para as superfícies implantadas com íons nitrogênio a 5 keV, estão de acordo com aqueles dos estudos realizados por Walter *et al.*[8] que observaram que a limpeza prévia da liga de alumínio Al7075 com *sputtering* com Ar, diminuiu a resistência à corrosão da superfície nitretada em relação à superfície da liga nitretada sem este ataque do substrato por íons Ar.

Tab. 5.4: Potenciais e densidades da corrente de corrosão do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV c/ *sputtering*.

<i>Amostra</i>	<i>E (mV)</i>	<i>J (A/cm<sup>2</sup>)</i>
Padrão	-660	1,9E-6
3IP_1 h	-677	1,3E-6
3IP_2,5 h	-563	1,1E-6
3IP_5 h	-677	8,6E-7

As micrografias MEV (Fig. 5.31) realizadas após os ensaios de corrosão, nas superfícies limpas previamente com plasma de argônio e depois nitretadas a 45 keV. Evidenciaram que todas as superfícies tratadas apresentaram corrosão não tão generalizada como antes da implantação iônica de nitrogênio, implantação esta que deu origem ao oxinitreto de alumínio verificado nas superfícies das ligas através da análise dos difratogramas DRX da Fig. 5.32. Estas micrografias também indicam a pouca influência do tempo de tratamento sobre a resistência à corrosão da liga nitretada, embora esta resistência diminua, conforme já observado para a implantação iônica de nitrogênio empregando energias mais baixas.

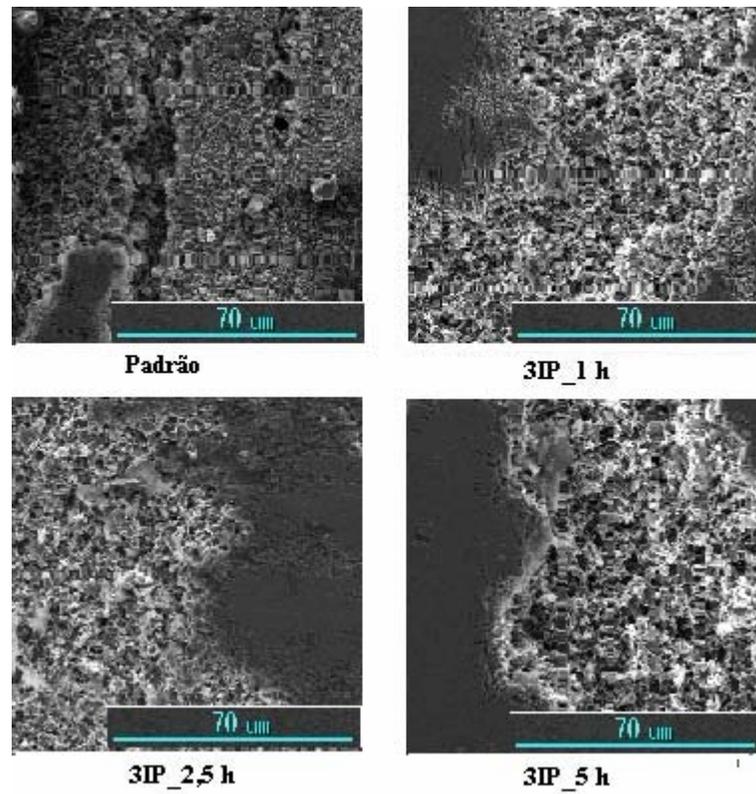


Fig. 5.31: MEV do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV *c/ sputtering*, depois da corrosão.

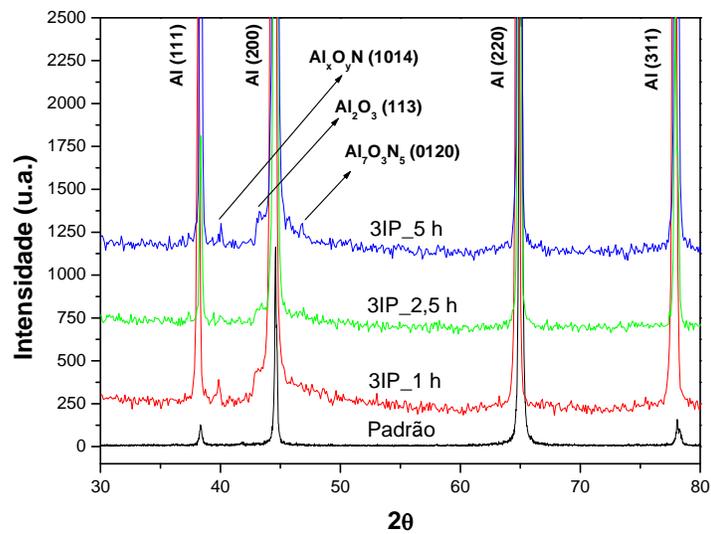


Fig. 5.32: DRX do Al5052 antes e depois do 3IP em 45 keV *c/ sputtering*.

O estudo eletroquímico da liga Al5052 tratada por 3IP de nitrogênio nos três níveis de energia; baixa (2,5-5 keV), moderada (15 e 17,5 keV) e alta (35-50 keV), mostrou que superfícies tratadas em níveis de energia moderada (15 keV) são mais resistentes à corrosão.

Verificou-se que este tratamento promoveu a formação de uma superfície mais resistente efetivamente, por apresentar a maior redução da densidade da corrente de corrosão, que antes do 3IP era da ordem de  $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup> passou para  $10^{-8}$  A cm<sup>-2</sup> quando tratada com íons nitrogênio a 15 keV. Também foi verificada uma larga janela de potenciais na região passiva, sendo que esta faixa de potenciais passou de 1 V sem que fosse rompida a camada protetora da superfície da liga. Além disso, as micrografias MEV revelaram que as superfícies tratadas desta liga de alumínio sofreram um ataque mais superficial, enquanto a liga não tratada apresentou um ataque mais profundo, o que reforça os resultados dos testes eletroquímicos de corrosão. Os resultados obtidos no sistema operando com baixa energia com aquecimento auxiliar, também foram muito promissores por que obtivemos uma redução em um fator de 2 na densidade da corrente de corrosão da liga, tornando esta superfície mais resistente à corrosão.

Na implantação com 15 keV o nitrogênio alcançou uma profundidade em torno de 100 nm e esta camada tratada mesmo sendo de pequena espessura foi capaz de proteger mais a superfície da liga contra a corrosão. Nestes estudos realizados verificou-se também, que é possível se obter camadas espessas implantadas com nitrogênio com cerca de 1 µm de espessura, mesmo utilizando energias moderadas (17,5 keV). Esta camada modificada bastante espessa conferiu à superfície da liga Al5052 melhores propriedades contra a corrosão. É importante salientar também que, neste caso como o tratamento foi realizado em alta temperatura (450 °C) o processo de difusão do nitrogênio para o interior do material foi favorecido promovendo assim, uma camada tratada mais espessa. Em resultados obtidos anteriormente por Richter *et al.* e Möller *et*

al. [2, 64], para liga de alumínio, foram obtidas camadas nitretadas com 15  $\mu\text{m}$  de espessura com concentração de 30% de nitrogênio, muito maiores do que às que obtivemos. Mas nestes trabalhos a tensão aplicada foi de 40 keV e a frequência dos pulsos de alta tensão foi controlada de modo que a temperatura do tratamento fosse de 500 °C. Isto ainda não é possível de ser realizado no sistema 3IPAE, que opera numa frequência de no máximo 100 Hz com pulsos de alta tensão muito curtos (1,5  $\mu\text{s}$ ), o que mantém a temperatura durante o processo de implantação abaixo de 200 °C. Isto pode ser uma das razões das camadas obtidas neste sistema serem pequenas com cerca de 100 nm de espessura.

O XPS indicou claramente a presença de AlN no 3IP em 15 keV, já no 3IP em 50 keV, devido a grande quantidade de oxigênio encontrada naquela superfície, pode ter ocorrido a formação do AlxNyO.

## **5.2 LIGA Al7475 TRATADA NO SISTEMA 3IPAE (ALTA ENERGIA)**

Para a liga Al7475 foram realizados experimentos de implantação iônica utilizando plasma de nitrogênio, gerado através de descarga *glow* de alta voltagem. Inicialmente foram feitos experimentos variando a tensão aplicada entre 35 e 45 kV em tratamentos feitos durante uma hora. Posteriormente foram feitos experimentos também com este mesmo tempo de duração, mas com a tensão fixada em 40 kV, para verificar a influência da pressão e do tempo de implantação nas propriedades desta liga.

A análise da resistência à corrosão da liga Al7475 através das curvas de polarização da Fig. 5.33, referentes aos tratamentos 23, 24 e 29 da Tab.4.1, indica que o efeito do aumento da tensão aplicada é uma menor tendência ao processo de corrosão.

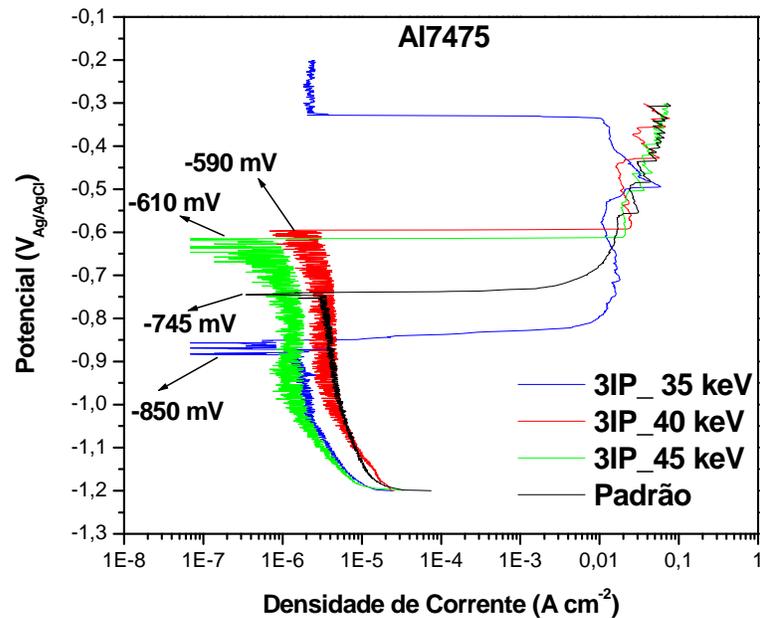


Fig. 5.33: Curvas de Polarização do Al7475 antes e depois do 3IP variando a energia.

A densidade da corrente de corrosão das superfícies tratadas desta liga foi cerca de dez vezes menor, depois dos tratamentos realizados em 35 e 45 keV. Antes do tratamento, esta densidade de corrente de corrosão era da ordem de  $10^{-5}$  A cm<sup>-2</sup> e depois do 3IP passou para  $10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup>. Destes experimentos, o melhor resultado foi obtido quando utilizou-se energia mais baixa, de 35 keV. Pois assim como no 3IP em 35 keV realizado na liga Al5052 foi observada a passivação da liga em uma faixa de potenciais entre -327 e -200 mV, onde a densidade de corrosão de  $2,3 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup> permaneceu constante, protegendo a superfície do material do processo corrosivo. Esta camada passiva formada sobre a liga na interface entre este substrato e a solução eletrolítica, se deve aos produtos de corrosão que estão aderidos nesta superfície, que permanece inativa até que estes compostos se solubilizem no meio reacional e o material volte a ser corroído.

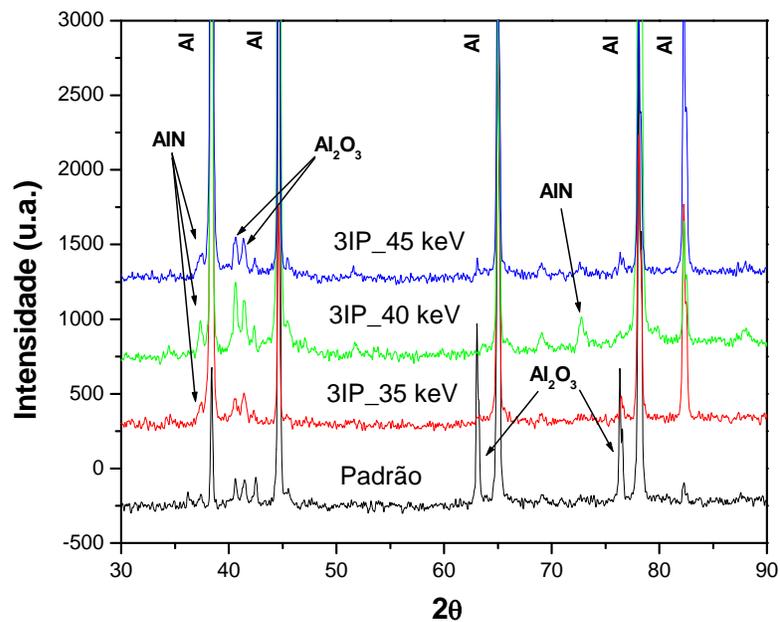


Fig. 5.34: DRX do Al7475 antes e depois do 3IPAE variando a energia.

Esta melhora no desempenho da liga quanto à corrosão pode ser atribuída à formação de nitrato de alumínio durante a implantação iônica de nitrogênio, que pode ser observado nos difratogramas de raios X (Fig. 5.34). Nos perfis de alcance dos íons (Fig. 5.35) foi possível identificar o nitrogênio nas superfícies da liga Al7475 após todos estes tratamentos 3IP. Os íons nitrogênio foram implantados superficialmente até cerca de 70 nm de profundidade e mesmo que em concentrações relativamente pequenas (~10%) as superfícies tratadas da liga ficaram mais protegidas do processo corrosivo.

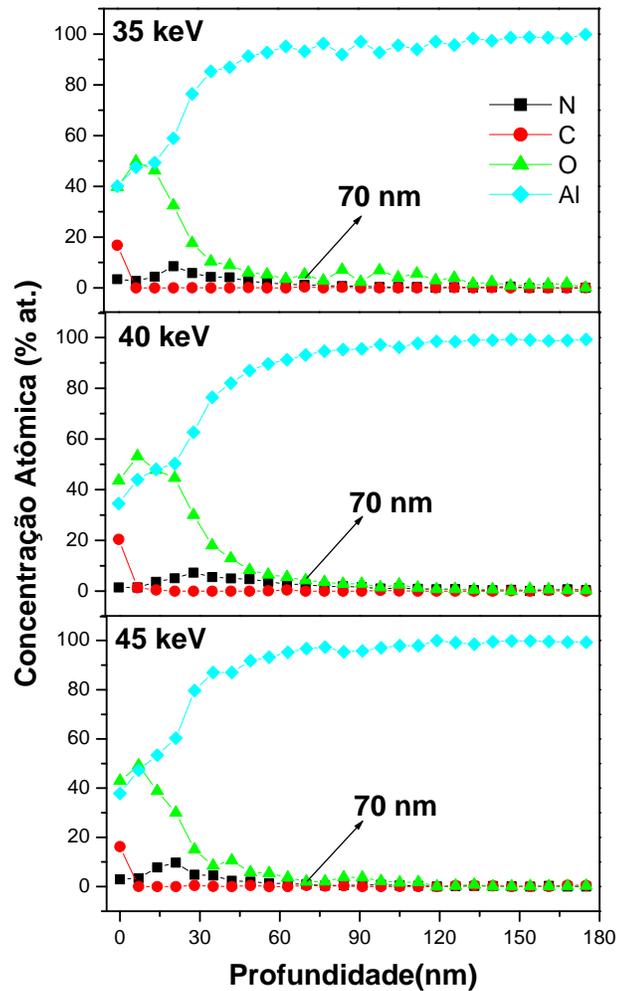


Fig. 5.35: AES do Al7475 tratado em 35, 40 e 45 keV.

Para as amostras tratadas no sistema de alta energia com 35 e 40 keV, foram realizados ensaios de nanoindentação, de onde foram obtidos os perfis da dureza, até aproximadamente 3200 nm de profundidade, como apresentado na Fig. 5.36. Nesta análise, verificou-se que o valor da dureza próxima à superfície do Al7475 depois do 3IP aumentou juntamente com a energia dos íons nitrogênio implantados. Antes dos tratamentos 3IPAE em 35 e 40 keV a dureza da liga era de 1,6 GPa, depois deles a dureza passou para 1,9 e 2,1 GPa respectivamente. Apesar destes

aumentos serem relativamente pequenos, estes resultados podem ser considerados muito bons. Desvios maiores das medidas verificados pelas barras de erros da nanoindentação junto à superfície, podem ser atribuídos à maior rugosidade das superfícies amostras depois dos tratamentos 3IP.

Os efeitos da implantação na dureza do material vão além da profundidade alcançada pelos íons nitrogênio, verificada anteriormente nos perfis de AES (Fig. 5.35). Isto ocorre porque a estrutura da rede cristalina sofre um rearranjo para que os novos átomos recebidos durante o processo de implantação sejam acomodados. Estes efeitos podem gerar defeitos na rede, tais como vazios e discordâncias que conferem à superfície melhores propriedades mecânicas depois dos tratamentos.

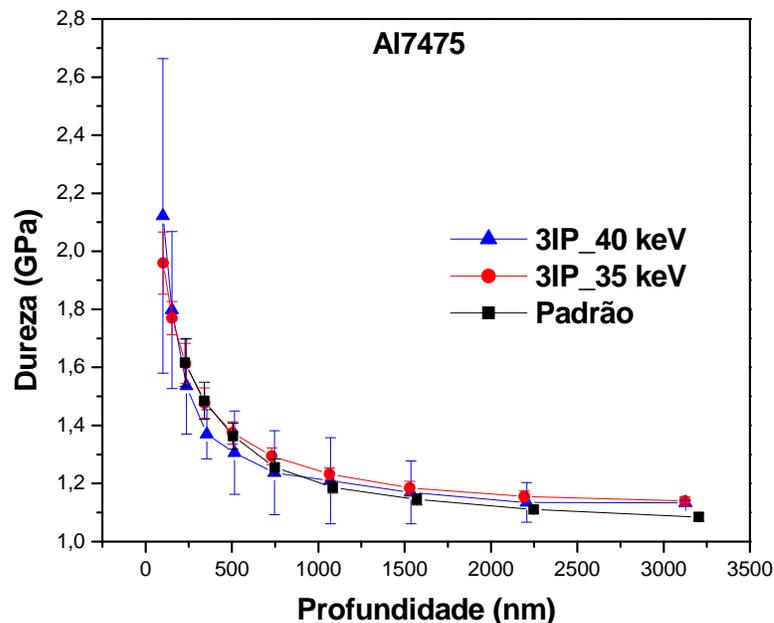


Fig. 5.36: Nanoindentação do Al7475 antes e depois do 3IP em 35 e 40 keV.

A seguir, foram feitos experimentos fixando a tensão em 40 kV e variando o tempo em 0,5; 1 e 2,5 horas (tratamentos 26, 27 e 28 da Tab.4.1). Observou-se que a liga se tornou mais resistente à corrosão quando tratada em tempo maior (2,5 h), apresentando uma menor densidade de corrente de corrosão, cerca de dez vezes menor depois do tratamento e também um potencial de corrosão mais positivo (-660 mV) que a liga não tratada (-745 mV) como pode ser observado na Fig. 5.37. Este comportamento do material tratado pode ser atribuído ao nitreto de alumínio identificado através da difração de raios X (Fig. 5.38).

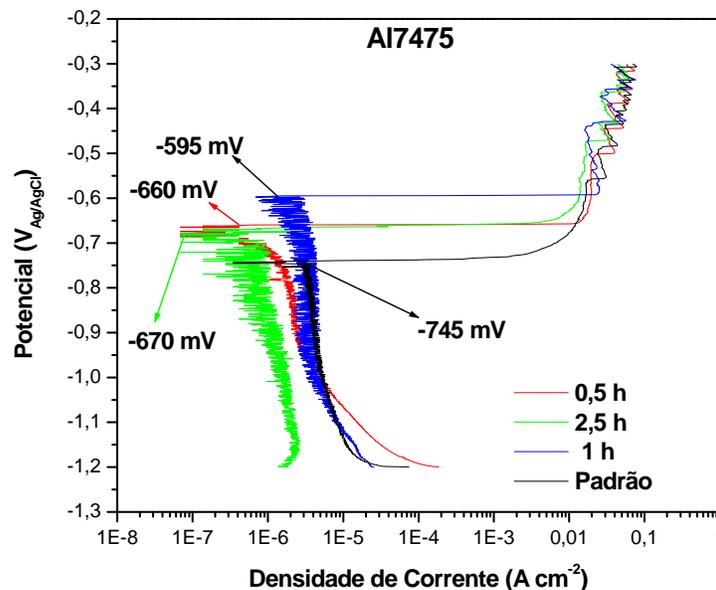


Fig. 5.37: Curvas de Polarização do Al7475 tratado em 40 keV, variando o tempo

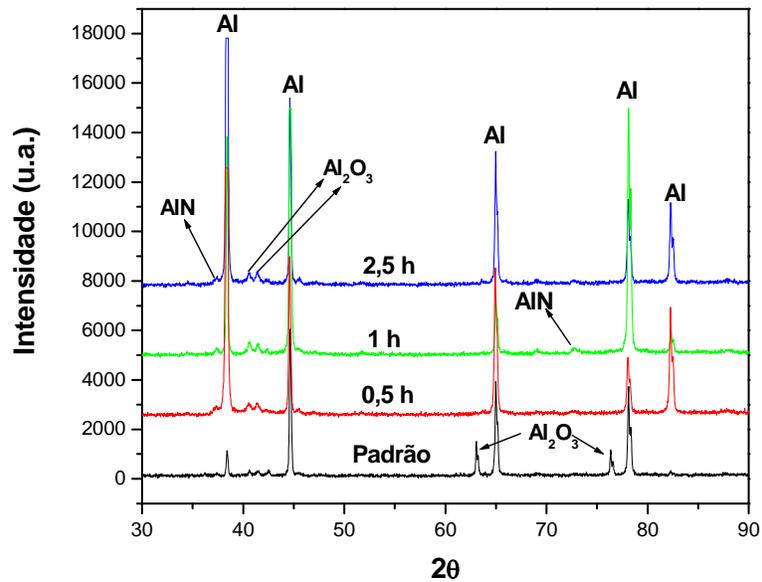


Fig. 5.38: DRX do Al7475 tratado em 40 keV variando o tempo

Para o estudo da influência da pressão de trabalho utilizada durante os experimentos, a tensão foi fixada em 40 keV e variou-se a pressão (tratamentos 24, 25 e 27 da Tab.4.1). Com estes experimentos pode-se concluir que a pressão do gás pouco interfere no processo de implantação, já que as densidades de corrente de corrosão convergiram para valores muito próximos e o potencial de corrosão para todos os casos aumentou para o mesmo valor, -719 mV, como apresentado nas curvas de polarização da Fig. 5.39. Além disso, a análise dos difratogramas obtidos destas amostras (Fig. 5.40) mostrou que o aumento da pressão de trabalho ocasionou a redução na intensidade dos picos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e AlN, até o desaparecimento destes picos na amostra implantada com a maior pressão.

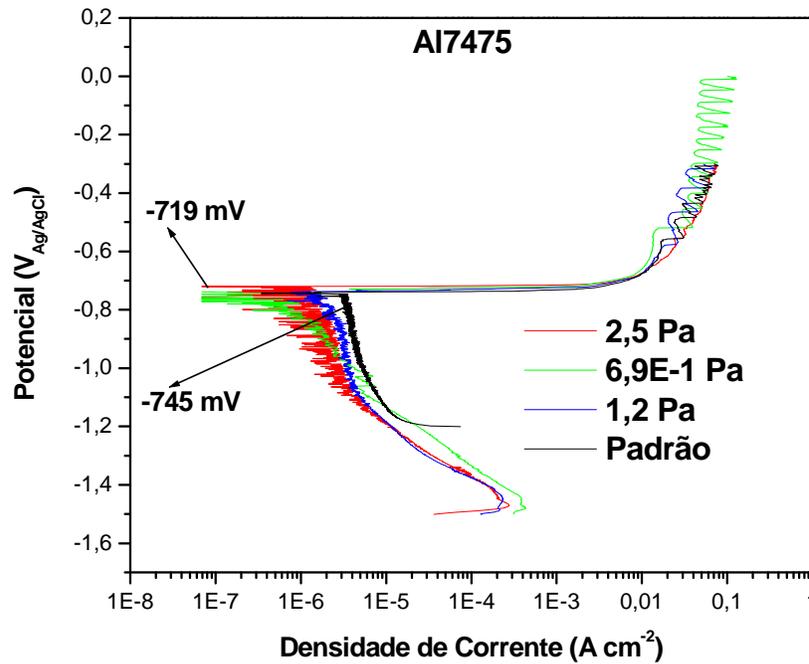


Fig. 5.39: Curvas de Polarização do Al7475 tratado em 40 keV variando a pressão.

Para estas amostras também foram feitos ensaios de nanoindentação que mostraram um comportamento semelhante ao da liga Al7475 tratada com variação de energia entre 35 e 45 keV, ou seja, estes tratamentos também aumentaram a dureza destas superfícies como pode ser observado na Fig. 5.41. E igualmente podem ser considerados resultados muito bons.

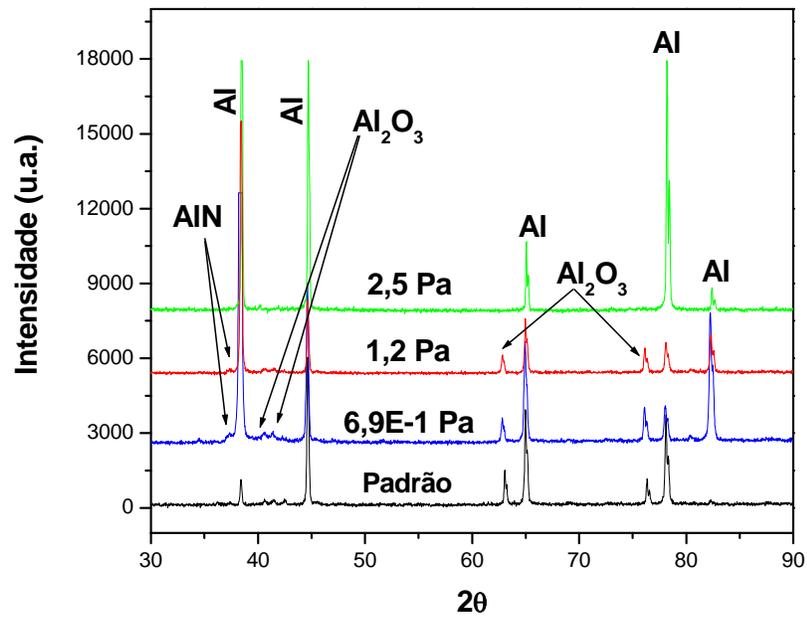


Fig. 5.40: DRX do Al7475 tratado em 40 keV variando a pressão

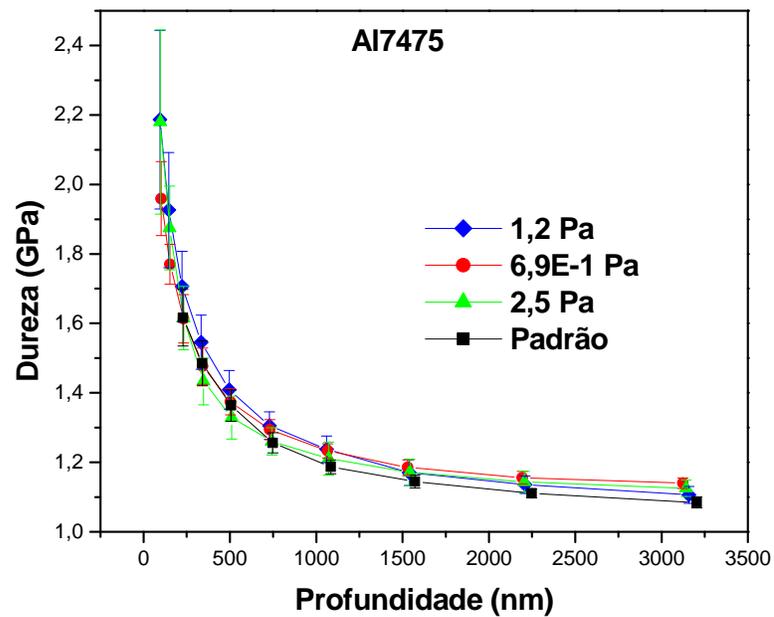


Fig. 5.41: Nanoindentação do Al7475 antes e depois do 3IP em 40 keV, variando a pressão

Dentre os tratamentos realizados na liga Al7475, aquele onde foram utilizados íons nitrogênio com 45 keV durante uma hora, foi o que apresentou melhor resultado, devido ao fato de ter sido verificada uma menor densidade de corrente de corrosão da superfície tratada, aliada a um potencial de corrosão mais positivo, portanto mais nobre, promovendo maior resistência à corrosão da liga após o 3IP. Foi possível verificar também que o processo de implantação iônica não é afetado significativamente pela pressão, já que o melhoramento da superfície da liga implantada em relação à corrosão ocorreu de modo semelhante quando este parâmetro do tratamento sofreu variação.

A implantação iônica de nitrogênio nesta liga, realizada em 0,5 h alcançou praticamente o mesmo resultado do tratamento feito em um intervalo de tempo de 2,5 h. Porque, como durante o processamento 3IP ocorrem implantação e *sputtering* simultaneamente na superfície do material, pode ter acontecido um favorecimento do *sputtering* devido à alta energia utilizada no processo. Por este motivo, o aumento do tempo de tratamento não implicou necessariamente no aumento da resistência à corrosão da liga Al7475.

Quanto à dureza da liga verificou-se que com o aumento da energia empregada no sistema 3IPAE, ocorreu o endurecimento das superfícies do material. Como ainda existem dúvidas se toda energia empregada durante o 3IPAE está sendo usada para acelerar os íons ou somente parte dela. Isto porque parte do pulso de alta tensão está sendo usado para gerar o plasma. Talvez somente uma parte do pulso com energia menor, aproximadamente 70%, esteja sendo usada para acelerar os íons do plasma. Com isto espessura esperada das camadas tratadas de 100 nm, seria na realidade de 70 nm como visto nos resultados de AES do Al7475. Estas camadas mesmo delgadas conferiram melhores propriedades à esta liga permitindo sua utilização em um maior número de aplicações.

### 5.3 LIGA Al2024 TRATADA NO SISTEMA 3IP-LAP (ENERGIA MODERADA)

A liga Al2024 foi tratada no sistema empregando energia moderada, onde foram feitos dois experimentos com íon nitrogênio a 12 e 15 keV, ambos com limpeza com *sputtering* de argônio. Os tempos de tratamento foram de 1 e 2,5 horas, respectivamente (tratamentos 9 e 10 da Tab.4.1).

As curvas de polarização da Fig. 5.42, mostraram que depois da implantação as superfícies da Al2024 apresentaram densidade de corrente de corrosão dez vezes menor que a liga não implantada. Antes do 3IP de nitrogênio, a densidade de corrente de corrosão era da ordem de  $10^{-5}$  A  $\text{cm}^{-2}$  e depois dele passou para  $10^{-6}$  A  $\text{cm}^{-2}$ .

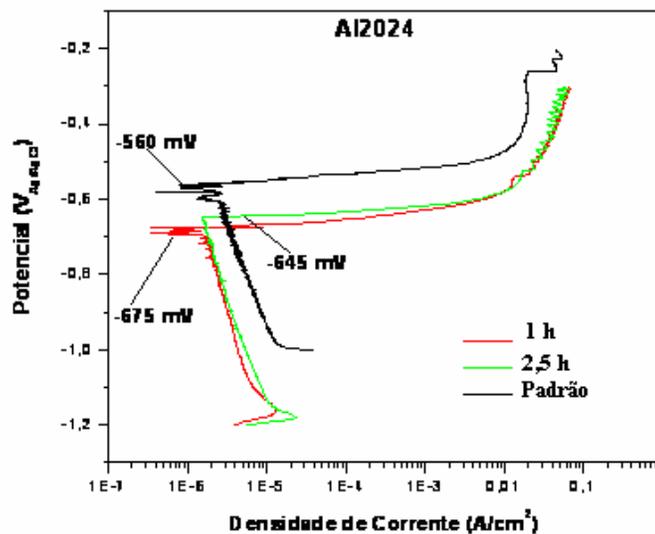


Fig. 5.42: Curvas de Polarização do Al2024 tratado com energia moderada.

Depois do tratamento 3IP os potenciais de corrosão se deslocaram na direção dos potenciais mais negativos, aumentando a tendência destas superfícies ao processo corrosivo em

relação à esta liga não implantada. Antes do 3IP o potencial de corrosão da liga era -560 mV e depois da implantação este valor passou para -645 mV e -675 mV para o 3IP em 12 e 15 keV, respectivamente.

Mas a resistência à corrosão desta liga aumentou já que suas superfícies nitretadas apresentaram menores densidades de corrente de corrosão. Mais uma vez observou-se pela difração de raios X (Fig. 5.43), a formação de oxinitreto de alumínio, cuja formação foi atribuída a maior resistência à corrosão das superfícies nitretadas.

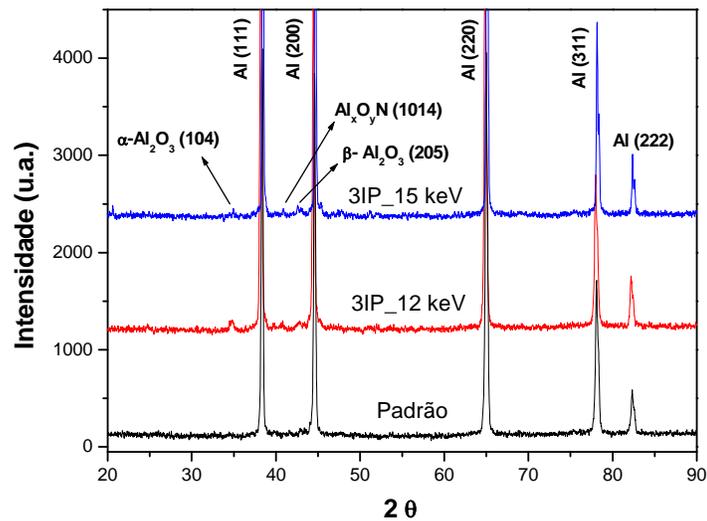


Fig. 5.43: DRX do Al2024 tratado com energia moderada.

Os ensaios de microindentação que foram realizados utilizando uma carga aplicada de 50 gf para as amostras tratadas com energia moderada (12 e 15kV), evidenciaram que ocorreu queda no valor da dureza da liga em relação à amostra não tratada, como pode ser observado na Tab. 5.5.

Tab. 5.5: Microindentação do Al2024 tratado com energia moderada

<i>Amostra</i>	<i>Dureza (HV)</i>
Padrão	153,5
3IP_12 keV / 1 h	83,4
3IP_15 keV / 2,5 h	110,1

Isto pode ter ocorrido devido à prováveis erros na leitura das temperaturas dos tratamentos. As temperaturas medidas foram de 310 °C no 3IP em 12 keV e 360 °C na implantação iônica de nitrogênio a 15 keV. Se estes valores na prática tiverem realmente ultrapassado a temperatura de recozimento da liga Al2024, que é de 413°C, pode ter ocorrido perda nas propriedades de dureza deste material devido às transformações de fases ocorridas no mesmo durante os tratamentos de implantação iônica.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

A técnica de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio nos três níveis de energia empregados, desde as mais baixas de 2,5 à 5 keV, passando pelos tratamentos de 15 e 17,5 keV até altas energias entre 35-50 keV, aplicada às liga de alumínio Al5052, Al7475 e Al2024, mostrou-se um processo eficiente na proteção das superfícies destes materiais contra a corrosão. O melhoramento da resistência à corrosão destas ligas implantadas, foi devido à formação de óxido de alumínio, oxinitreto de alumínio e também nitreto de alumínio, confirmados nas superfícies das ligas através das análises de XPS, AES e DRX.

O melhor resultado de resistência à corrosão para a liga Al5052 obtido foi na implantação com 15 keV, no qual o nitrogênio alcançou uma profundidade em torno de 100 nm e esta camada tratada mesmo sendo de pequena espessura foi capaz de proteger mais a superfície da liga contra a corrosão. A camada implantada mais espessa (1  $\mu\text{m}$ ) foi conseguida no tratamento do Al5052 utilizando energias moderadas com 17,5 keV em alta temperatura (450 °C). As análises de AES e XPS mostraram que mesmo utilizando energia mais alta, a camada implantada com nitrogênio não ultrapassou 100 nm. O que permite concluir que quanto maior a temperatura durante o tratamento, maior a espessura da camada tratada.

Quanto à dureza das ligas pode-se concluir que se a temperatura durante o processo de implantação iônica for mantida em torno de 200 °C esta propriedade pode ser aumentada ou mantida como foi verificado nos resultados de nanoindentação para as ligas Al7475 e Al5052. Por outro lado quando as implantações foram feitas acima de 300 °C ocorreram reduções significativas nos valores de dureza das ligas Al5052 e Al2024.

## **CAPÍTULO 7: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Nas próximas etapas de pesquisa em ligas de alumínio aeronáutico, devemos aprofundar nossos estudos em Al2024, Al7475 e Al7075. Em implantação iônica de nitrogênio, nitrogênio e hidrogênio, oxigênio. Principalmente para a última liga citada que apresenta uma alta dureza em torno de 200 HK. Este tipo de superfície responderia adequadamente a medidas de resistência ao desgaste e do coeficiente de fricção em nosso tribômetro, que apresentou resultados muito pobres nos testes em algumas das amostras tratadas.

Os próximos experimentos deveram ser feitos de forma mais sistemática, de modo que seja possível uma análise mais completa das superfícies empregando as técnicas aqui utilizadas, além de outras tais como ensaios de tribologia e de impedância eletroquímica.

Nos estudos da resistência à corrosão deverão ser realizadas análises de impedância eletroquímica para promover um estudo mais detalhado do processo de corrosão nas ligas tratadas por 3IP.

Para a formação de camadas implantadas maiores e com uma maior quantidade de nitrogênio, que poderiam promover o endurecimento da liga tratada no sistema 3IPAE, alternativas possíveis são a implantação iônica com tensões maiores e também o aprimoramento do pulsador de alta tensão, para permitir que o processo possa ocorrer utilizando-se pulsos mais longos aplicados em frequências maiores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RODRÍGUEZ, R. J.; SANZ, A.; MEDRANO, A.; GARCIA-LORENTE, J. A. Tribological properties of ion implanted aluminum alloys. *Vacuum*, 52 (1999) 187-192.
2. RICHTER, E.; GÜNZEL, R.; PARASCANDOLA, S.; TELBIZOVA, T.; KRUSE, O.; MÖLLER, W. Nitriding of stainless steel and aluminium alloys by plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology* 128-129 (2000) 21-27.
3. FORESTER, C. E.; SILVA, S. L. R.; FITZ, T.; DEKORSY, T.; PROKERT, F.; KREIBIG, U.; RICHTER, E.; MÖLLER, W.; LEPIENSKI, C. M.; de M. SIQUEIRA, C. J. Carbon ion implantation into aluminium: Mechanical and tribological properties. *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5210-5219.
4. SCHOSER, S.; BRÄUCHLE, G.; FORGET, J.; KOHLHOF, K.; WEBER, T.; VOIGT, J. RAUSCHENBACH, B. XPS investigation of AlN formation in aluminum alloys using plasma source ion implantation. *Surface & Coatings Technology* 103-104 (1998) 222-226.
5. MANOVA, D.; MÄNDL, S.; RAUSCHENBACH, B. Evolution of surface morphology during ion nitriding of aluminium. *Surface & Coatings Technology* 180-181 (2004) 118-121.
6. YOUSSEF, A. A.; BUDZYNSKI, P.; FILIKS, J.; SUROWIEC, Z. Improvement of tribological properties of aluminum by nitrogen implantation. *Vacuum*, 78 (2005) 599-603.
7. SCANCOSKI, J. C.; FORESTER, C. E.; SERBENA, F. C.; FITZ, T.; KREIBIG, U.; RICHTER, E.; MÖLLER, W.; LEPIENSKI, C. M.; JR. SOARES, P. C.; SIQUEIRA, M. Mechanical and tribological properties of carbon and nitrogen consecutive ion implantation into aluminium. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1488-1494.
8. PELLETIER, J.; ANDERS, A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology, and applications. *IEEE Transactions on Plasma Science, Special Issue on Ion Sources*, vol. 33, nº6, 2005.
9. WALTER, K. Nitrogen plasma source ion implantation of aluminum. *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 12, nº 2, 1994.
10. ZHAN, Z.; MA, X.; FENG, L.; SUN, Y.; XIA, L. Tribological behavior of aluminum alloys surface layer implanted with nitrogen ions by plasma immersion ion implantation. *Wear*, 220 (1998) 161-167.

11. TIAN, X. B.; ZENG, Z. M.; ZHANG, T.; TANG, B. Y.; CHU, P. K. Medium-temperature plasma immersion-ion implantation of austenitic stainless steel. *Thin Solid Films*, 366 (2000) 150-154.
12. WALTER, K. C.; DODD, R. A.; CONRAD, J. R. Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 106 (1995) 522-526.
13. REIER, T.; SIMON, S.; SCHULTZE, J. W. Corrosion and XPS investigations of nitrogen implanted aluminium. *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 149-158.
14. KANNO, I.; NOMOTO, K.; NISHIIURA, T. OKADA, T.; KATAGIRI, K.; MORI, H.; IWAMOTO, K. Tribological properties of aluminum modified with nitrogen ion implantation and plasma treatment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 59/60 (1991) 920-924.
15. SHIN, Y. K.; KIM, Y. K.; LEE, K. H.; HAN, S. The proprieties of AlN prepared by plasma nitriding and plasma source ion implantation techniques. *Surface & Coatings Technology* 131 (2000) 345-349.
16. LITIMEIN, F.; BOUHAFS, B.; DRIDI, Z.; RUTERANA, P.. The electronic structure of wurtzite and zinblendes AlN: an *ab initio* comparative study. *New J. Phys.* 4 (2002) 64.1-64.4.
17. DIMITROVA, V.; MANOVA, D.; PASKOVA, T.; UZUNOV, TZ.; IVANOV, N.; DECHEV, D. Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Vacuum*, 5 (1998) 161-164.
18. VACANDIO, F.; MASSIANI, Y.; GERGAUD, P.; THOMAS, O. Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates *Thin Solid Films*, 359 (2000) 221-227.
19. VACANDIO, F.; MASSIANI, Y.; EYRAUD, M.; ROSSI, S.; FEDRIZZI, L. Influence of various nickel under-layers on the corrosion behaviour of AlN films deposited by reactive sputtering. *Surface & Coatings Technology* 137 (2001) 284-292.
20. TELBIZOVA, T.; CHEVOLLEAU, T.; MÖLLER, W. Nitrogen incorporation and loss during nitriding of Al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 184 (2001) 347-353.
21. TIAN, X.; FU, R. Y. Y.; CHU, P. K. Effects of bias voltage on the corrosion resistance of titanium nitride thin films fabricated by dynamic plasma immersion ion implantation-deposition. *J. Vac. Sci. Technol., A*, vol. 20, n° 1, 2002.
22. KOSTOV, K. G.; UEDA, M.; TAN, I. H.; LEITE, N. F.; BELOTO, A. F.; GOMES, G. F. Structural effect of nitrogen plasma-based ion implantation on ultra-high molecular weight polyethylene. *Surface & Coatings Technology* 186 (2004) 287-290.

23. YAMANISHI, T.; HARA, Y.; MORITA, R., AZUMA, K.; FUJIWARA, E.; YATSUZUKA, M. Profile of implanted nitrogen ions in Al alloy for mold materials. *Surface & Coatings Technology* 136 (2001) 223-225.
24. UEDA, M.; REUTHER, H.; LEPIENSKI, C. M. Comparison of nitrogen ion beam and plasma immersions implantation in Al5052 alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 240 (2005) 199-203.
25. ALCOA ALUMINUM. *Alcoa Aluminum Handbook*, 1962.
26. DIAS, F. G. Melhoria das propriedades da superfície de materiais através da técnica de implantação iônica por imersão em plasma. Trabalho de Graduação - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.
27. <http://www.infomet.com.br>
28. ROSATO Jr., A. Estrutura integral por soldagem por atrito "Friction Stir Welding-FSW" Requisitos básicos para o projeto estrutural. Dissertação de Mestrado - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.
29. CHEN, F. F. Introduction to Plasma Physics, ed. Plenum Press, USA, 1974.
30. BITTENCOURT, J. A. Fundamentals of Plasma Physics, ed.: J. A. Bittencourt and co-ed. FAPESP, sec. ed., Brazil, 1996.
31. DRESVIN, S. V., DONSKOI, A. V., GOLDFARB, V. M. and KLUBNIKIN, V. S. Physics and Technology of Low-Temperature Plasmas. Atomizdat, Moscow, 1972 and ISU press, USA, 1977.
32. CONRAD, J. R.; DODD, R. A.; WORZALA, F. J.; QIU, X. Plasma source ion implantation: a new cost-effective, non-line-of-sight technique for ion implantation of materials. *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 927-937.
33. REEBER, R. R.; SRIDHARAN, K. Plasma source ion implantation. *Adv. Mater. Proces.*, 12 (1994) 21-23.
34. COLLINS, G.; REJ, D. J. Plasma processing of advanced materials. *MRS Bulletin* (Aug. 1996) 26-31.
35. MANTESE, J. V.; BROWN, I. G.; CHEUNG, N. W.; COLLINS, G. A. Plasma immersion ion implantation. *MRS Bulletin* (Aug. 1996) 52-56.
36. RIE, K. T.; MENTHE, E.; MATTEWS, A.; LEGG, K. and CHIN, J. Plasma surface engineering of metals. *MRS Bulletin* (Aug. 1996) 46-51.
37. REJ, D. J. Plasma immersion ion implantation (PIII). Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing Ltd., 1996.

38. NONO, M. C. A.; CORAT, E. J.; UEDA, M.; STELLATI, C.; BARROSO, J. J.; CONRAD, J. R.; SHAMIN, M.; FETHERSTON, P.; SRIDHARAN, K. Surface modification on 304 SS by plasma immersion ion implantation to improve the CVD diamond films adherence. *Surface & Coatings Technology* 1-3 (1999) 295-298.
39. SEKLER, J. *et al.* The scratch test: different critical load determination techniques. *Surface & Coatings Technology* 1-3(1999) 519-530.
40. SINGER, I. L. *et al.* Polishing wear behavior and surface hardness of ion-beam-modified Ti-6Al-4V. *IBID*, 531-540.
41. NONO, M. C. A.; UEDA, M.; STELLATI, C.; BARROSO, J. J. Implantação iônica em materiais por imersão em plasma. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 11-14 de dezembro de 1995, Águas de São Pedro-SP, 671-674.
42. STELLATI, C.; UEDA, M.; NONO, M. C. A.; BARROSO, J. J.; ALEXANDER, A. Extraction and acceleration of N<sup>+</sup> beam for ion implantation in metallic samples. Simpósio Nipo-Brasileiro de Ciência e Tecnologia: Novos Materiais e Tecnologia de Feixes, 14-16 de agosto de 1995, Campos de Jordão-SP, 241-248.
43. ANDERS, A. Handbook of Ion Implantation and Deposition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2000.
44. UEDA, M.; STELLATI, C.; BARROSO, J. J.; NONO, M. C.; ALEXANDER, A. Nitrogen plasma immersion ion implantation of metals with a 2.5 GHz microwave source. *XXVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum-Barkeley* – 1996.
45. TIAN, X. e CHU, P. K. Investigation of low-pressure elevated-temperature plasma immersion ion implantation of AISI 304 stainless steel. *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, nº 3, 2001.
46. MÄNDL, S.; GÜNZEL, R.; RICHTER, E.; MÖLLER, W. Nitriding of austenitic stainless steel using plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology* 100-101(1998) 372-376.
47. CHAPMAN, B. Glow Discharge Processes. Sputtering and plasma etching. John Wiley & Sons, NY, USA, 1980.
48. COLLINS, G. A; HUTCHINGS, R.; SHORT, K. T; TENDYS, J. Ion-assisted surface modification by plasma immersion ion implantation. *Surface & Coatings Technology* 103- 104 (1998) 212-217.
49. UEDA, M.; TAN, I. H.; DALLAQUA, R. S.; ROSSI, J. O.; BARROSO, J. J.; TABACNIKS, M. H. Aluminum plasma immersion implantation in polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 206 (2003) 760-766.

50. TAN, I. H.; UEDA, M.; DALLAQUA, R. S.; ROSSI, J. O.; BELOTO, A. F.; TABACNIKS, M. H.; DEMARQUETTE, N. R.; INOUE, Y. Treatments of polymers by plasma immersion ion implantation for space applications. *Surface & Coatings Technology* 186 (2004) 234-238.
51. FIGUEROA, U.; SALAS, O.; OSEGUERA, J. Deposition of AlN on Al substrates by magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1768-1776.
52. GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: A. Neves, 3ª ed., 1996.
53. RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle. Hemmus. São Paulo, 1995.
54. GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: A. Neves, 1982.
55. FONTANA, M. G. Corrosion engineering - McGraw-Hill, 3ª ed., 1987.
56. PLETCHER, D. e WALSH, F. C. Industrial electrochemistry, Blackie Academic & Professional, 2ª ed., 1990.
57. MALISKA, A. M. Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise. Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI-UFSC.
58. SIERVO, A. Estudo de níveis de caroço dos metais de 5º período por espectroscopia de elétrons (XPS e Auger). Dissertação de Mestrado – Instituto de Física Cleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.
59. LEPIENSKI, C. M.; ODO, G. Y.; KUROMOTO, N. K. Introdução às medidas modernas de técnicas de medida de propriedades mecânicas de superfícies. *Apostila do curso proferido no 13º CBECIMAT – VI CEMEL*, Curitiba, 1998.
60. ROSSI, J. O.; BARROSO, J. J.; UEDA, M.; SILVA, G.; REUTHER, H. A 4-kV/2-A/5-kHz compact modulator for nitrogen plasma ion implantation. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, nº 5, 2006.
61. ROSSI, J. O.; BARROSO, J. J.; UEDA, M. Design of a 150-kV 300-A 100-Hz Blumlein coaxial pulser for long-pulse operation. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 30, nº 5, 2002.
62. CHAKRABORTY, J.; MUKHERJEE, S.; RAOLE, P. M.; JOHN, P. I. Feasibility study of aluminium nitride formation by nitrogen plasma source ion implantation on aluminium. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 (2001) 910-913.
63. MANOVA, D.; DIMIROVA, V.; KARPUSOV, D.; YANKOV, R. Reactively DC magnetron sputtering thin AlN films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and polarized infrared reflection. *Vacuum* 52 (1999) 301-305.

64. WOLFHARD MÖLLER, STEFANO PARASCANDOLA, OLAF KRUSE, REINHARD GÜNZEL, EDGAR RICHTER. Plasma-immersion ion implantation for diffusive treatment. *Surface & Coatings Technology* 116-119 (1999) 1-10.

### **Publicações em revistas nacionais e internacionais**

1. José O. Rossi, M. Ueda, Joaquim J. Barroso, Graziela da Silva e H. Reuther, “A 4 kV/2 A/5 kHz Compact Modulator for Nitrogen Plasma Ion Implantation”. *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, nº 5, 2006.
2. Graziela da Silva, Mário Ueda, Carina Barros Mello “Influência da Implantação Iônica por Plasma de Nitrogênio nas Propriedades Superficiais do Aço Inoxidável 304”, *Revista Brasileira de Vácuo, RBV*, 2006 (submetido).
3. Graziela da Silva, Mário Ueda, José Osvaldo Rossi, Leide Lili G. da Silva and Maria Margareth da Silva, “Corrosion Resistance and Hardness of Al5052 Alloy Treated by Plasma Immersion Ion Implantation”, *Materials Research*, 2006 (submetido).

### **Apresentações em conferências nacionais e internacionais**

1. Graziela da Silva, Mário Ueda e Leide Lili Gonçalves da Silva, “Aumento da Resistência à Corrosão em Liga Al5052 Por Implantação Iônica Por Imersão em Plasma”. *XXVI CBRVIC*, UEL, Londrina, Brasil, julho, 2005 (resumo extendido - poster).
2. Mário Ueda, José Osvaldo Rossi, Ing Hwie Tan, Rogério de Moraes Oliveira, Maria Margareth da Silva, Graziela da Silva e Lílian Hoshida, “Recent Results from Immersion Ion Implantation Experiments at LAP/INPE”. *8º Encontro Brasileiro de Física de Plasmas, EBFP*, Niterói, Brasil, novembro, 2005 (resumo - palestra convidada).
3. José Osvaldo Rossi, Mário Ueda, Graziela da Silva e H. Reuther, “A Solid-State Compact Pulser of 5kV/2A/5kHz for Surface Treatment by Plasma Immersion Ion Implantation”. *8º Encontro Brasileiro de Física de Plasmas, EBFP*, Niterói, Brasil, novembro, 2005 (resumo - poster).
4. Graziela da Silva, Mário Ueda, Leide Lili G. da Silva e Roberto Z. Nakazato, “Effect of Plasma Immersion Ion Implantation in Corrosion Resistance and Hardness of Al5052 Alloy”, *12º Latin American Congress of Surface Science and its Applications, CLACSA*, Angra dos Reis, Brasil, dezembro, 2005 (resumo - poster).
5. Graziela da Silva, Mário Ueda, José Osvaldo Rossi, H. Reuther, “Implantação Iônica por Imersão em Plasma de Nitrogênio Usando Baixa Energia”, *XII Encontro e Exposição Brasileira de Tratamento de Superfície, XII EBRATS*, São Paulo, Brasil, maio, 2006 (trabalho completo - poster).

6. M.Ueda, R.M.Oliveira, J.O.Rossi, H.Reuther, G.Silva, “Plasma Immersion Ion Implantation with a 4kV/10kHz Compact High Voltage Pulser”, *16 ° International Conference on Ion Implantation Technology, IIT*, França, junho, 2006, (trabalho completo – poster).
7. Graziela da Silva, Mário Ueda, “Influência da Implantação Iônica de Nitrogênio nas Propriedades do Aço Inoxidável 304”, *XXVII CBRVIC*, Itatiba, Brasil, julho, 2006 (resumo estendido - poster).
8. Graziela da Silva, Mário Ueda, Maria Auxiliadora Silva de Oliveira, “Estudo do Comportamento Eletroquímico da Liga Al5052 Tratada por Implantação Iônica por Imersão em Plasma”, *XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ*, Santos, Brasil, setembro, 2006 (trabalho completo – poster).
9. M. Ueda, G. Silva, M.A.S. Oliveira, H. Reuther, B. Diaz, E. Abramof, “Surface improvement of Al7475 aluminum alloy treated by nitrogen plasma immersion ion implantation”, *IBMM*, Itália, setembro, 2006 (poster).
10. Graziela da Silva, Mário Ueda, Leide Lili G. da Silva and Maria Margareth da Silva, “Corrosion Resistance and Hardness of Al5052 Alloy Treated by Plasma Immersion Ion Implantation”, *CBECIMAT*, Foz do Iguaçu, Brasil, novembro, 2006 (trabalho completo – poster).

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO  <p style="text-align: center;"><b>TM</b></p>	2. DATA  <p style="text-align: center;">26 de abril de 2007</p>	3. DOCUMENTO N°  <p style="text-align: center;">CTA/ITA-IEF/TM-002/2007</p>	4. N° DE PÁGINAS  <p style="text-align: center;">148</p>
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Implantação iônica por imersão em plasma em ligas de alumínio			
6. AUTOR(ES):  <b>Graziela da Silva</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental – ITA/IEF			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR:  Implantação Iônica, Plasma, Superfícies, Ligas de Alumínio, Corrosão			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Ligas de alumínio; Tratamento de superfícies; Prevenção contra corrosão; Implantação de íon; Revestimento por simples imersão; Plasmas (Física); Engenharia de materiais			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><b>X Nacional</b>      <b>Internacional</b></span>  ITA, São José dos Campos, 2007. 148 páginas			
11. RESUMO:  Este trabalho envolve o tratamento superficial das ligas de alumínio, Al5052, Al7475 e Al2024, empregando a técnica de implantação iônica por imersão em plasma (3IP ou IIIP) de nitrogênio. Os experimentos foram executados no Laboratório Associado de Plasma do INPE usando-se os três sistemas 3IP (baixa, média e alta energia) que atualmente encontram-se em operação. A utilização do 3IP de nitrogênio nas ligas de alumínio teve como finalidade a formação de uma camada de nitreto de alumínio, AlN, que confere às ligas melhores resistência à corrosão, propriedades mecânicas e tribológicas do que o material sem tratamento. Para avaliar as propriedades das superfícies tratadas das ligas de alumínio foram realizadas medidas de polarização potenciodinâmica anódica, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias Auger e XPS, microindentação e nanoindentação. Os experimentos de implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio realizados nas ligas de alumínio, utilizando energias que variaram de 2,5 a 50 keV, foram feitos buscando as condições ótimas para este tratamento nestas ligas de alumínio. A liga mais estudada e na qual foram obtidos os melhores resultados quanto à resistência à corrosão foi a liga Al5052, que apresentou na maioria das vezes densidades de corrente de corrosão bem inferiores às da liga não tratada, cerca de dez até mil vezes menores. Depois da implantação iônica de nitrogênio, as ligas apresentaram camadas nitretadas de 100 a 1000 nm de espessura que promoveram uma maior resistência à corrosão destes materiais. Com relação à dureza, este melhor desempenho não foi verificado para todos os casos estudados, devido às temperaturas atingidas durante alguns dos tratamentos 3IP terem ultrapassado 300 °C, resultando no amolecimento das ligas. Entretanto, em um dos tratamentos empregando energia moderada (17,5 keV, 450 °C), a camada obtida foi bastante espessa (1000 nm), devido à difusão do nitrogênio para o interior da amostra do Al5052. A formação desta camada passiva rica em nitrogênio tornou a superfície bem mais resistente à corrosão do que antes da implantação iônica.			
12. GRAU DE SIGILO:  <b>(X) OSTENSIVO</b> ( ) RESERVADO      ( ) CONFIDENCIAL      ( ) SECRETO			

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)