

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS AERONÁUTICAS TRATADAS ATRAVÉS DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA (3IP)¹

Graziela da Silva²
Mário Ueda³
Choyu Otani⁴

Resumo

Visando aumentar a resistência à corrosão das ligas Al7075-T7351 e Ti-6Al-4V foram realizados tratamentos 3IP. Experimentos foram feitos empregando-se mistura de N₂ e H₂ na proporção de 1:1. O tempo de tratamento variou entre uma e três horas para verificar sua influência no comportamento eletroquímico destes materiais. Para a caracterização das superfícies foram feitas difrações de raios X e espectroscopia Auger. A resistência à corrosão foi avaliada através da técnica de polarização potenciodinâmica anódica. Todos os testes de corrosão foram feitos à temperatura ambiente em meio NaCl 3,5% pp naturalmente aerado. A morfologia das amostras depois destes testes foi avaliada através de MEV. As amostras da liga Al7075 tratadas em 1 h e 2 h apresentaram densidades de corrente de corrosão cem vezes menores indicando uma maior resistência à corrosão destas superfícies. A liga Ti-6Al-4V apresentou redução nos valores de densidade da corrente passiva em uma ordem de grandeza. O melhor resultado foi obtido para a liga de alumínio Al7075 tratada durante uma hora. A liga de titânio também teve sua resistência à corrosão melhorada, porém em menor escala do que a liga de alumínio. Este melhor comportamento dos materiais tratados por 3IP se deve à camada enriquecida com nitrogênio, verificada através do perfil Auger.

Palavras-chave: Corrosão; Alumínio; Titânio; Plasma.

CORROSION RESISTANCE OF AERONAUTICS ALLOYS TREATED BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION (PIII)

Abstract

To increase the corrosion resistance of the Al7075-T7351 and Ti-6Al-4V alloys we performed treatments by PIII. Experiments were made by using a mixture of N₂ and H₂ at ratio of 1:1. The time of treatment was varied between one and three hours to verify its influence on the electrochemical behavior of these materials. For the characterization of the surfaces we carried out X ray diffraction and Auger spectroscopy. The corrosion resistance was evaluated by anodic potentiodynamic polarization technique. All corrosion tests were performed at room temperature in 3.5 wt. % NaCl medium naturally aerated. The morphology of the samples after these tests was evaluated by SEM. Samples of the Al7075 alloy treated for 1 and 2 h showed one hundred times smaller corrosion current densities, indicating the superior corrosion resistance of these surfaces. The Ti-6Al-4V alloy showed a decrease in the values of passive current density of one order of magnitude. The best result was obtained for the aluminum alloy Al7075 treated for one hour. Titanium alloy was also improved with respect to their resistance to corrosion, but to a lesser extent than aluminum alloy. This better performance of the materials treated by PIII is the layer enriched with nitrogen as verified by Auger profile.

Key words: Corrosion; Aluminum; Titanium; Plasma.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² MC. Laboratório de Plasmas e Processos/Laboratório Associado de Plasma (ITA/INPE).

³ Dr. Laboratório Associado de Plasma (INPE).

⁴ Dr. Laboratório de Plasmas e Processos (ITA).

1 INTRODUÇÃO

As ligas empregadas no presente trabalho são amplamente utilizadas no setor aeronáutico e espacial, além de outros segmentos industriais devido ao fato destes materiais apresentarem propriedades interessantes. Tais propriedades consistem basicamente em suas resistências mecânicas e resistências à corrosão relevantes, conferindo a possibilidade da utilização de peças fabricadas com estes materiais em condições de serviço bastante exigentes.

Contudo a liga de titânio não apresenta boa resistência tribológica, e quando uma peça deste material sofre desgaste provocado pelo atrito com outras superfícies, têm-se uma aceleração do processo de corrosão nesta peça. Isto ocorre devido à remoção da camada de óxido de sua superfície o que lhe confere uma excelente resistência à corrosão. E a liga de alumínio Al7075-T7351 apresenta resistência à corrosão regular que ainda pode ser melhorada. Para aprimorar o desempenho das ligas Ti-6Al-4V e Al7075-T7351 foi empregada a técnica de implantação iônica por imersão em plasma (IIIP ou 3IP). Este tipo de tratamento superficial consiste em uma tecnologia que 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 a manipulação delas durante o processamento,⁽¹⁾ o 3IP requer que os componentes a serem implantados sejam imersos em um plasma de onde são extraídas as espécies iônicas a serem implantadas.⁽²⁾

O 3IP se trata de um tipo de técnica de processamento de materiais assistida a plasma que teve seu desenvolvimento no início da década de 80 na Universidade de em Wisconsin nos EUA.^(3,4) A idéia inicial era empregá-la como uma alternativa ao processo de implantação iônica por feixe, pois a modificação das superfícies de materiais, através da implantação iônica, oferece possibilidades únicas com um grande número de aplicações potenciais nos mais diversos campos da tecnologia moderna.⁽⁵⁾ Sua principal vantagem se deve ao fato de permitir um tratamento mais homogêneo da superfície de peças já acabadas, porque durante o tratamento as peças ficam completamente imersas no plasma, eliminando-se o problema da linha de visada, que ocorre no processo de implantação iônica por feixe. Além disto, depois do 3IP não ocorrem problemas tais como a delaminação e a adesão, porque este tratamento produz camadas modificadas e não filmes. Tornando a superfície tratada isenta de defeitos que são regiões potenciais para o início de processos corrosivos.

Os tratamentos realizados na liga de alumínio, tem como finalidade a formação de uma camada de nitreto de alumínio, AlN, que confere melhor resistência à corrosão e propriedades mecânicas e tribológicas superiores ao material não tratado. Durante o processo de implantação de nitrogênio em ligas de alumínio ocorrem modificações uniformes na estrutura da superfície do material, conferindo-lhe o melhoramento de suas propriedades como um todo, permitindo com isto, um aumento do número de possibilidades de utilização deste material.^(6,7) Na liga Ti-6Al-4V a possibilidade da formação do nitreto de titânio, TiN, através da implantação de nitrogênio, poderá promover notáveis alterações das propriedades superficiais desta liga. A utilização o 3IP com mistura de nitrogênio e hidrogênio teve como objetivo principal o aumento da espessura da camada tratada. Esta camada mais espessa poderá ser obtida caso o hidrogênio presente no plasma da mistura, reaja com o oxigênio presente na camada oxidada das ligas utilizadas. Caso o hidrogênio reaja realmente na superfície do substrato, o nitrogênio poderá ser

implantado com maior facilidade, promovendo assim um espessamento da camada modificada.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os corpos de prova utilizados neste trabalho foram usinados sob a forma de discos das ligas Al7075-T7351 e Ti-6Al-4V com 15 mm de diâmetro. Depois lixadas e polidas até a obtenção de superfícies espelhadas. Para a remoção dos resíduos da preparação metalográfica foi feita limpeza das amostras em banho de ultrassom. Em seguida foram realizados os tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma. Nestes experimentos de implantação empregou-se plasma da mistura de nitrogênio e hidrogênio, na proporção de 1:1. O tempo de tratamento variou entre uma, duas e três horas. Um esquema do sistema onde o tratamento 3IP foi realizado é ilustrado na Figura 1.

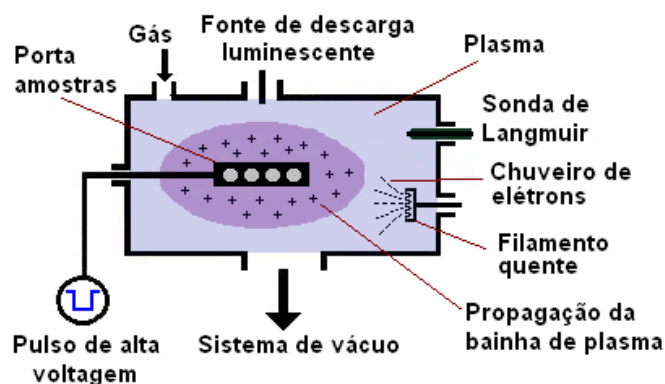


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema 3IP.

Depois de tratadas, as amostras foram submetidas aos ensaios de resistência à corrosão, através da técnica da polarização potenciodinâmica. Nestes testes de corrosão foi empregada uma célula convencional de três eletrodos (Figura 2), constituída por:

- ✓ Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- (\text{KCl}_{(3\text{M})})$);
- ✓ Contra-eletrodo de platina;
- ✓ Eletrodo de trabalho (amostras das ligas Al7075-T7351 e Ti-6Al-4V).



Figura 2. Célula eletroquímica.

A solução eletrolítica empregada foi de NaCl 3,5% em massa com pH ~ 6, para simular a atmosfera marinha que é um meio bastante agressivo devido à presença de íons cloreto. Estas medidas eletroquímicas foram feitas à temperatura ambiente em meio aerado naturalmente sem nenhum tipo de agitação e a área exposta do eletrodo de trabalho foi de 0,126 cm².

A partir destes ensaios foram obtidas as curvas de polarização, que são representadas em um diagrama de Tafel (Figura 3). A extrapolação das retas de Tafel no potencial de corrosão (E_{corr}) possibilita a obtenção da corrente de corrosão (I_{corr}). Pois 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. E a corrente de corrosão é proporcional à velocidade de corrosão do metal no sistema em questão.

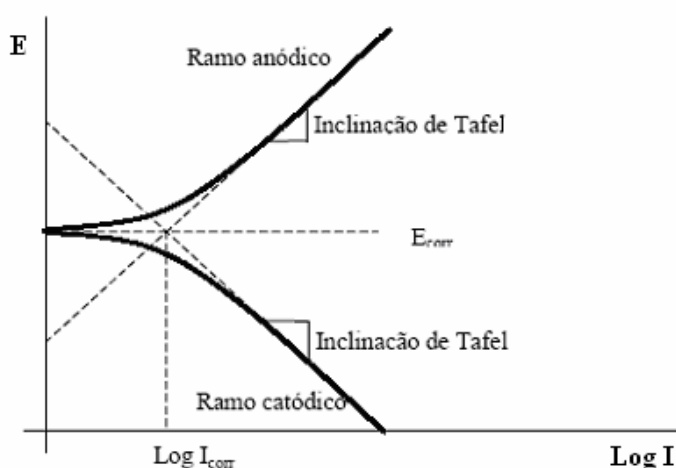


Figura 3. Representação esquemática de um diagrama de Tafel.

Para a aquisição dos dados experimentais, ou seja, das curvas de polarização, utilizou-se o programa GPES em um microcomputador conectado ao Potenciostato e Galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302.

A velocidade de varredura empregada foi de 1 mV.s⁻¹, em uma faixa de potenciais que variou de -1,2 V a -0,3 V para a liga de alumínio Al7075-T7351, e para a liga de titânio Ti-6Al-4V empregou-se uma rampa de potenciais de -1,0 V a 1,5 V. A célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato e antes do início dos ensaios o eletrodo de trabalho foi deixado em repouso na solução eletrolítica durante 5 segundos.

As micrografias MEV e os espectros de EDS 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.

O perfil de profundidade alcançado pelos íons implantados foi avaliado através da espectroscopia de elétrons Auger pelo *sputtering* das superfícies das amostras com argônio. Para isto, utilizou-se o espectrômetro FISON Instrument Surface Science, modelo MICROLAB 310-F. A análise da estrutura cristalina das superfícies das ligas, antes e depois do 3IP, foi feita empregando-se difração de raios X. Os espectros de difração foram obtidos utilizando a radiação do Cu K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a 40 keV e 25 mA e a varredura foi realizada variando 2θ entre 10° a 90°. Estas medidas foram feitas no difratômetro PHILIPS, modelo PW 1830

GENERATOR. Para a análise dos difratogramas foram utilizadas as fichas padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3 RESULTADOS

Na Figura 4 podemos observar que o comportamento das amostras tratadas durante uma, duas e três horas é muito parecido. O que nos permite inferir que, de um modo geral a resistência à corrosão deste material tratado por 3IP com a mistura de nitrogênio e hidrogênio 1:1, melhorou. O que pode ser verificado através dos valores da corrente passiva apresentados na Tabela 1.

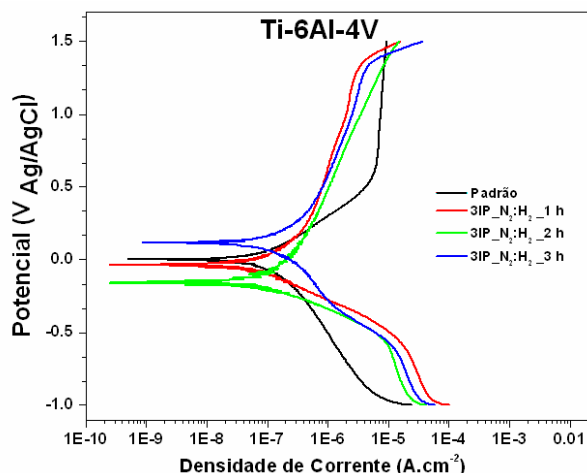


Figura 4. Curvas de polarização do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1) variando o tempo.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1) variando o tempo

Amostra	E_{corr} (mV)	J_{corr} ($A.cm^{-2}$)	J_{pass} ($A.cm^{-2}$)	R_p (Ω)
Padrão	18	5,36E-8	1,02E-5	5,35E6
3IP_ N_2 : H_2 _1 h	-14	4,45E-8	1,17E-6	1,75E7
3IP_ N_2 : H_2 _2 h	-145	3,29E-8	1,76E-6	3,94E6
3IP_ N_2 : H_2 _3 h	118	7,12E-8	1,33E-6	4,72E-6

Este comportamento apresentado pela liga de titânio pode ser atribuído ao nitrogênio implantado até uma profundidade de ~35 nm e também ao espessamento da camada oxidada da superfície. Antes do tratamento a espessura da camada de óxido é de cerca de 10 nm e depois do 3IP ela passou para ~40 nm, como pode ser observado nos espectros de AES das Figuras 5 e 6. Em nenhum dos casos foi possível verificar a formação de nitrato de titânio na superfície destas amostras, como pode-se ver nos difratogramas apresentados a seguir na Figura 7.

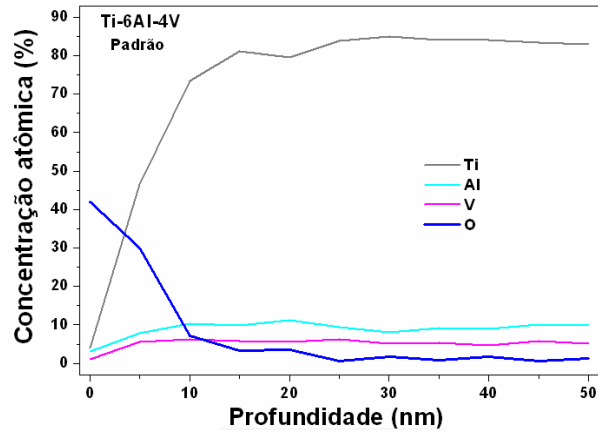


Figura 5. AES da liga de titânio sem tratamento.

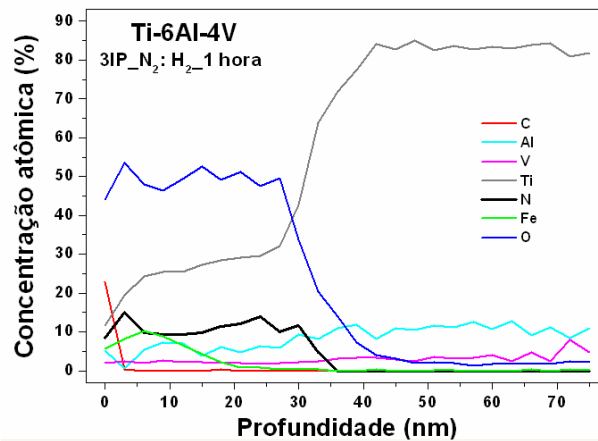


Figura 6.: AES do Ti-6Al-4V tratado com 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1) durante 1 hora.

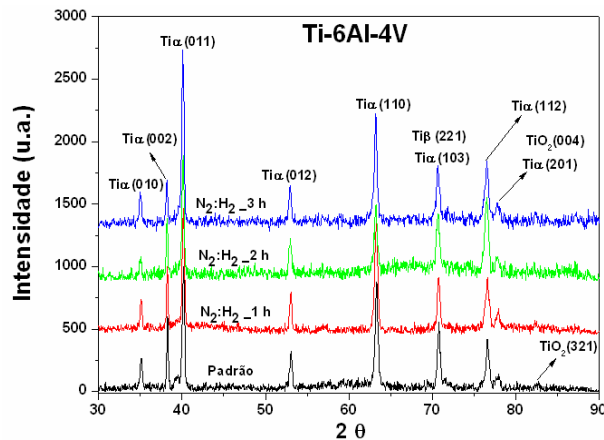


Figura 7. DRX do Ti-6Al-4V antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1) variando o tempo.

A avaliação das propriedades eletroquímicas das amostras da liga de alumínio frente ao processo corrosivo foi feita através da observação do comportamento da densidade de corrente com polarização do eletrodo de trabalho. Depois dos testes de corrosão (Figura 8) observou-se que as amostras da liga Al7075 tratadas durante uma e duas horas com plasma da mistura 1:1 de N_2 e H_2 apresentaram densidades de corrente de corrosão cem vezes menores. Antes dos

tratamentos de implantação iônica por imersão em plasma estes valores eram da ordem de 10^{-6} A.cm⁻² e depois deles passaram para 10^{-8} A.cm⁻² indicando uma enorme resistência à corrosão destas superfícies implantadas.

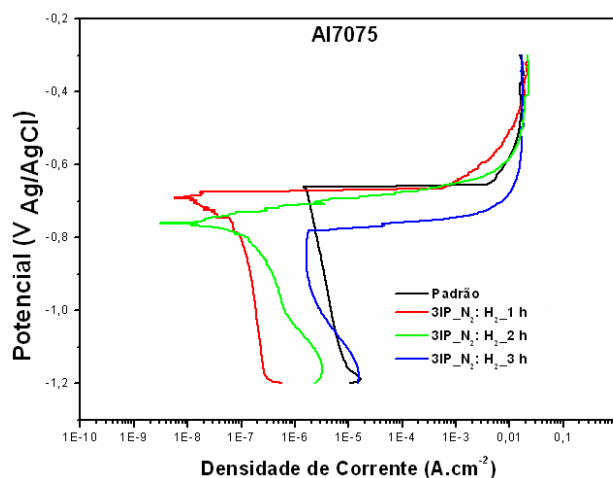


Figura 8. Curvas de polarização do Al7075 antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N₂ e H₂ (1:1) variando o tempo.

Os valores dos parâmetros eletroquímicos referentes à estes tratamentos são mostrados na Tabela 2, onde pode-se verificar também que houve pouca alteração dos potenciais de corrosão das amostras implantadas durante 1 hora e 2 horas, em relação ao potencial de corrosão obtido para a amostra sem tratamento. Estes dois tratamentos foram realizados empregando-se uma nova fonte de plasma, e durante o tratamento, a corrente de plasma alcançada foi de 0,8 A e no tratamento realizado durante 3 horas esta corrente foi de 0,5 A. Este aumento no valor da corrente de plasma pode ter ocasionado um aumento na densidade do plasma formado nestes tratamentos. Isto afetou significativamente o comportamento dos materiais nos ensaios de resistência à corrosão, como pôde ser verificado na análise dos dados obtidos.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos do Al7075 antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N₂ e H₂ (1:1) variando o tempo

Amostra	E _{corr} (mV)	J _{corr} (A.cm ⁻²)
Padrão	-658	1,62E-6
3IP_N ₂ : H ₂ _1 h	-673	1,08E-8
3IP_N ₂ : H ₂ _2 h	-761	1,72E-8
3IP_N ₂ : H ₂ _3 h	-781	1,88E-6

Depois dos tratamentos, os difratogramas das amostras tratadas (Figura 9) mostraram além dos picos característicos do alumínio e do óxido de alumínio a possibilidade de ter ocorrido à formação do oxinitreto de alumínio (Al_xN_yO_z). Devido ao pico identificado em 2θ igual a 37,09 ° que pode ser atribuído tanto ao óxido (Al₂O₃) quanto ao oxinitreto de alumínio (Al_xN_yO_z). Este novo material tem a capacidade de aumentar a resistência à corrosão da liga Al7075 além de melhorar outras propriedades desta superfície.

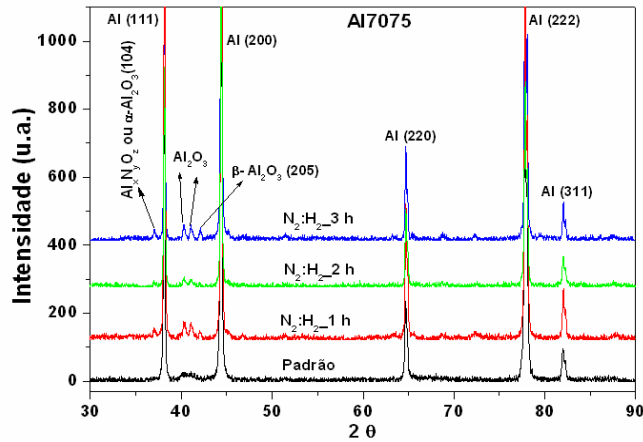


Figura 9. DRX do Al7075 antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N₂ e H₂ (1:1) variando o tempo.

Na análise do resultado da espectroscopia Auger (Figura 10) foi verificada uma grande quantidade de oxigênio na superfície deste material. Antes dos tratamentos, a espessura típica da camada de óxido nativo é de 50 nm, e depois do tratamento com mistura de N₂ e H₂ na proporção de 1:1 a espessura desta camada foi de 100 nm, o que também pode ter contribuído muito no aumento da resistência à corrosão deste material. Já a quantidade de nitrogênio detectada nesta análise foi bem pequena, alcançando um pico de concentração máxima de 6 % em uma profundidade de ~60 nm. Esta nova composição química da superfície forneceu características mais protetivas a esta superfície, o que pode ser observado nas micrografias MEV (Figura 11) através do ataque menos intenso sofrido pela liga nos testes de corrosão.

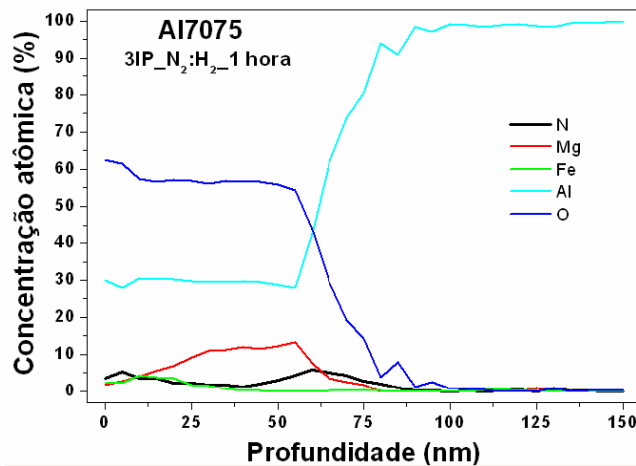


Figura 10. AES do Al7075 tratado com 3IP de mistura de N₂ e H₂ (1:1) durante 1 hora.

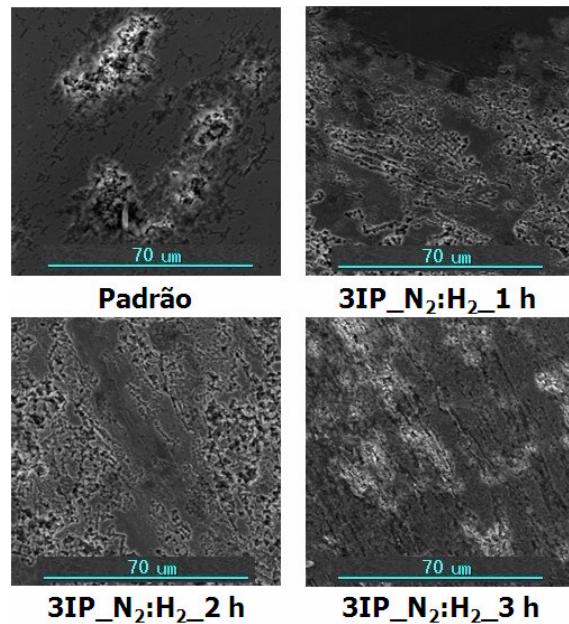


Figura 11. MEV do Al7075 antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1), depois dos testes de corrosão.

Os espectros de EDS (Figura 12) indicaram a presença de nitrogênio nas superfícies da liga Al7075 depois de todos os tratamentos realizados. Durante esta análise foi utilizado um feixe de elétrons no MEV com 3 keV de energia capaz de alcançar uma profundidade de aproximadamente 350 nm. Para os casos de 1 hora e 3 horas de tratamento a quantidade de nitrogênio foi pequena como confirmado anteriormente pelo resultado de AES de 1 hora. No caso do tratamento de 2 horas a implantação de nitrogênio foi bastante significativa.

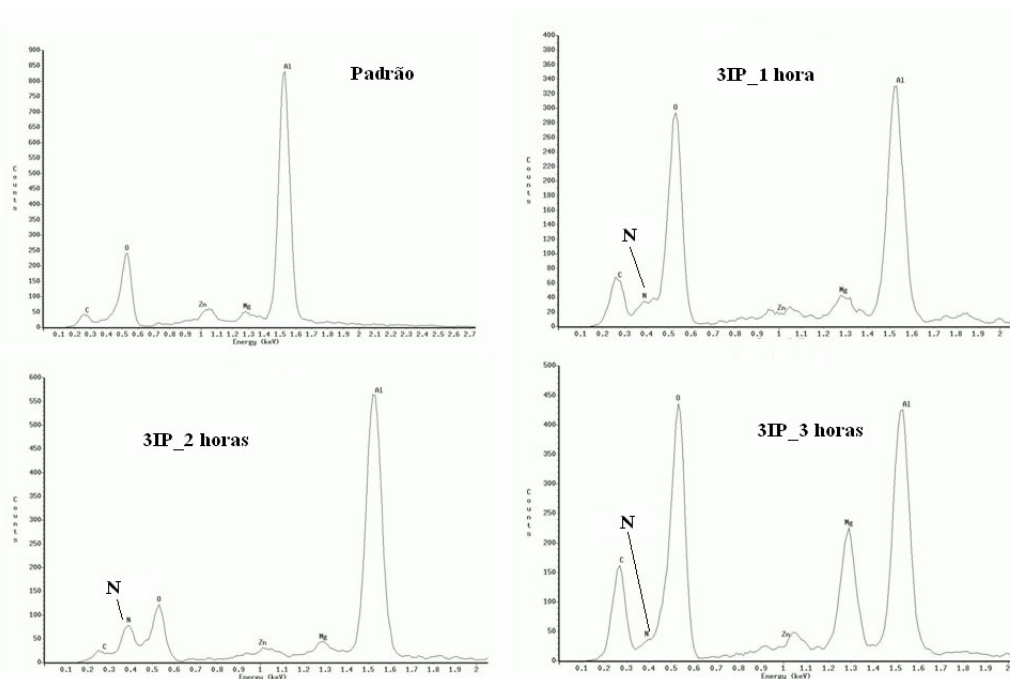


Figura 12. EDS do Al7075 antes e depois dos tratamentos de 3IP de mistura de N_2 e H_2 (1:1) variando o tempo.

4 DISCUSSÕES

Dos ensaios de corrosão realizados nas amostras da liga de titânio foram obtidas as curvas de polarização (Figura 4) que descreveram o comportamento eletroquímico do material. Logo abaixo do potencial de corrosão, todas as amostras exibiram uma região catódica bem definida. Neste ramo da curva de polarização tem-se a redução do íon H^+ e/ou do O_2 presentes na solução.

No caso de metais passiváveis, como o titânio, as curvas de polarização apresentam faixas de potenciais onde a densidade da corrente não se altera, caracterizando a formação de um filme passivo que mantém a superfície protegida do processo de corrosão. Depois dos tratamentos de implantação iônica pode ser observado um melhor desempenho da liga Ti-6Al-4V nos testes de potenciodinâmicos. Esta maior resistência das superfícies tratadas é demonstrada pela redução dos valores de densidade da corrente passiva em uma ordem de grandeza. Antes da implantação estes valores eram da ordem de 10^{-5} A.cm⁻², e depois deles passaram para 10^{-6} A.cm⁻², como pôde ser visto na Tabela 1. Os potenciais de corrosão mantiveram-se praticamente no mesmo valor observado antes dos tratamentos.

As curvas de polarização adquiridas para estas amostras da liga de titânio Ti-6Al-4V mostraram que o aumento do tempo de implantação não implicou no aumento gradual da resistência à corrosão deste material.

Apesar da quantidade de nitrogênio implantado ser relativamente pequena como verificamos no perfil Auger de alcance dos íons, a resistência à corrosão melhorou. O que nos sugere que este melhor comportamento do material foi alcançado pelo efeito combinado da implantação de nitrogênio e também de oxigênio residual presente na câmara de vácuo onde o tratamento é realizado. Além disto, como o oxigênio ocorre naturalmente em superfícies metálicas, temos também durante o processamento por 3IP a co-implantação deste elemento. Depois dos tratamentos verificamos que a concentração atômica do oxigênio, obtida pela espectroscopia Auger apresentou um aumento significativo. Em experimentos realizados por Silva et al.⁽⁸⁾ a quantidade de nitrogênio implantado por 3IP foi maior, mas isto não implicou no aumento da resistência à corrosão da liga como observamos no presente trabalho.

No caso da liga de alumínio Al7075, o aumento da resistência à corrosão foi revelado pela redução dos valores da corrente de corrosão. E este parâmetro afeta mais sensivelmente o processo de corrosão do material, pois ele está diretamente relacionado à velocidade de corrosão.

Este comportamento foi observado para as amostras tratadas em tempos menores através das curvas de polarização apresentadas na Figura 8. No caso da liga Al7075, tratada por 3IP durante uma hora, verificamos na análise da espectroscopia Auger que o nitrogênio foi implantado até cerca de 83 nm com uma concentração atômica máxima de ~5 %. Esta camada modificada pelo processo 3IP implicou em um aumento muito maior da resistência à corrosão desta liga de alumínio em relação à liga de titânio. Lembrando que no caso da liga de titânio a concentração máxima obtida foi de ~10 % e o alcance máximo de cerca de 40 nm.

Esta profundidade de alcance dos íons implantados varia de um material para outro, e além disto, o novo arranjo dos átomos naquela superfície é quem confere as novas propriedades superficiais do substrato.

5 CONCLUSÃO

Nos tratamentos aqui realizados, o melhor resultado foi o aumento da resistência à corrosão obtido para a liga de alumínio Al7075-T7351 tratada com mistura de N₂ e H₂ na proporção de 1:1, durante uma hora. A liga de titânio também teve sua resistência à corrosão melhorada, porém em menor escala do que a liga de alumínio. Já as amostras de Al7075 tratadas durante 3 horas não apresentaram nenhuma melhoria. Este melhor comportamento do material implantado se deve à camada enriquecida com nitrogênio, verificada através da espectroscopia Auger. Concluímos que o aumento do tempo de tratamento para estas condições de 3IP, não aumenta efetivamente a resistência destes materiais. Além disto, a concentração de hidrogênio aqui empregada foi insuficiente para remover o oxigênio das superfícies das ligas como era esperado.

Agradecimentos

Este trabalho recebeu apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2007/03376-0.

REFERÊNCIAS

- 1 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.**, v. 20, n. 1, 2002.
- 2 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**, n. 186, p. 287-290, 2004.
- 3 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**, v. 33, n. 6, 2005.
- 4 ANDERS, A. Handbook of Ion Implantation and Deposition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2000.
- 5 MÖLLER, W. and MUKHERJEE, S., Plasma-based ion implantation. **Current Science**, v. 83, n. 3, 2002.
- 6 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**, n. 136, p. 223-225, 2001.
- 7 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.**, n. 240, p. 199-203, 2005.
- 8 SILVA, L. L. G., UEDA, M., SILVA, M. M., CODARO, E. N. Corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy treated by plasma immersion ion implantation process. **Surface & Coatings Technology**, n. 201, p. 8136-8139, 2007.