

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA SUPERFÍCIE DE SAE 1070 APÓS IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA E DEPOSIÇÃO DE CROMO

Carina Barros Mello, Mario Ueda

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

Laboratório Associado de Plasma e Laboratório Associado de Sensores e Materiais

Avenida dos Astronautas, 1758 – Jardim da Granja – São José dos Campos – SP

carina@plasma.inpe.br

Resumo

Dos vários elementos de liga adicionados ao aço, o cromo é o principal elemento que lhe confere resistência à corrosão. Filmes de cromo são também utilizados com o mesmo propósito de conferir resistência à corrosão, e podem ser obtidos por diversas técnicas, sendo a mais comum a eletrodeposição. Neste trabalho, sugerimos a utilização de outra técnica de deposição de filmes finos, a implantação iônica por imersão em plasma e deposição (3IP&D), que visa à formação de filmes de cromo bem aderidos à superfície do aço carbono SAE 1070. Neste processo, o magnetron sputtering (MS) é usado como fonte do cromo metálico. Filmes formados apenas pela deposição por MS são comparados àqueles formados por 3IP&D em relação à morfologia, aderência e resistência à corrosão. A análise da resistência à corrosão salina foi realizada pelas curvas de polarização potenciodinâmicas e revelaram o aumento do potencial de corrosão e a redução da densidade de corrente dos filmes produzidos por 3IP&D, comprovando que os filmes formados por este método são bastante resistentes a ataques corrosivos.

Introdução

As aplicações do tratamento de materiais a plasma tem aumentado significativamente nos últimos anos, tanto na indústria quanto na ciência e vem sendo desenvolvidas de modo a melhorar as propriedades dos materiais. A implantação iônica por imersão em plasma (3IP) com deposição é uma técnica híbrida que inclui as fases de implantação e deposição sem a necessidade de transferência de peças ou amostras entre equipamentos (Anders^a, 2000). As primeiras tentativas de combinar o 3IP com deposição de filmes foram realizadas se alternando 3IP com deposição por *sputtering* (Conrad *et al.*, 1990), onde os filmes depositados foram tratados por 3IP gasoso e não foi utilizado plasma metálico para modificar os recobrimentos. A combinação de *magnetron sputtering* reativo e 3IP foi proposta em 1992 para a deposição de nitretos, carbetos e carbo-nitretos metálicos. O metal originava-se do alvo do *magnetron* e estava presente em toda câmara de processo por difusão no plasma gasoso, permitindo assim o processo em substratos tridimensionais (Nieh *et al.*, 1992; Brown *et al.*, 1991; Kelly e Arnell, 2000). A associação de um sistema para deposição por

magnetron sputtering com o método 3IP combina as vantagens da deposição de recobrimentos diversos com as vantagens do processo 3IP (passando a chamar processo 3IP&D), resultando em significativas modificações da estrutura da camada depositada (Mello *et al.*, 2009). Quando acelerados em direção ao substrato, a energia de impacto dos íons é alta o suficiente para permitir o rearranjo atômico e o relaxamento do *stress* interno dos recobrimentos. O resultado do método combinado são camadas densas, homogêneas e relativamente espessas de um composto desejado. A direta interação entre os íons de alta energia e os átomos da camada formada é alcançada durante todo o tempo de crescimento da camada e os íons implantados são uniformemente distribuídos. O aquecimento da superfície devido ao bombardeio, aliado aos processos de *sputtering* e re-deposição, levam a um significativo aumento da interface camada-substrato que, em troca, melhora a adesão (Anders^b, 1997). Neste sentido, a proposta deste trabalho é produzir filmes de cromo metálico bem aderidos à superfície do substrato de aço carbono, além de lhe conferir resistência à corrosão.

Procedimento experimental

No processo de *magnetron sputtering* (MS), um alvo (ou cátodo) é bombardeado por íons energéticos gerados em um plasma de descarga *glow* (luminescente) na frente do alvo. Elétrons secundários são também emitidos da superfície do alvo como resultado do bombardeamento iônico e estes elétrons têm papel importante na manutenção do plasma. Além disso, a maior eficiência da ionização alcançada pelo *magnetron* permite que a descarga seja mantida mesmo a pressões e tensões de operação mais baixas do que aquelas possíveis no modo básico de *sputtering* (Kelly e Arnell, 2000). A pressão é um parâmetro importante porque determina o caminho livre médio dos íons, que em troca é crítico para a razão entre caminho livre médio dos íons e espessura da bainha formada durante o processo 3IP&D. Um esquema simplificado de um sistema 3IP&D com MS como fonte de metais é mostrado na figura 1. Um eletrodo auxiliar gera um plasma do gás de arraste que se espalha por toda a câmara. Os filmes metálicos finos são depositados durante todo o tempo do processo, enquanto que os íons energéticos do gás e alguns poucos íons metálicos são implantados quando os pulsos de alta tensão negativa do processo 3IP são aplicados ao substrato. Além de filmes metálicos puros, este sistema permite a deposição de filmes de compostos, como óxidos, nitretos e carbetos.

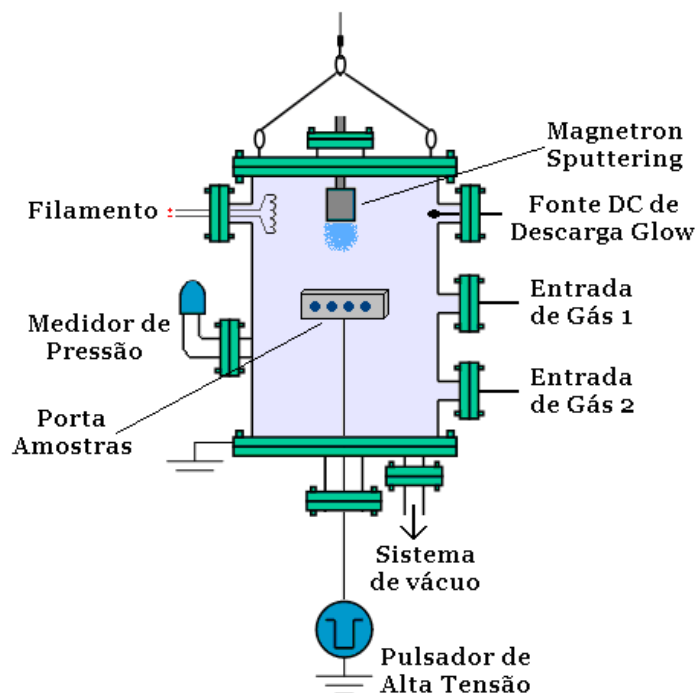


Figura 1: Esquema de um sistema 3IP&D com *magnetron sputtering* como fonte de metal.

Neste trabalho, filmes de cromo foram depositados por MS e comparados àqueles depositados por 3IP&D em amostras de aço carbono SAE 1070 lixadas e polidas com pasta de diamante até acabamento espelhado. A potência usada no MS foi de 180 W e no eletrodo auxiliar foram utilizados 180 V e 0,5 A. Pulsos negativos de 10 kV/40 μ s/300 Hz/0.5 A foram utilizados para o 3IP, sob pressão de trabalho igual a 0,3 Pa. A resistência à corrosão foi avaliada por curvas de polarização potenciodinâmicas usando uma célula de três eletrodos (Ag/AgCl – referência, SAE 1070 – trabalho e Pt – contra-eletrodo), em solução NaCl 3,5%pp, pH ~6.0, temperatura ambiente e meio aerado. Os perfis de concentração elementar em função da profundidade foram medidos por espectroscopia de emissão óptica de descarga luminescente (GDOES). Para o Caso 1, o filme de cromo foi apenas depositado por MS e, para o Caso 2, pulsos de alta tensão negativa foram aplicados no porta-amostras durante a deposição de filme de cromo, resultando na implantação dos íons do plasma (3IP&D). Para ambos os casos, o tempo total de deposição foi de 60 minutos.

Resultados e discussão

A Fig. 2 mostra a morfologia da superfície da amostra de referência e das amostras após o processo de implantação/deposição. A imagem de MEV na Fig. 2(a) mostrou a superfície polida da amostra de referência do SAE 1070 e também a presença de alguns microporos resultantes do processo de fabricação do material. A Fig. 2(b) mostra a superfície da amostra do Caso 1 (MS). É possível observar que o filme de cromo é bastante liso (visualmente brilhante), mas não é aderente à

superfície do aço; o filme é frágil e apresenta trincas sobre as marcas de polimento e delamina. A amostra do Caso 2 (3IP&D) é mostrada na Fig. 2(c) e apresentou superfície rugosa, com estrutura microgranular e microporos. O filme formado neste experimento (3IP&D) é bastante aderente e não apresenta defeitos de delaminação.

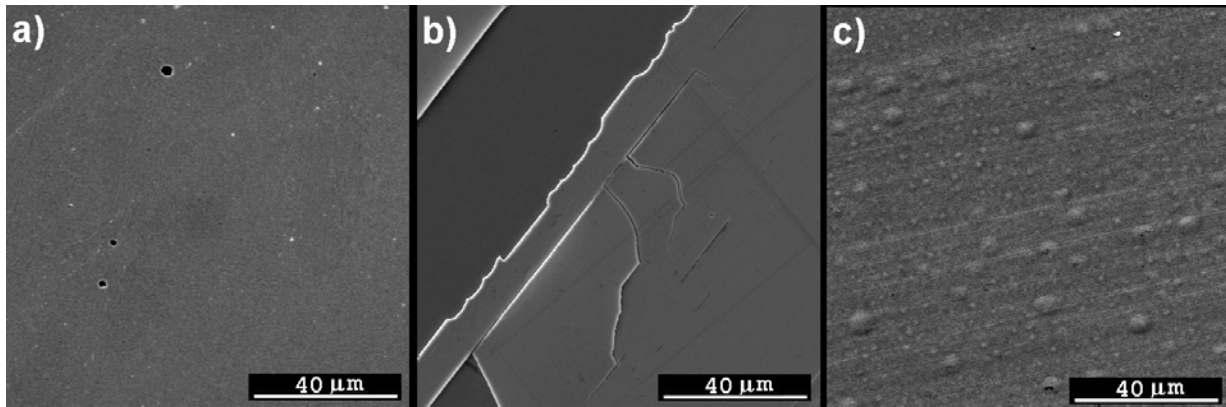


Figura 2: Imagens MEV da superfície do aço carbono SAE 1070 após processos de deposição e deposição/implantação. (a) Amostra de referência, (b) deposição por MS e (c) deposição por 3IP&D. Ampliação: 1000×.

O comportamento contra a corrosão das amostras foi analisado usando curvas de polarização potenciodinâmica. A Fig. 3 apresenta as curvas de polarização e mostra que o potencial de corrosão da amostra do Caso 2 (3IP&D) ficou mais nobre ($\sim -0,31$ V), além de apresentar menor densidade de corrente anódica ($\sim 10^{-6}$ A/cm²), comparados com a amostra de referência ($-0,5$ V e 10^{-4} A/cm², respectivamente). Ambas as características implicam em maior resistência à corrosão do aço carbono SAE 1070 após o processo de deposição/implantação de cromo. Como óxido de cromo é formado naturalmente na superfície do filme, a proteção à corrosão é atribuída a este filme passivo de óxido. A tendência de passivação dos filmes de cromo é altamente desejável do ponto de vista da proteção frente à corrosão e a presença do filme de cromo formado por 3IP&D evidencia um comportamento mais nobre sob ataque corrosivo. A amostra do Caso 1 (MS) apresentou menor potencial de corrosão ($\sim -0,5$ V) comparado ao da amostra de referência provavelmente devido a pouca aderência do filme à superfície (como visto na imagem da Fig. 2(b)), mas a presença do filme resulta em densidade de corrente anódica uma ordem de grandeza menor (10^{-5} A/cm²), o que

significa que a proteção contra a corrosão ocorre enquanto o filme estiver presente na superfície do aço.

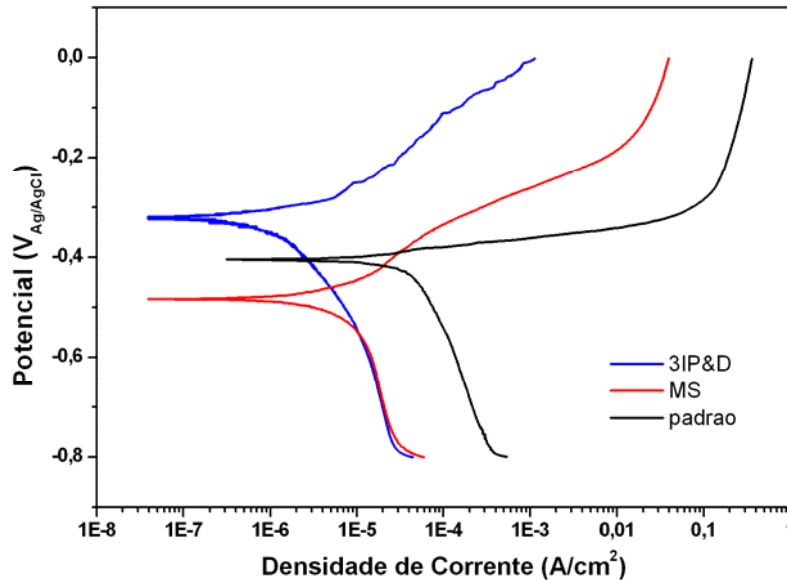


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono SAE 1070 após processos de deposição e deposição/implantação.

A concentração dos elementos presentes na superfície do aço carbono SAE 1070 após os processos de deposição, em função da profundidade, foi obtida por GDOES e são mostrados na Fig. 4. O filme mais espesso foi obtido no experimento do Caso 1 (MS), de aproximadamente 0,9 μm . O filme formado pelo processo 3IP&D (Caso 2) resultou em aproximadamente 0,55 μm de espessura. O pico de concentração de carbono na superfície é devido à contaminação pelo vapor de óleo do sistema de vácuo. O vapor do óleo está presente durante todo o processo e é, então, depositado junto com o filme de cromo e também é co-implantado. A alta concentração de oxigênio na superfície dos filmes é devido à oxidação natural do cromo metálico e este óxido nativo protege a superfície contra ataques corrosivos. Além disso, o gás residual na câmara de processo é responsável pelo oxigênio presente em todo o filme. No perfil de concentração da amostra do Caso 1 (MS), a grande concentração de ferro que aparece dentro do filme de cromo é devido à área analisada pelo GDOES,

que incluiu um defeito no filme e, assim, a matriz do aço foi lida como se fosse parte do filme. Este defeito foi visto na cratera resultante da análise por meio de um microscópio óptico e, por causa do tamanho reduzido da amostra, não havia espaço disponível para repetir a análise. Assim, o real resultado deveria ser um perfil de concentração de cromo de aproximadamente 100%.

A amostra do Caso 2 (3IP&D) apresentou ainda uma camada de mistura entre o filme e o substrato de aproximadamente 0,8 μm . As fases de implantação e deposição são alternadas na técnica de 3IP&D para que o filme recém-depositado seja bombardeado com íons energéticos. Ambas as implantações direta e por *recoil* são então características do 3IP&D, levando à formação de uma intercamada de mistura entre o filme e o substrato. Em contraste com a maioria das outras técnicas de deposição, um filme formado por 3IP&D sempre possui uma intercamada de mistura, com espessura dependente principalmente da energia do íon (tensão de polarização).

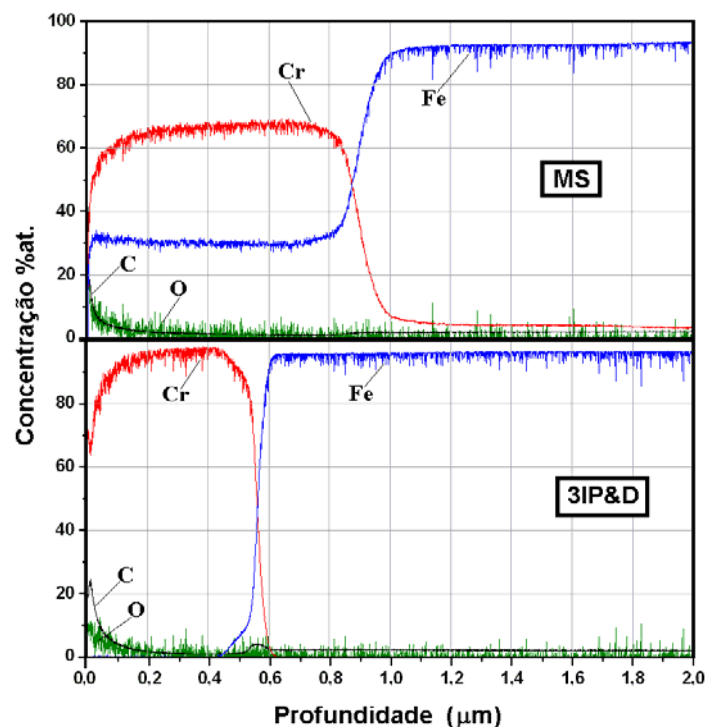


Figura 4: Perfil de concentração dos elementos presentes na superfície do aço carbono SAE 1070 após processos de deposição e deposição/implantação, em função da profundidade.

A técnica 3IP&D pode ser utilizada em substituição à eletrodeposição de filmes de cromo utilizados para proteção contra ataques corrosivos em peças de ferro. Filmes de cromo

eletrodepositados diretamente sobre o ferro têm pouca aderência. A peça de ferro precisa ser revestida primeiro com uma fina camada de cobre e, em seguida, por uma camada de níquel. Só então a peça recebe o filme de cromo. A aderência entre essas camadas costuma ser satisfatória.

A eletrodeposição de filmes metálicos é um processo de custo relativamente baixo, mas tem como grande desvantagem a produção de resíduos e efluentes tóxicos, contaminado com metais pesados em sua maioria. No caso da eletrodeposição de cromo, conhecida por cromagem, os resíduos do banho são ricos em cromo hexavalente, reconhecidamente tóxico e cancerígeno (Pazouki *et al.*, 2006). A substituição do cromo hexavalente por banhos contendo cromo trivalente (que apresenta toxicidade bastante reduzida) resolve os problemas de contaminação ambiental e reduzem os custos de tratamento dos efluentes (CETESB, 2004). Muitos países restringem o uso e a importação de peças tratadas cujos banhos utilizem cromo hexavalente, mas seu uso ainda é permitido no país. O processo 3IP&D não gera resíduos ou gases tóxicos, sendo um processo limpo, rápido e eficaz na fabricação de filmes finos.

Conclusão

O processo 3IP&D aplicado neste trabalho foi utilizado para implantação e deposição de átomos de cromo na superfície do aço carbono SAE 1070 a fim de conferir resistência à corrosão. Os testes de corrosão mostraram que o filme formado por 3IP&D possuem potencial de corrosão mais nobre e baixa densidade de corrente de corrosão, aumentando assim a resistência ao ataque por corrosão salina do aço carbono SAE 1070. O perfil de concentração dos elementos presentes na superfície das amostras mostrou que o processo 3IP&D resulta em filmes bem aderidos à superfície do aço sem a necessidade de intercamadas. A camada de mistura entre os átomos do filme e do substrato é resultante do bombardeamento dos íons implantados e promove o ancoramento efetivo do filme ao substrato.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES/CNPq pela Bolsa de Doutorado de C. B. Mello e ao Dr. José A. Garcia pelas análises de GDOES. Este projeto teve o apoio da FAPESP, CNPq e MCT.

Referências

Anders^a, A. “Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition”, Wiley-Interscience (2000).

- Anders^b, A. “Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review”, *Surf. Coat. Technol.* 93 (1997) 158.
- Brown, I. G.; Godechot, X.; Yu, K.-M. “Novel metal ion surface modification technique”, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1392.
- CETESB, Produção mais limpa – Casos de Sucesso, nº 32, julho de 2004. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/casos.asp. Acesso em 28/03/2007.
- Conrad, J. R.; Dodd, R. A.; Han, S.; Madapura, M.; Scheuer, J.; Sridharan, K; Worzala, F. J. “Ion beam assisted coating and surface modification with plasma source ion implantation”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (1990) 3146.
- Kelly, P. J.; Arnell, R. D. “Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications” *Vacuum* 56 (2000) 159.
- Mello, C. B.; Ueda, M.; Oliveira, R. M.; Lepienski, C. M.; Garcia, J. A. “Surface modification of SAE 1070 by Chromium using Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition”, *Surf. Coat. Technol.*, no prelo, 2009.
- Nieh, S. K.; Matossian, J. N.; Krajenbrink, F. G. “Plasma-enhanced magnetron sputtered deposition of materials”, U.S. patent 5.346.600, Hughes Aircraft Company, Los Angeles, CA, 1992.
- Pazouki, M.; Keyanpour-Rad, M.; Shafie, Sh.; Shahhoseini, Sh. Efficiency of *Penicillium chrysogenum* PTCC 5037 in reducing low concentration of chromium hexavalent in a chromium electroplating plant wastewater, *Bioresource Technology* 98(11) (2006) 2116.