

MESTRADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA
DE SUPERFÍCIES DE
ALUMÍNIO E MAGNÉSIO IMPLANTADAS IONICAMENTE

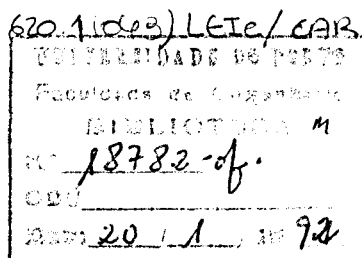
UNIVERSIDADE DO PORTO

CARACTERIZAÇÃO ELECTROQUÍMICA
DE SUPERFÍCIES DE
ALUMÍNIO E MAGNÉSIO IMPLANTADAS IONICAMENTE

por

Eugénia Leitão

Orientador: Prof. Mário A. Barbosa



Tese submetida à Universidade do Porto para Candidatura ao grau de Mestre
em Engenharia de Materiais

043 M

L598c

Faculdade de Engenharia

1991

AGRADECIMENTOS

Desejo, antes de mais, exprimir a minha gratidão ao meu orientador, Prof. Mário A. Barbosa pelo seu interesse, disponibilidade, compreensão e amizade que sempre me demonstrou ao longo da realização deste trabalho.

Quero, também, agradecer ao L.N.E.T.I./Porto, na pessoa do Prof. Vasco de Sá, todo o apoio prestado.

Ao Prof. J. Carvalho Soares, do Instituto de Física Nuclear, à Dr^a Fernanda Silva e Dr. Rui Silva do L.N.E.T.I./Sacavém desejo, de igual modo, expressar os meus agradecimentos, quer pela colaboração prestada, quer pelas lições de Física.

Ao Prof. Mário Ferreira desejo, em especial, agradecer a preciosa contribuição prestada na montagem do equipamento e realização dos ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica, não esquecendo a valiosa ajuda do Eng^o J. Salvador.

Não posso igualmente deixar de me mostrar reconhecida ao Dr. Cunha Belo pelo amável acolhimento e por todas as facilidades concedidas na elaboração dos ensaios de impedância de Mott-Schottky, que foram realizados no Centre Nationale des Recherches Scientifiques C.N.R.S./C.E.C.M.-Vitry/Seine; agradeço, igualmente, ao Sr. B. Rondot toda colaboração dada na realização dos mesmos.

Ao Eng^o Carlos Sá quero agradecer todo o apoio prestado na realização de todo o trabalho de microscopia electrónica.

Gostaria também de exprimir o meu agradecimento ao Eng^o João Manteigas pela grande amizade, paciência e ânimo que sempre me tem dispensado.

Por fim, o meu agradecimento a todos os meus colegas de trabalho e amigos; em particular ao Prof. Rui Silva, do I.S.E.P., pela ajuda e revisão da análise dos dados relativos às impedâncias de Mott-Schottky.

INTRODUÇÃO

A implantação iónica em substratos metálicos só muito recentemente tem vindo a ser desenvolvida. Dado que qualquer material pode ser implantado, temos como consequência o aparecimento de uma grande variedade de novos sistemas.

O estudo destes materiais pode ser realizado sob diversos pontos de vista, desde a realização de ensaios mecânicos, tais como os de fadiga, desgaste, etc, até ao estudo da localização dos iões implantados na rede do substrato, abrangendo assim uma larga gama de campos de investigação.

O tema desta dissertação de mestrado insere-se na área da corrosão e tem, como objectivos gerais, a caracterização electroquímica de sistemas de magnésio implantado ionicamente com vários iões leves e de alumínio implantado com tungsténio. O estudo deste último sistema, WAl, foi realizado no âmbito do Projecto J.N.I.C.T. nº 87 177 "Propriedades das interfaces de Al implantado ionicamente com Li e W. Correlação com o comportamento face à corrosão/desgaste em meios com cloretos".

A apresentação do trabalho está dividida em seis capítulos. No primeiro, é feita uma abordagem teórica ao processo de implantação iónica e às técnicas electroquímicas usadas. Os capítulos seguintes descrevem o trabalho experimental realizado e encontram-se sempre subdivididos em pelo menos dois subcapítulos: um referente aos sistemas cujo substrato é o magnésio e outro referente aos sistemas cujo substrato é o alumínio.

No segundo capítulo estão descritas as condições experimentais, desde a preparação das amostras até às condições em que foram realizados os ensaios electroquímicos. Nos dois capítulos seguintes são apresentados e comentados os resultados obtidos. Uma excepção é feita em relação aos ensaios realizados em soluções de carbonato de lítio, dado que a apresentação de resultados, a discussão e as conclusões estão reunidas no § 2.1.1 do 3º capítulo. Isto por duas razões: a primeira advém do facto de se considerar estes ensaios como preparatórios para posteriores estudos do sistema LiAl, portanto não directamente relacionados com o tema que foi desenvolvido; a segunda razão relaciona-se com a necessidade de manter uma certa estanqueidade temática, tornando-se um pouco despropositada a discussão destes dados junto com os restantes.

Nos últimos capítulos apresentam-se as conclusões retiradas deste trabalho, além de se fazerem algumas propostas para trabalhos futuros.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

INTRODUÇÃO

1º Capítulo - SÍNTESE TEÓRICA

1 - Implantação Iônica

1.1 - Introdução	1
1.2 - Processo	2
1.3 - Vantagens e Desvantagens	6

2 - Os Materiais

2.1 - O Magnésio	7
2.2 - O Alumínio	8

3 - Técnicas Electroquímicas

3.1 - Ensaio de Perda de Peso	8
3.2 - Ensaio de Medição do Potencial em Circuito Aberto	9
3.3 - Ensaio Potenciodinâmico	9
3.4 - Ensaio de Resistência de Polarização	11
3.5 - Ensaio Potenciostático	12
3.6 - Espectroscopia de Impedância Electroquímica	14
3.7 - Ensaio de Impedância de Mott-Schottky	18

2º Capítulo - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

1 - Preparação de Superfícies para Implantação

1.1 - Magnésio	22
1.2 - Alumínio	23

2 - Implantação Iônica dos Substratos

2.1 - Magnésio	24
2.2 - Alumínio	25

3 - Ensaio Electroquímico

3.1 - Equipamento	27
3.2 - Preparação das Amostras	27
3.3 - Ensaio de Perda de Peso	28
3.4 - Ensaio de Medição do Potencial em Circuito Aberto	28
3.5 - Ensaio Potenciodinâmico	29
3.6 - Ensaio de Resistência de Polarização	29
3.7 - Ensaio Potenciostático	29
3.8 - Espectroscopia de Impedância Electroquímica	30
3.9 - Ensaio de Impedância de Mott-Schottky	30
3.10 - Microscopia Electrónica de Varrimento	31
3.11 - Espectrometria de Rectrodispersão de Rutherford	31

3º Capítulo - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1 - Magnésio

1.1 - Magnésio não implantado	32
1.2 - Magnésio implantado ionicamente	34

2 - Alumínio

2.1 - Alumínio não implantado	40
2.1.1 - Estudos potenciostáticos em soluções de carbonato de Li e Na	41
2.1.2 - Caracterização electroquímica em solução de 0,05 M de carbonato de sódio	45
2.2 - Alumínio implantado ionicamente com tungsténio	52
2.2.1 - Implantação com feixe de 40 keV de energia	52
2.2.2 - Implantação com feixe de 150 keV de energia	61
2.3 - Impedâncias de Mott-Schottky para o sistema $\overline{W}/Al$	63

4º Capítulo - DISCUSSÃO DE RESULTADOS

1 - Magnésio		72
2 - Alumínio		74

5º Capítulo - CONCLUSÕES

1 - Magnésio		78
2 - Alumínio		78

6º Capítulo - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



SÍNTESE TEÓRICA

1- A Implantação Iónica

1.1 - Introdução

A implantação iónica é uma técnica que permite modificar as características superficiais de um material, através da introdução de uma ou mais espécies atómicas na sua superfície, usando um feixe de iões de energia variável.

Foi na sequência do aperfeiçoamento de separadores de isótopos, introduzidos durante a II Guerra Mundial para separação do isótopo ^{235}U do ^{238}U [1,2], usado no fabrico da bomba atómica, que a técnica da implantação iónica foi desenvolvida, mas a primeira aplicação técnica deu-se no início dos anos 50 com a dopagem de semicondutores realizada por Russel Ohl [1]. É na indústria de semicondutores que a implantação iónica tem tido os maiores desenvolvimentos e aplicações, mas só muito recentemente, desde os fins da década de 70, é que se tem vindo a realizar o estudo de sistemas metálicos implantados. A implantação iónica, devido à interacção dos iões acelerados do feixe com os átomos do substrato, provoca neste o aparecimento de defeitos a nível microestrutural, tais como defeitos intersticiais, substitucionais, lacunas, formação de fases metaestáveis, etc, responsáveis pelo endurecimento superficial das peças tratadas, aumentando consequentemente a resistência ao desgaste e a sua vida útil.

Actualmente, e em diversos laboratórios, a investigação está direccionada para as seguintes áreas [3]:

- produção de superfícies metálicas resistentes ao desgaste
- nitruração de superfícies metálicas
- produção de ligas superconductoras
- simulação de vento solar
- introdução de catalizadores nas camadas superficiais
- produção de materiais resistentes à corrosão

É de prever, num futuro bastante próximo, o aparecimento de novos materiais que possuam características especialmente desenvolvidas para

uma determinada aplicação, materiais que eram tecnologicamente impossíveis de obter há cerca de três ou quatro décadas, mas que são actualmente viáveis devido aos rápidos avanços tecnológicos nesta área.

1.2 - O Processo

O processo de implantação iónica começa pela formação de um plasma do elemento a ser implantado, permitindo assim que qualquer elemento possa ser usado [1]. O elemento a ser implantado pode ser integrado no feixe iónico de três maneiras:

- 1- como espécie gasosa
- 2- previamente vaporizado termicamente
- 3- por "*sputtering*" de um alvo do elemento

Os iões são extraídos do plasma, focados e acelerados a uma energia intermédia de 10-30 keV, seguindo-se uma purificação do feixe, fazendo-o passar através de um íman electromagnético. Selecciona-se, assim, somente o tipo de iões pretendidos [1, 4].

A classificação dos feixes iónicos segundo a sua energia varia de autor para autor. No entanto, é do consenso geral [1, 3, 4, 5] que a energia de feixes para implantação iónica varia entre os 10 keV e os 500 keV. Abaixo dos 10 keV situam-se os feixes para outros tipos de revestimentos como "*ion plating*", "*sputtering*" e deposição por plasma onde o objectivo é a deposição de uma fina camada à superfície do material. Os feixes de alta energia, da ordem dos MeV, têm ainda uma utilização muito limitada, quer devido à dificuldade em obter feixes tão energéticos, quer devido aos altos custos envolvidos em todo o processo. Actualmente, e em sistemas metálicos, a maior aplicação desta técnica está relacionada com o fabrico de espelhos para lasers de alta energia [5].

Os implantadores iónicos, obedecem, em regra geral, todos ao mesmo tipo de construção, podendo-se considerar 5 secções principais (Fig. 1.1) [3, 5, 6]: uma fonte iónica, uma zona de extracção do feixe, outra de purificação e por fim a de aceleração e a de deflexão electrostática do feixe. Na Fig. 1.1 representa-se esquematicamente um implantador iónico para azoto. O gás é introduzido na câmara 1 e é ionizado, dando origem a um plasma, donde são extraídos os iões que irão formar o feixe, o qual será posteriormente purificado e acelerado antes de embater no alvo.

As principais dificuldades de todo este processo são:

- a obtenção de feixes sem impurezas e de densidade uniforme, que é conseguida através de um cuidadoso estudo de todo o sistema de extracção iónica
- a dificuldade que existe em produzir uma densidade de material implantado uniforme, que é ultrapassada através de um sistema de deflexão electrostática do feixe, obrigando-o a varrer toda a superfície do alvo [5, 6, 7].

Separação iónica

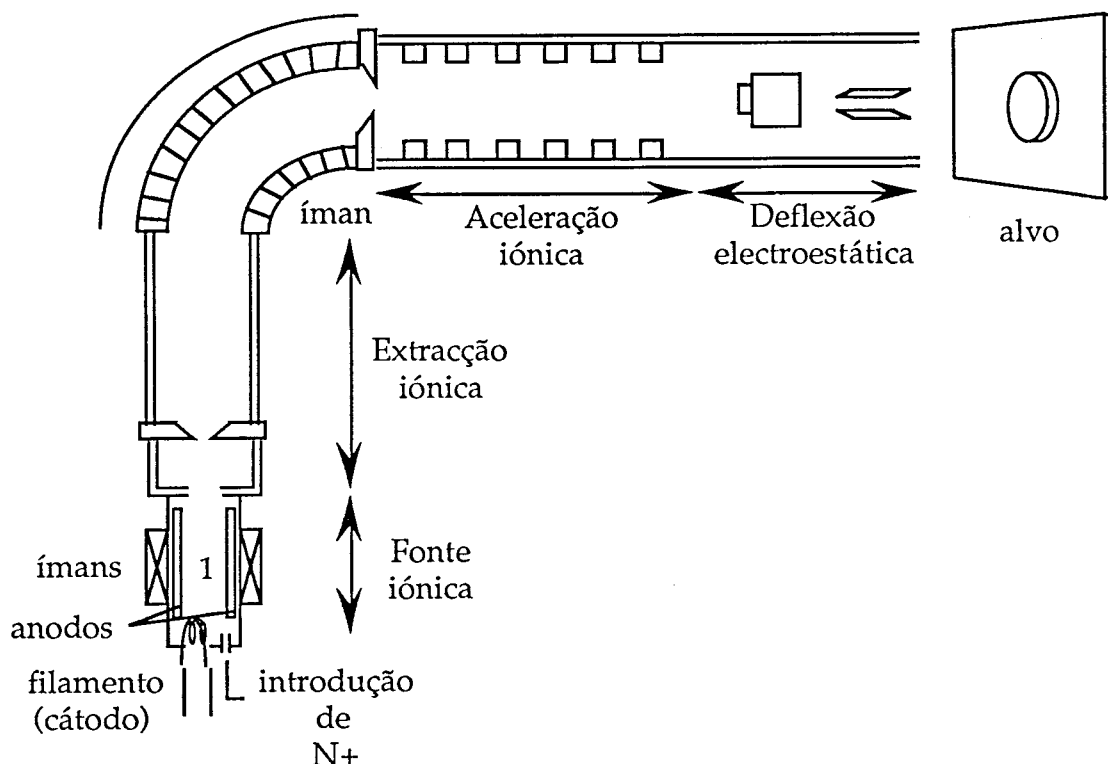


Fig. 1.1 - Implantador de azoto [7, 8].

A máquina pode ser dividida em 5 secções principais:

Fonte - Extracção - Separação - Aceleração iónica e Deflexão electrostática

A implantação de materiais metálicos, nomeadamente iões pesados como o tungsténio, reveste-se ainda de maiores problemas. Existe uma grande dificuldade a nível técnico (maior do que na implantação de elementos gasosos) de criar, controlar e articular um plasma com o sistema de extracção do feixe.

A concepção de um bom sistema de extracção é fundamental na obtenção de feixes extremamente uniformes e puros, para que possam ser submetidos a uma correcta separação e aceleração iónicas; caso contrário, obtêm-se feixes não homogéneos que comprometem seriamente a qualidade final da implantação.

Existem vários tipos de fontes iónicas [3, 5], mas as mais utilizadas na implantação de materiais metálicos são as de cátodo quente. O seu princípio de funcionamento é bastante simples, resumindo-se a uma descarga iónica entre um cátodo aquecido, composto por um filamento de W, Ta ou Mo, e um ânodo, formando-se um arco entre estes dois pólos. As fontes iónicas tipo Freeman, esquematizada na Fig. 1.2, pertencem a este grupo. Estão também equipadas com um forno, que pode atingir temperaturas até aos $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, permitindo a vaporização de sólidos.

Além do plasma existem ainda outros meios que permitem obter feixes iónicos para implantação de materiais metálicos, tais como: as fontes de metal líquido e a ionização superficial. Contudo, é o plasma que, para uma gama mais alargada de tipos de iões a implantar, melhor qualidade de feixes produz, permitindo a adaptação do implantador às condições óptimas de extracção do feixe.

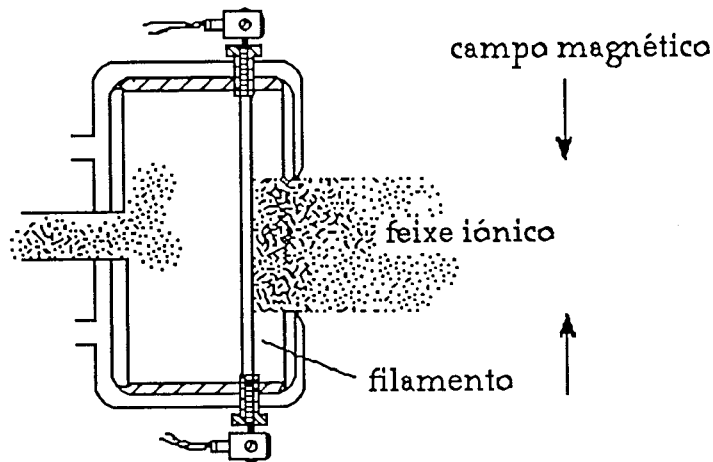


Fig. 1.2 - Fonte iónica para implantação de materiais metálicos, tipo Freeman [5]

Após a formação, purificação e aceleração do feixe, os iões chocam com o substrato com uma energia cinética 4 a 5 ordens de grandeza superior à energia de ligação do material do substrato (≈ 25 eV). À medida que o ião penetra no sólido vai perdendo continuamente a sua energia, através de mecanismos de colisão com os átomos do substrato, até ficar aprisionado na sua rede, levando todo este processo cerca de 10^{-14} s.

Os principais processos de perda de energia são [9]:

- i - a colisão directa entre o ião acelerado e os núcleos dos átomos do substrato
- ii - a colisão entre os iões acelerados e os electrões do substrato
- iii - processos de transferência de carga entre os iões do feixe e os átomos do substrato

O primeiro processo é o principal mecanismo quando temos feixes de baixa energia ou quando este é constituído por materiais pesados. O seu efeito no material de base é significativo, podendo mesmo levar à deslocação dos átomos do substrato da sua situação de equilíbrio na rede para outras posições - *scattering*, ou mesmo levar ao arranque de átomos superficiais - *sputtering*. O segundo é o efeito predominante para feixes de mais alta energia, ou quando o feixe é composto de iões leves (H, He, Li). Contrariamente ao mecanismo anterior, o projectil não sofre grandes desvios ao penetrar no alvo por a massa do ião ser sempre bastante superior à do electrão. O último é um processo de perda de energia com tão fraca participação que por vezes nem sequer é considerado [10]. No entanto, reveste-se de alguma importância por ter como consequência directa a alteração da carga do projectil, influenciando directamente nos mecanismos anteriores.

São os processos de colisão, dependentes da energia de aceleração do feixe, do tipo de ião a implantar e do tipo de substrato, que vão determinar qual a profundidade a que os iões acelerados conseguem ser implantados. Representando num plano a variação da concentração da espécie implantada em função da profundidade atingida no substrato, obtém-se uma curva tipicamente gaussiana à qual se dá o nome de curva de fluência (Fig. 1.3).

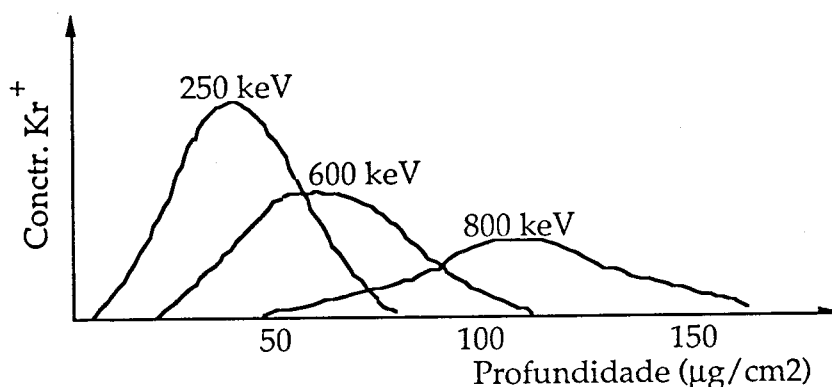


Fig. 1.3 - Curvas de fluência de energias de feixe de 250, 600 e 800 keV para o sistema $\text{Kr}^+ \text{Al}_2\text{O}_3$ [9]

As curvas de fluência podem ser determinadas teoricamente, pois *a priori* podem-se calcular matematicamente as contribuições individuais de cada processo de perda de energia do ião incidente, determinado-se assim a profundidade a que este se imobiliza na rede.

O bombardeamento iônico, como já foi referido, pode provocar *sputtering* e *scattering* dos átomos do substrato, além da formação de fases metaestáveis e defeitos na rede. Por vezes, nos policristais, ocorre mesmo um fenómeno muito usual em monocristais que é a canalização (*channelling*) do feixe, em que o ião incidente consegue passar entre dois planos de átomos do alvo sem encontrar obstáculos, parando a uma profundidade maior do que a esperada.

O cálculo teórico das curvas é por isso difícil e não muito rigoroso, pelo que há necessidade de caracterizar, após a implantação o sistema obtido quanto a:

- 1- perfil de fluência
- 2- posição na rede dos átomos implantados
- 3- natureza dos defeitos criados
- 4- identificação das fases formadas

Várias técnicas de análise de superfície podem ser usadas nesta caracterização [11], tais como a Espectroscopia de Electrões Auger (AES), Espectroscopia de Fotoelectrões X (XPS) ou a Espectroscopia de Iões Secundários (SIMS), capaz de detectar hidrogénio e variações de composição na ordem dos p.p.b.. As técnicas de Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS) e *channelling* são também bastante usadas em Ciência dos Materiais, permitindo caracterizar qualitativa e quantitativamente o sistema implantado. As técnicas de Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) e de Varrimento (SEM) têm a vantagem de permitirem uma visualização dos sistemas, caracterizando-os morfológicamente.

1.3 - Vantagens e Desvantagens

A limitada aplicação da implantação iónica a nível industrial deve-se essencialmente aos custos de todo o processo; só a máquina pode custar entre \$200 000 e \$1 000 000 (valores de 1983), traduzindo-se o custo da implantação em cerca de \$0,5 a \$4 por cm² [12, 13]. Esta técnica tem vantagens significativas em relação a outros processos, havendo mesmo situações em que as características superficiais desejadas do material só são atingidas através da implantação de determinado elemento. Resumidamente, as vantagens são [7, 5, 13]:

- i - qualquer elemento pode ser implantado
- ii - pode haver formação de fases intermetálicas que aumentem a resistência mecânica superficial do substrato
- iii - é um processo que não envolve aumento de temperatura do substrato, ou pelo menos um aumento significativo, pelo que pode ser aplicado como etapa final de fabrico, não alterando qualquer tratamento prévio que o material tenha sofrido
- iv - não altera as dimensões finais das peças, podendo-se, assim, tratar as superfícies em estado de acabamento final, mesmo que as tolerâncias dimensionais sejam muito apertadas
- v - não existe uma interface descontínua entre a zona implantada e o resto do material, pelo que não se põem problemas de adesão
- vi - é uma técnica limpa, não produzindo subprodutos poluentes

O uso de peças tratadas por implantação iónica torna-se justificável quando se obtém um compromisso óptimo entre os custos e a melhoria das propriedades, como nos casos em que:

- a substituição de determinada peça é bastante difícil
- a falha em serviço leva a consequências catastróficas

Por isso, actualmente, as aplicações metalúrgicas significativas deste tipo de revestimento confinam-se às indústrias aeronáutica e aeroespacial, na produção de peças para trens de aterragem, rolamentos, válvulas de motores, turbinas, e à produção de biomateriais, revestindo implantes dentários, próteses de joelho e cabeças de próteses da anca.

2 - Os Materiais

O alumínio, o magnésio e respectivas ligas são actualmente dos materiais mais usados na indústria aeronáutica e espacial, por apresentarem uma boa relação peso / resistência mecânica. No entanto, a sua utilização é por vezes preterida em relação a outros materiais, tais como as ligas de Ti, devido às baixas resistências à corrosão que apresentam em determinados meios. O revestimento do magnésio e do alumínio por

implantação iónica tem, por isso, como um dos seus objectivos o aumento da sua resistência à corrosão.

Os alvos usados neste trabalho foram, por razões de estudo, alumínio e magnésio com elevados graus de pureza, pelo que, neste capítulo, se pretende somente apresentar sumariamente algumas características e aplicações destes materiais.

2.1 - O Magnésio

O magnésio e suas ligas, apesar da sua excelente relação resistência mecânica/peso (é dos materiais mais leves, com uma densidade de 1.74), não são dos materiais mais usados a nível industrial, devido à sua baixa resistência à corrosão em quase todos os ambientes. São, no entanto, bastante utilizados no fabrico de alhetas de refrigeração e peças de motores, quer para a indústria aeronáutica quer para a indústria automóvel [14]. A sua posição bastante anódica na Série de Forças Electromotrizes (Tab. 1.1) leva-o a ser utilizado com frequência como ânodo de sacrifício no método de protecção catódica.

Equilíbrio Metal/ião	Potencial de eléctrodo vs.eléctrodo de H a 25°C, volts
Au - Au ³⁺	+ 1.498
Pt - Pt ²⁺	+ 1.2
Pd - Pd ²⁺	+ 0.987
Ag - Ag ⁺	+ 0.799
Hg - Hg ₂ ²⁺	+ 0.788
Cu - Cu ²⁺	+ 0.337
H ₂ - H ⁺	0.000
Pb - Pb ²⁺	- 0.126
Sn - Sn ²⁺	- 0.136
Ni - Ni ²⁺	- 0.250
Co - Co ²⁺	- 0.277
Cd - Cd ²⁺	- 0.403
Fe - Fe ²⁺	- 0.440
Cr - Cr ³⁺	- 0.744
Zn - Zn ²⁺	- 0.763
Al - Al ³⁺	- 1.662
Mg - Mg ²⁺	- 2.363
Na - Na ⁺	- 2.714
K - K ⁺	- 2.925

Tabela 1.1- Série de Forças Electromotrizes, *in* M.G., Greene, N.D., "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, Inc., 1983

Segundo a bibliografia, Akavipat *et al.* [15] foram os primeiros a publicar resultados de Mg implantado com B⁺, com resultados que se revelaram bastante animadores. Mais tarde, o mesmo grupo procedeu ao estudo dos sistemas B⁺Mg e B⁺Mg-Al-Zn (AZ91C) a várias fluências e energias de feixe, constatando uma tendência dos sistemas na direcção de um aumento da resistência à corrosão.

2.2 - O Alumínio

O alumínio e suas ligas são dos materiais mais usados e estudados actualmente, devido à sua excelente relação peso/resistência mecânica e à sua resistência à corrosão. São usados em áreas tão diversas como a construção civil, produção automóvel, electrónica e semicondutores [16].

Tal como o demonstra a sua posição bastante anódica na tabela de forças electromotrizes (Tabela 1.1), o alumínio não ligado é um material bastante reactivo. A sua resistência à corrosão é conferida pela formação espontânea, em contacto com o ar, de um filme fino (≈ 5 nm), compacto e aderente de óxido de alumínio. Vários tipos de filmes podem também ser artificialmente produzidos através do processo de anodização [17], com características variáveis, dependendo da utilização a que o material vai estar sujeito.

A implantação iónica em alumínio, segundo estudos já executados, reduz a susceptibilidade deste material à corrosão localizada. Estudos levados a cabo por Brown e Mackintosh [18] e Mackintosh *et al.* [19] mostram que algumas espécies implantadas modificam e ajudam o crescimento do filme inicial não poroso de óxido durante a anodização, o que resulta numa posterior modificação das propriedades de resistência à corrosão. Venkatraman *et al.* [20] implantaram N, V, Ti e verificaram um aumento de resistência à corrosão em soluções neutras de cloreto. Al-Saffar *et al.* [21] estudaram a influencia do Mo no Al e na liga 7075-T6, em soluções com e sem cloretos, tendo o efeito sido bastante benéfico.

Estudos sobre a implantação de alumínio com tungsténio estão ainda numa fase preliminar. Shaw *et al.* [22] estudaram a resposta electroquímica, perante a polarização anódica, de filmes de Al-W depositados por "co-sputtering" em monocristais de Si, constatando um aumento do potencial de picada. Na pesquisa bibliográfica efectuada foram encontradas alguns trabalhos, já acima referidos, sobre a implantação iónica de Al com diversos iões. Até ao presente, não se conseguiram obter quaisquer referências sobre a caracterização electroquímica de sistemas de Al implantados com W.

3 - Técnicas Electroquímicas

A caracterização electroquímica das superfícies de Al e Mg implantadas foi executada através de várias técnicas. Com este subcapítulo pretende-se fazer a sua descrição, de um modo sucinto.

3.1 - Ensaio de Perda de Peso

São os de mais simples execução. O peso da amostra é registado antes e após a imersão na solução de ensaio. A velocidade de corrosão é calculada através da perda de peso por unidade de área e por unidade de tempo.

Apesar de requererem um baixo investimento em equipamento, têm algumas desvantagens. São bastante morosos, especialmente se o material é bastante resistente, não apresentando, por isso, uma perda de peso mensurável. Em materiais que apresentam formas de corrosão cuja perda de peso não é significativa, tipo corrosão por picadas, as velocidades de corrosão encontradas são baixas. No entanto, este tipo de corrosão é responsável por falhas catastróficas de equipamento. Dão muito pouca informação acerca dos mecanismos e da cinética dos processos de corrosão. Os valores da velocidade de corrosão são por vezes afectados de um erro associado à impossibilidade de uma completa remoção dos produtos de corrosão.

Este ensaio encontra-se normalizado pela American Society of Testing Materials (ASTM) na norma G31-72 [23].

3.2 - Ensaio de Medição do Potencial em Circuito Aberto

Este ensaio tem como objectivo a determinação do Potencial de Corrosão (E_{corr}) do material em estudo.

O sistema, constituído pelo material e pelo electrólito, é deixado em repouso. O valor do potencial do material em relação a um eléctrodo de referência é o potencial de corrosão (Fig. 1.4). Este valor é uma primeira indicação das características do material, dado que, em geral, quanto mais negativo (anódico) for este valor menos resistente à corrosão é o sistema.

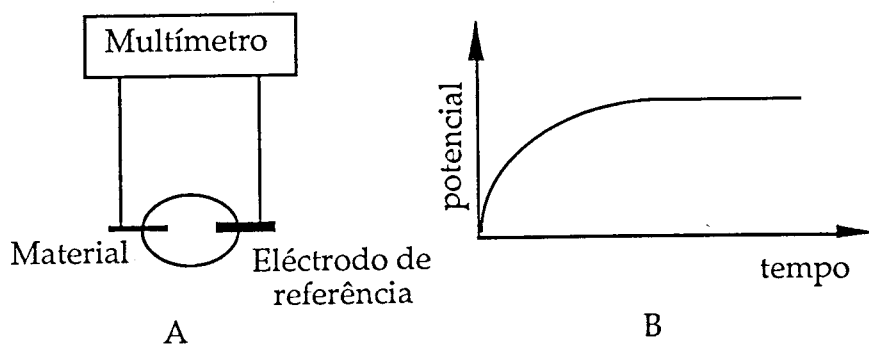


Fig. 1.4 - A - Montagem esquemática para determinação do E_{corr} de um material
B - Exemplo de uma curva experimental

Quando um material se corroi existem sempre duas reacções químicas: uma de oxidação e outra de redução. O potencial ao qual as velocidades destas duas reacções são iguais é o potencial de corrosão, traduzindo assim o equilíbrio atingido pelo sistema.

3.3 - Ensaio Potenciodinâmico

Tal como mostra a Fig. 1.5, este ensaio é executado com três eléctrodos - um eléctrodo de referência, um auxiliar (a platina) e a amostra.

Após a determinação do potencial de corrosão, e através de um potenciostato, o sistema pode ser sujeito a um varrimento de potenciais no sentido dos potenciais mais positivos que o de corrosão, ou no sentido inverso, sendo sempre o início do varrimento o potencial de corrosão. No primeiro caso executa-se uma polarização anódica e no segundo uma polarização catódica.

A maior parte das técnicas electroquímicas de caracterização e estudo de superfícies estão normalizadas. Os ensaios potenciodinâmicos encontram-se descritos na norma ASTM G5-82 [24].

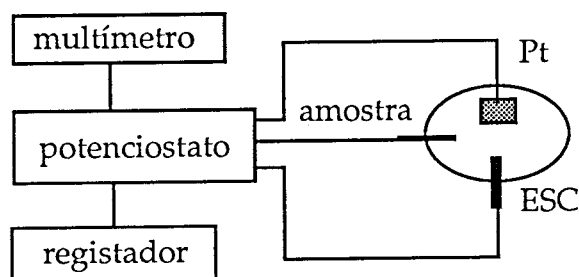


Fig. 1.5 - Esquema de montagem para execução de ensaios de polarização

A resposta do sistema é apresentada em gráfico bidimensional. No eixo dos yy' é representado o intervalo de varrimento de potenciais aplicados e, no eixo dos xx' é representado o logaritmo da densidade de corrente (i) atingida pela amostra, como se mostra esquematicamente na Fig. 1.6.

Estes diagramas são denominados diagramas de Evans.

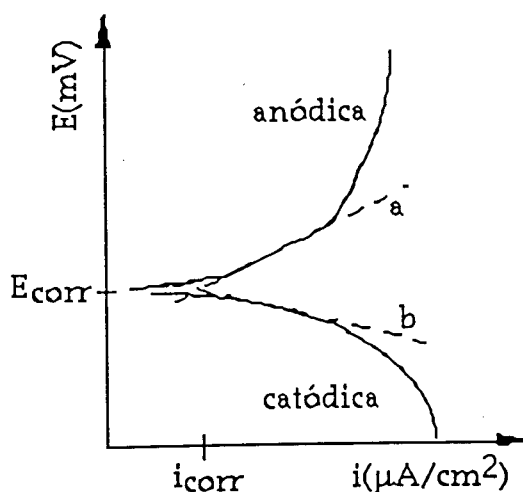


Fig. 1.6 - Representação gráfica das curvas de polarização anódica e catódica

Quando ocorre um processo de corrosão estamos sempre em presença de uma reacção oxidação-redução. Para uma reacção de eléctrodo o equilíbrio é caracterizado pela equação de Nernst (Eq. 1) que relaciona o potencial do eléctrodo (E) com a concentração dos reagentes e produtos:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R} \quad (1)$$

em que C_O e C_R são, respectivamente, as concentrações do reagente na forma oxidada e do produto na forma reduzida, R , T e F são, respectivamente, a constante dos gases perfeitos, a temperatura em K e a constante de Faraday; n é o número de electrões envolvidos na reacção.

Em 1905 [25], Tafel relacionou a sobretensão η (diferença entre o potencial aplicado e o potencial de equilíbrio do sistema) com a intensidade de corrente resposta (Eq. 2).

$$\eta = a \pm b \log i \quad (2)$$

As constantes de Tafel, a e b , podem ser encontradas através da extrapolação da zona rectilínea das curvas de polarização para $\eta=0$ (Fig. 1.6).

A substituição destes valores na equação de Stearn-Geary permite o cálculo do valor da densidade de corrente de corrosão, i_{corr} (Eq. 3):

$$i(E) = i_{\text{corr}} 10^{\frac{E-E_{\text{corr}}}{a}} - 10^{\frac{E-E_{\text{corr}}}{b}} \quad (3)$$

Sendo a velocidade de todo o processo dada pela lei de Faraday (Eq. 4).

$$v = \frac{i}{n F} \quad (4)$$

3.4 - Ensaio de Resistência de Polarização

O valor da resistência de polarização é um indicador mais preciso do que o potencial de corrosão para efeito da avaliação da resistência à corrosão de determinado material.

A técnica é em tudo semelhante aos ensaios de polarização, salvo a amplitude dos varrimentos de potencial que são da ordem de 10 a 20 mV em torno de E_{corr} , permitindo que o sistema evolua em situação próxima do estado estacionário.

Para baixos valores de η observa-se geralmente uma relação linear entre o potencial e a corrente, como é possível observar na Fig.1.7. Por este facto, este método também é conhecido por método da polarização linear.

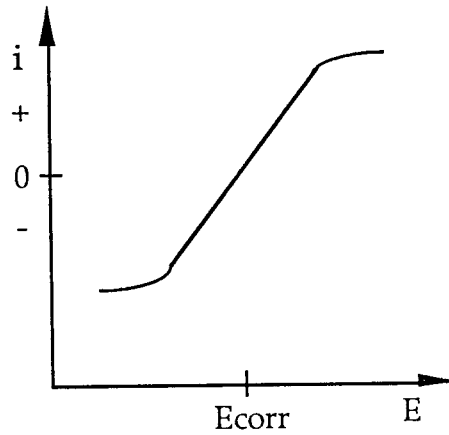


Fig. 1.7 - Curva-tipo de um ensaio de resistência de polarização.

O valor da resistência de polarização (R_p) é calculado através da multiplicação do declive da recta para $\Delta E=0$ pelo valor da área exposta, A (Eq.5).

$$R_p = A \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{\Delta E=0} \quad (5)$$

A relação entre a densidade de corrente de corrosão e a resistência de polarização é dada pela Eq. 6.

$$i_{\text{corr}} = \frac{\frac{a \times b}{2.303 (a+b)}}{R_p} \quad (6)$$

Por vezes, esta relação é apresentada com uma forma mais simples, em que o numerador é substituído por uma só letra, B (Eq. 7).

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (7)$$

Esta expressão permite concluir que quanto maior o valor de R_p maior é a resistência do material à corrosão. O cálculo da velocidade de corrosão é agora imediato, através da substituição do valor de i_{corr} na lei de Faraday (Eq.4).

3.5 - Ensaio Potenciostáticos

Como o nome indica, são ensaios realizados a potencial constante, registando-se, como resposta do sistema, a variação do valor da intensidade de corrente com o tempo (Fig. 1.8).

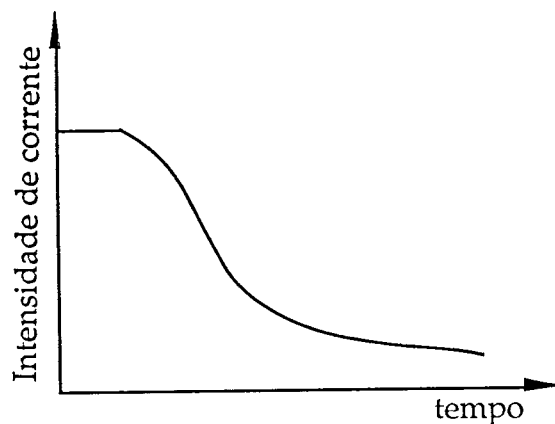


Fig. 1.8 - Curva potencioestática

O andamento das curvas revela a evolução do sistema em função do tempo, indicando se existe ou não formação de filmes de corrosão e se são ou não protectores. Se o filme formado na superfície do material apresentar características protectoras o valor da intensidade de corrente vai diminuindo com o tempo.

O crescimento do filme pode acontecer devido a dois mecanismos: migração iónica e permuta dos átomos de oxigénio com os do metal [26], podendo ser três os factores que o controlam:

- movimento de iões através da interface metal-filme
- movimento de iões através do filme
- movimento de iões através da interface filme-solução

A sua espessura (δ) é dada pela Eq. 8, onde k_0 , k_1 e τ são constantes e t é o tempo.

$$\delta = k_1 + k_0 \ln (t+\tau) \quad (8)$$

Derivando esta equação em relação a t e relacionando-a com as leis de crescimento de filmes segundo as teorias de migração e permuta iónica, a intensidade de corrente em função do tempo tem como expressão final:

$$i_f = a t^{-b} \quad (9)$$

em que $a=1/2$ e o valor de b pode variar entre 0,5 e 1.

Representando a curva obtida em coordenadas logarítmicas, poder-se-á encontrar uma linha recta cujo declive é $-b$. Este valor não pode ser usado para distinguir os dois mecanismos envolvidos na formação do filme, mas permite obter informações acerca das suas propriedades protectoras. À medida que o valor de b decresce aumenta a carga consumida na oxidação anódica, correspondendo a um filme menos protector [26].

3.6 - Espectroscopia de Impedância Electroquímica

Este tipo de ensaio foi desenvolvido em meados deste século [27] apresentando bastantes vantagens em relação às técnicas clássicas de polarização referidas em 3.3, 3.4 e 3.5 [28, 29].

Uma interface electroquímica metal/solução pode ser comparada com um circuito eléctrico que, perante um mesmo estímulo, tem uma resposta idêntica à do sistema. A célula electroquímica é solicitada por um sinal com duas componentes, uma d.c. à qual é sobreposta uma a.c., sendo esta última componente perfeitamente caracterizada quanto à sua amplitude e frequência.

A aplicação do sinal sinusoidal é feita, em geral, com um Analizador de Resposta em Frequência (FRA). Este aparelho permite definir as características da onda sinusoidal e a escolha do tipo de varimento de frequência. A resposta do sistema é automaticamente descodificada e apresentada sob a forma de um número imaginário, $a+bi$.

Na Fig. 1.9. está esquematizado o circuito eléctrico usado na realização dos ensaios de impedância electroquímica. A componente d.c. é aplicada ao sistema através do potenciostato, enquanto que a componente a.c. é aplicada pelo FRA. Um microprocessador ligado a este último aparelho permite fazer a aquisição automática dos dados da impedância e tratá-los matematicamente em *software* disponível.

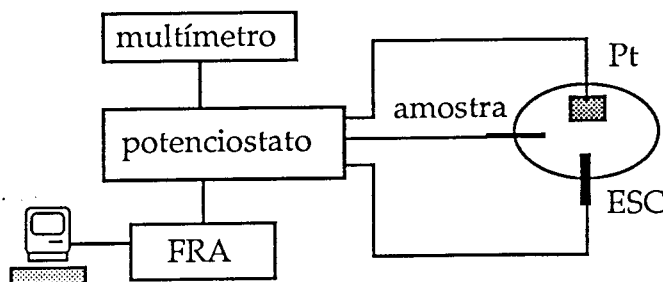


Fig. 1.9 - Montagem para ensaios de impedância com aquisição computadorizada de dados.

O valor da impedância pode ser representado bidimensionalmente sob diversas coordenadas [25, 30, 31]. No entanto, as formas mais correntes de representação são as de Bode e Nyquist. Na primeira representa-se como ordenada o logaritmo do módulo da impedância e como abcissa o logaritmo da frequência. Na segunda representação os valores real e imaginário da impedância são directamente representado nos eixos dos xx' e yy' , respectivamente (Fig. 1.10).

Dada a possibilidade de relacionar a resposta de uma célula electroquímica com a de um circuito eléctrico, Randles propôs o circuito assinalado na Fig. 1.10 F.

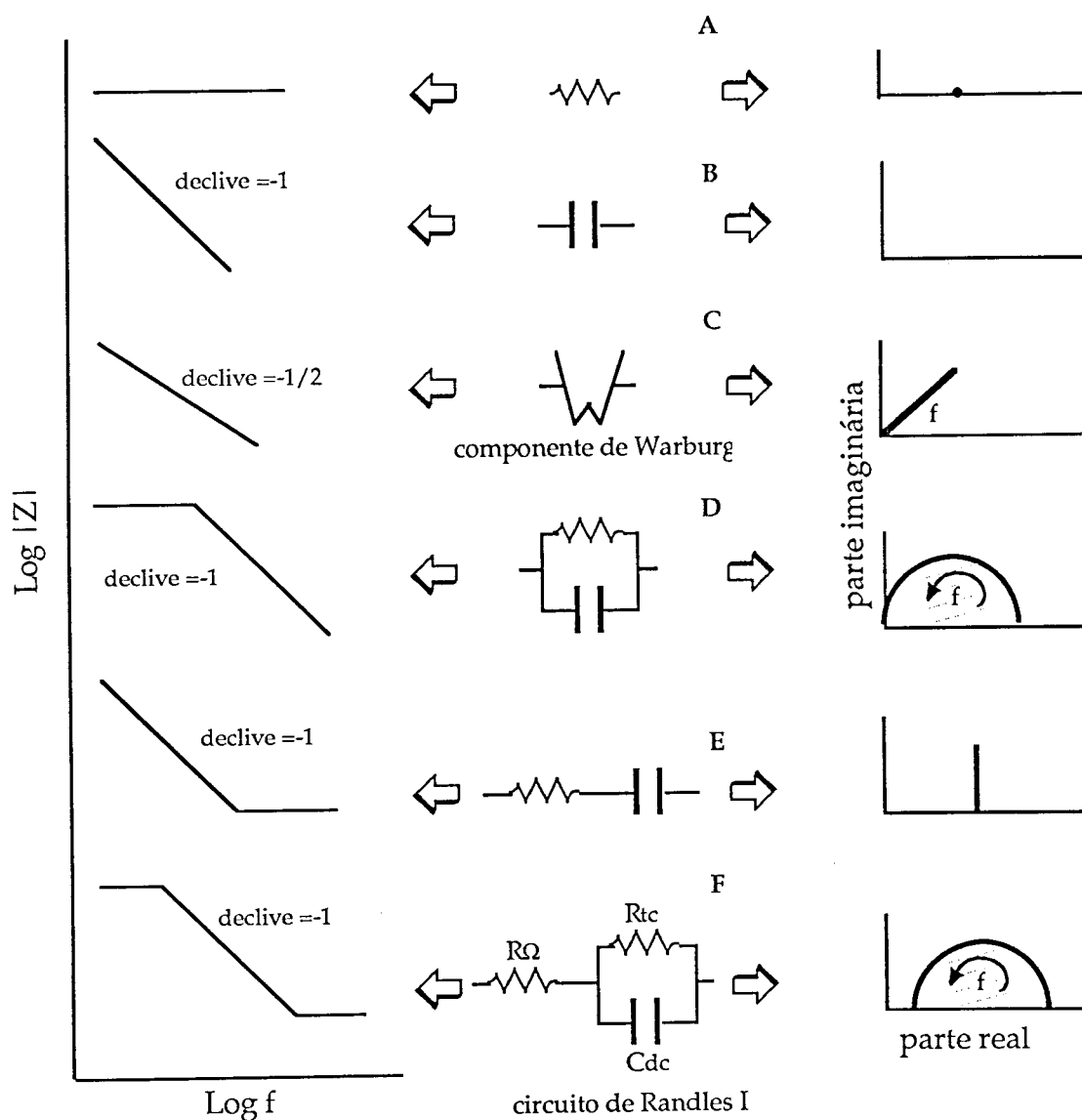


Diagrama de Bode

Diagrama de Nyquist

Fig. 1.10 - Representação em diagramas de Bode e Nyquist da resposta de vários componentes e circuitos eléctricos. f indica, nos diagramas de Nyquist, o sentido das mais altas frequências, [28]

A resistência R_Ω representa a resistência do electrólito ou dos produtos de corrosão; C_{dc} e R_{tc} em paralelo representam a interface em corrosão. C_{dc} traduz a capacidade da dupla camada eléctrica e R_{tc} a resistência de transferência de carga. Num sistema controlado por activação o valor de R_{tc} é equivalente ao valor da resistência de polarização, R_p [29, 32], podendo, por isso, ser substituído na Eq. 6 para determinação da velocidade de corrosão.

É difícil encontrar sistemas reais somente controlados por activação, existindo sempre efeitos difusionais. Randles propôs então um novo circuito, em que, em série com R_{tc} , aparece um componente, sem equivalente electrónico, que traduz a componente difusional do sistema. Na

Fig. 1.11 representa-se esquematicamente este novo circuito, também denominado de Circuito de Randles II.

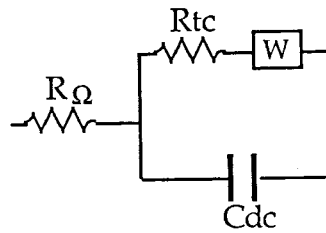


Fig. 1.11 - Circuito equivalente de Randles II

Este componente, sem equivalente electrónico, é a impedância de Warburg, cujo valor pode ser calculado pela equação (10), onde ω é a frequência angular e σ o coeficiente de Warburg, que é dado pela Eq. (11) [27, 29].

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{D_R^{-1/2} \exp(\alpha\phi) + D_O^{-1/2} \exp(-\beta\phi)}{\alpha \bar{C}_R \exp(\alpha\phi) + \beta \bar{C}_O \exp(-\beta\phi)} \quad (11)$$

em que α e β são os coeficientes de transferência anódico e catódico respectivamente. O valor de ϕ é dado pela igualdade $\phi = \eta n F / RT$ [27].

A impedância total do circuito é então igual a:

$$Z = R_\Omega + \frac{1}{j\omega C_{dc} + \frac{1}{R_{tc} + \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2}}} \quad (12)$$

Em termos de diagrama de Nyquist a resposta deste circuito tem a forma indicada na Fig. 1.12.

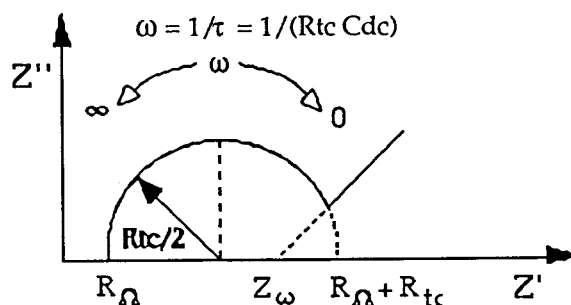


Fig. 1.12 - Representação de Nyquist para o Circuito de Randles II

Na mesma figura assinalam-se também os vários parâmetros que é possível calcular com esta representação:

- a resistência da solução, R_{Ω}
- a constante de tempo, calculada a partir da frequência cuja parte imaginária é máxima, τ
- a resistência de transferência de carga, R_{tc}
- a capacidade da dupla camada, C_{dc}
- a impedância de Warburg, Z_{ω}

É usual, na representação de Bode, indicar, além dos valores de $\log f$ e $\log |Z|$, simultaneamente a variação do ângulo de fase, δ , simplificando assim a detecção de máximos em sistemas com múltiplas constantes de tempo, dado que quando $\delta=45^\circ$ se observa uma inflexão, como se vê na Fig. 1.13. Outras vantagens destes diagramas são o de evitarem as longas medições relacionadas com a determinação de R_p a baixas frequências [31] e de simplificarem a obtenção de parâmetros em diagramas de Nyquist de difícil interpretação.

Na Fig. 1.13 é representado um diagrama de Bode com os parâmetros devidamente assinalados. De notar que se o declive na representação $\log |Z| - \log f$ for igual a -1 o sistema pode ser descrito como puramente capacitivo e se for igual a -0.5 ele é controlado por difusão (ver também a Fig. 1.10).

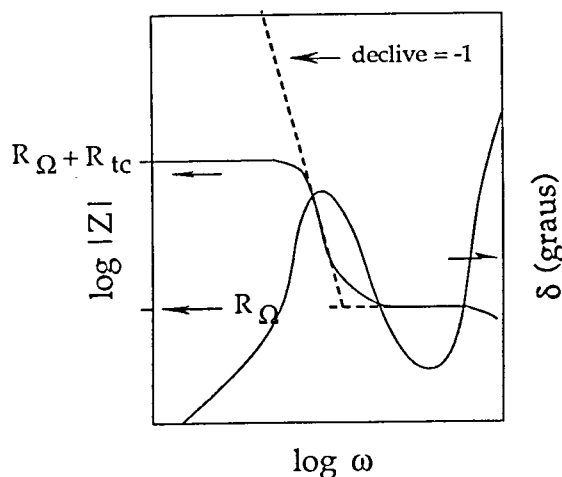


Fig. 1.13 - Representação de Bode

A utilização da espectroscopia de impedância electroquímica tem vindo a ser cada vez mais utilizada na caracterização de sistemas em corrosão. Os estudos podem ser efectuados automaticamente e rapidamente com o mínimo de perturbação do sistema, não necessitando da determinação dos coeficientes de Tafel, responsáveis pela maior parte dos erros cometidos na determinação das velocidades de corrosão pelos métodos estacionários. Permitem, ainda, o uso de electrólitos não aquosos, além de outras vantagens igualmente referidas na bibliografia, [27, 29, 33].

3.7 - Impedância de Mott-Schottky

Quando se introduz um metal numa solução forma-se uma interface, onde as cargas se distribuem da maneira descrita pelo modelo da dupla camada eléctrica. Quando se introduz um eléctrodo semiconductor num electrólito ocorrem permutas de cargas entre eléctrodo e electrólito que conduzem à igualização dos seus potenciais electroquímicos [31].

No caso dos semicondutores, o nível de portadores de carga é várias ordens de grandeza inferior ao existente nos metais, 10^{13} - 10^{18} at/cm³ e $\geq 10^{22}$ at/cm³ respectivamente [31, 34], pelo que o modelo que descreve esta dupla camada eléctrica é constituído por três zonas [27] esquematizadas na Fig. 1.14:

- zona de carga de espaço na solução (zona difusa de Gouy-Chapman)
- camada de Helmholtz
- zona de carga de espaço no semiconductor

A acumulação de cargas do lado do semiconductor provoca o aparecimento de um campo eléctrico na superfície, traduzindo-se num encurvamento das bandas electrónicas junto à interface. O encurvamento será positivo se o semiconductor for do tipo p, ou negativo se for do tipo n.

A partir da função de distribuição de Fermi-Dirac podem determinar-se as concentrações de equilíbrio dos portadores de carga no semiconductor. As concentrações de electrões na banda de condução e de lacunas na banda de valência são iguais para um semiconductor intrínseco ($n=p$), o que implica que o nível de energia de Fermi, E_f , seja igual a [27]:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{K T \ln \frac{N_c}{N_v}}{2} \quad (13)$$

em que E_c e E_v são, respectivamente, as energias dos bordos inferior da banda de condução e superior da banda de valência; N_c e N_v representam as densidades de estados nas bandas de condução e valência.

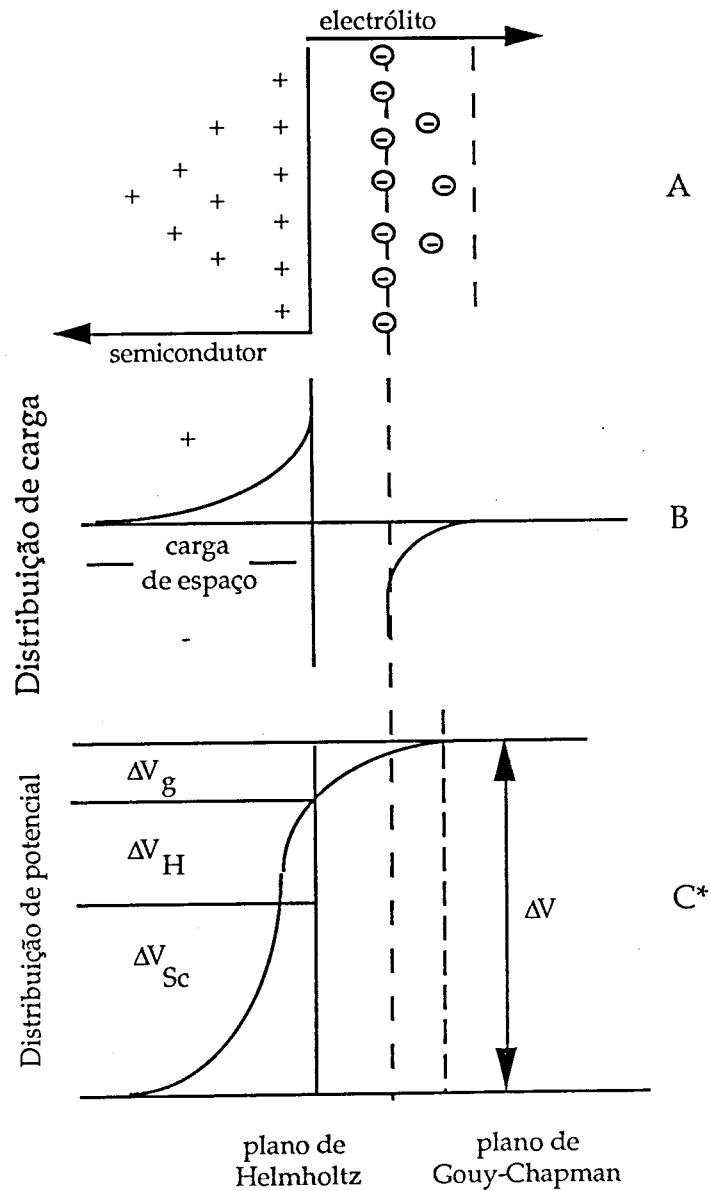


Fig. 1.14- Estrutura da dupla camada eléctrica para uma interface semicondutor/electrólito.

* a convenção do sinal do potencial é contrária à usualmente usada em electroquímica

No caso de um semicondutor extrínseco do tipo n a energia de Fermi é dada por [27, 31]:

$$E_f = E_c - K T \ln \frac{N_c}{N_d} \quad (14)$$

Nestas condições, a corrente eléctrica no interior do semicondutor é transportada pelos electrões, que constituem os transportadores maioritários. Existem ainda lacunas em concentrações desprezáveis, que constituem, por

isso, os transportadores minoritários. As equações (13) e (14) só são válidas para sistemas sem contacto com o electrólito.

O modelo de Mott-Schottky admite que todo o excesso de carga se encontra do lado do semiconductor na zona da carga de espaço e do lado do electrólito no plano exterior de Helmholtz, (Fig. 1.14).

Admitindo que:

- a queda de potencial na zona da carga de espaço é grande, comparativamente à energia térmica dos electrões
- que na camada de Helmholtz a carga acumulada será $|Q_H| = Q_{sc}$
- que existe uma variação linear do potencial através da camada de Helmholtz

teremos, para a queda de potencial na zona de Helmholtz,

$$\phi_H = 2 \left(\epsilon \epsilon_0 e N_D \right)^{1/2} \frac{d_H}{\epsilon_H \epsilon_0} \left(\phi_{sc} - \frac{K T}{e} \right)^{1/2} \quad (15)$$

sendo d_H e ϵ_H a espessura e a constante dielétrica da camada de Helmholtz, ϵ e ϵ_0 as constantes dielétricas do material e do vazio. De acordo com esta última equação, ϕ_H depende da queda de potencial na zona de carga de espaço, sendo sempre $\phi_H < \phi_{sc}$, admitindo-se então que as variações de potencial do eléctrodo só se reflectem sobre a zona da carga de espaço.

A relação de Mott-Schottky é deduzida da equação de queda de potencial na zona da carga de espaço [31, 27, 35] e traduz a seguinte igualdade:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{bp} - \frac{K T}{e} \right) \quad (16)$$

em que V_{bp} é o potencial de banda plana, que é o potencial ao qual $\phi_{sc}=0$, não havendo por isso deformação de bandas do semiconductor junto da interface semiconductor/electrólito.

Na realização de ensaios de impedância de Mott-Schottky é executado um varrimento de potenciais a frequência constante, fazendo-se a aquisição da impedância para cada valor de potencial previamente determinado. Na Fig. 1.15 é apresentado um esquema da aparelhagem utilizada.

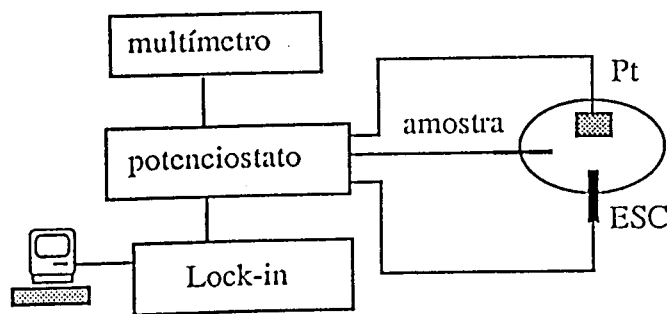


Fig. 1.15- Montagem para a realização de ensaios de impedância de Mott-Schottky.

Os dados são representados através de gráficos C^{-2} vs. potencial, como se mostra na Fig. 1.16.

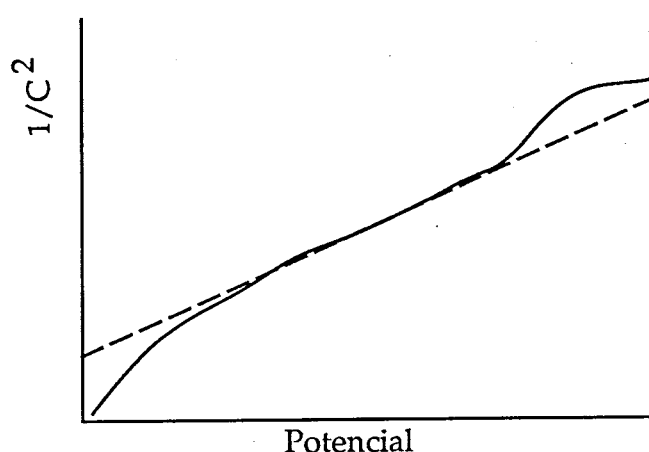


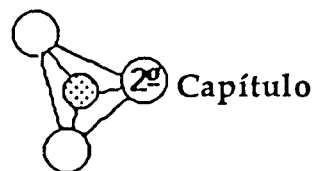
Fig. 1.16- Curva experimental de um ensaio de impedância de Mott-Schottky.

Partindo do pressuposto que um filme formado à superfície do eléctrodo de trabalho é estável e se comporta como um semiconductor, a relação de Mott-Schottky permite caracterizar e quantificar o filme quanto:

- ao tipo de condução electrónica
- à capacidade eléctrica
- à taxa de dopagem
- ao potencial de banda plana

desde que sejam conhecidas a sua constante dieléctrica e a área do eléctrodo, e quando a espessura da camada da carga de espaço for inferior à espessura do filme de passivação [27, 31].

Como todas as técnicas, a impedância de Mott-Schottky tem as suas limitações [27], dado que se assume que a junção Mott-Schottky é ideal; a análise dos resultados é ainda difícil e por vezes polémica, dado que certos filmes não podem ser descritos como semicondutores clássicos (zonas proibidas bem definidas e taxas de dopantes constantes), mas como Cahan *et al.* [36] propõem, um "*chemi-conductor*" - material cuja estequiometria pode variar devido à mudança de estados de valência em consequência das reacções de corrosão, modificando localmente a condutividade electrónica e/ou iónica do filme.



MÉTODOS EXPERIMENTAIS

A apresentação do procedimento experimental segue as operações laboratoriais executadas de um modo cronológico, desde a preparação das superfícies de magnésio e alumínio para implantação, até à caracterização electroquímica dos sistemas, realizada pelas técnicas já mencionadas no capítulo anterior.

1 - Preparação de Superfícies para Implantação

1.1 - Magnésio

O material foi fornecido em varões com ≈ 1 m de comprimento e 0,025m de diâmetro. Destes varões foram retirados, ao torno, discos com ≈ 2 mm de espessura, que posteriormente foram seccionados, dando origem a amostras de dimensões variáveis, mas com áreas nunca inferiores a 55 mm².

A análise química realizada por espectrofotometria de absorção atômica ao material base revelou um teor em Mg $\approx 99,8$ %.

As superfícies das amostras a implantar foram desbastadas em lixas de SiC de granulometria decrescente até 1000 mesh. A operação de desbaste era dada por concluída quando todas as marcas deixadas pelo buril tivessem sido eliminadas.

O polimento final foi feito quimicamente em HNO₃ p.a. (65 % v/v). As superfícies obtidas apresentavam-se brilhantes, mas não espelhadas, cobertas com uma camada de óxido de aproximadamente 200 nm de espessura, determinada por análise em RBS. Analisando, pela mesma técnica, superfícies no estado implantado, verificou-se que este óxido era removido aquando da implantação, por *sputtering*.

De um modo esquemático e sucinto, o protocolo de preparação das superfícies de Mg para implantação é apresentado na Fig. 2.1.

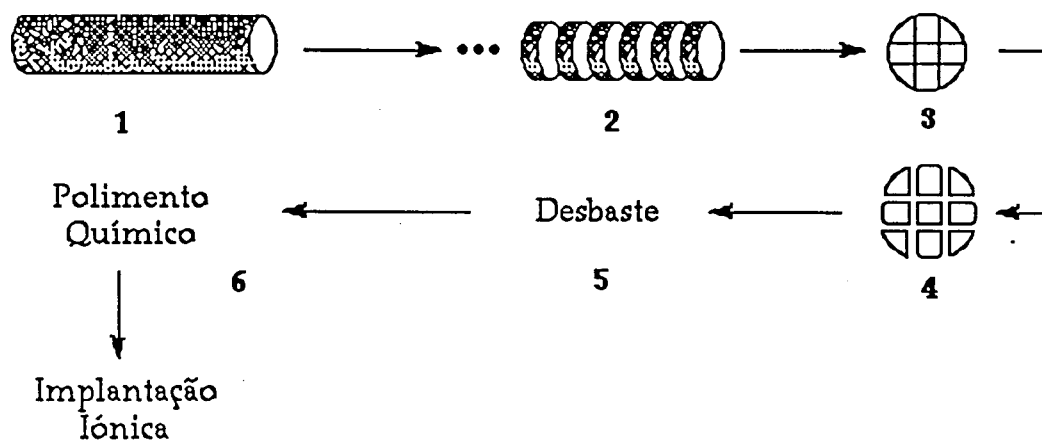


Fig. 2.1 - Sequência de preparação das superfícies de Mg para implantação iônica: 1 - varão de Mg, 2 - corte do varão em discos, 3 e 4 - seccionamento de um disco em 9 amostras

1.2 - Alumínio

O alumínio foi fornecido em varões de diâmetro igual a 10 mm.

A composição química foi determinada por *Proton Induced X-Ray Emission* (PIXE), revelando um teor em alumínio de 99,999 %.

O varão original foi seccionado, ao torno, em amostras de ≈ 5 mm de espessura. As superfícies destinadas à implantação sofreram uma sequência de desbaste, em lixas de SiC de granulometria decrescente até 1000 mesh, seguido de polimento em panos impregnados com diamante em aerosol, até $1\ \mu\text{m}$ de granulometria. O acabamento final foi executado com uma suspensão de óxidos de alumina e magnésio de granulometria igual a $0,04\ \mu\text{m}$, deixando as superfícies perfeitamente espelhadas.

Na Fig. 2.2 representa-se a sequência de operações necessárias à preparação superficial do alumínio para implantação iônica.

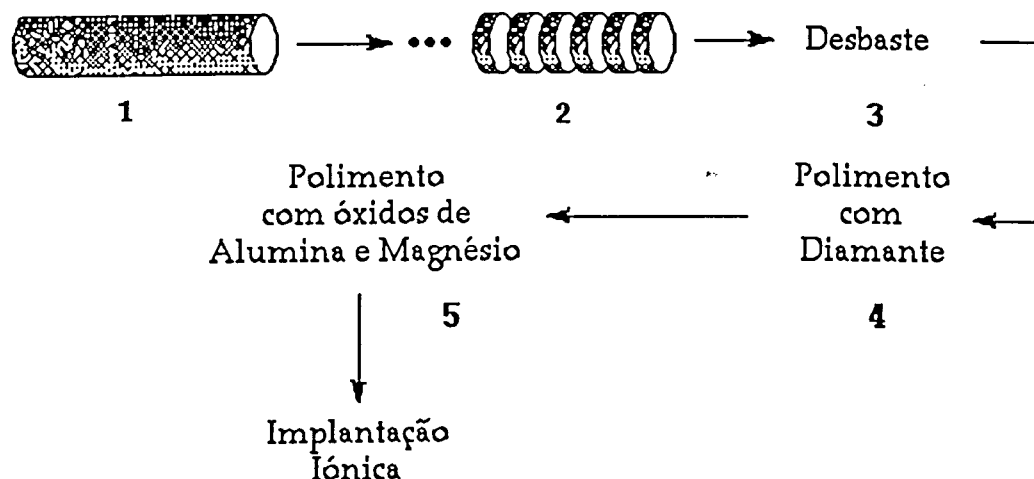


Fig. 2.2 - Sequência de preparação de superfícies de Al para implantação iônica

2 - Implantação Iônica dos Substratos

2.1 - Magnésio

Todas implantações foram executadas no Laboratoire Phase/CNRS, em Estrasburgo.

Foram implantados três tipos de iões: H^+ , N^+ e B^+ com as energias de feixe e fluências apresentadas na Tabela 1.

Durante a implantação a temperatura do substrato manteve-se abaixo dos 50 °C, excepto na implantação de hidrogénio, em que a temperatura atingiu os 150 °C durante alguns segundos.

As superfícies implantadas foram caracterizadas por RBS, antes e após a implantação, usando um acelerador de partículas, tipo Van de Graaff, de 2 MeV.

A Fig. 2.3 mostra um espectro de RBS representativo do sistema $N^+ Mg$ 6E16 iões/cm². É de salientar a presença de algum oxigénio, proveniente do filme formado à superfície em consequência do polimento químico. No entanto, a análise dos espectros de RBS registados em amostras implantadas com 4E17 iões/cm² não revelou a existência de oxigénio, dado que, provavelmente, o filme de óxido foi destruído por *sputtering* durante a implantação.

Tabela 2.1 - Condições de implantação para o magnésio.

Tipo de Ião Implantado	Energia do Feixe (keV)	Fluências (iões/cm ²)
H^+	5	1E16
N^+	40	1E16
		3E16
		6E16
		1E17
		4E17
	80	3E16
		6E16
		1E17
		2E17
		4E17
B^+	50	5E16
		8E16
		1E17
		2E17
	80	1E15
		1E16

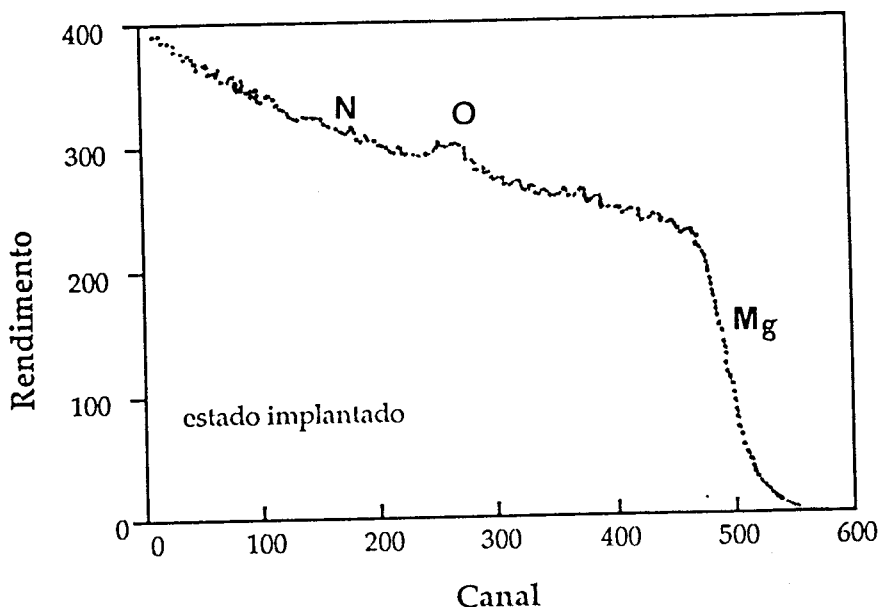


Fig 2.3 - Espectro de RBS de uma superfície de $\vec{N}\underline{Mg}$ 6E16 at/cm²

2.2 - Alumínio

As implantações foram executadas em Harwell (Inglaterra) e na Dansfisik (Dinamarca) nas condições indicadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Condições de implantação para o alumínio

Tipo de Ião Implantado	Energia do Feixe (keV)	Fluências (iões/cm ²)
W ⁺	40	4E16
	150	4E16

A análise superficial dos sistemas após implantação foi feita por RBS, revelando, para as amostras implantadas a 40 keV, superfícies livres de sujidade, obtendo-se somente no espectro o sinal do alumínio e do tungsténio, como se observa na Fig. 2.4. Quanto às amostras implantadas a 150 keV obtêm-se igualmente superfícies livres de impurezas, mas ligeiramente oxidadas.

O perfil de fluência foi experimentalmente obtido para o sistema $\vec{W}\underline{Al}$ 40 keV (Fig. 2.5), constatando-se que a dose nominal implantada é de 4E16 iões/cm², sendo homogénea em toda a superfície; o alcance projectado (altura máxima da gaussiana) é de ≈ 25 nm e a dispersão no alcance (largura da banda a meia altura) ≈ 45 nm $\pm 10\%$.

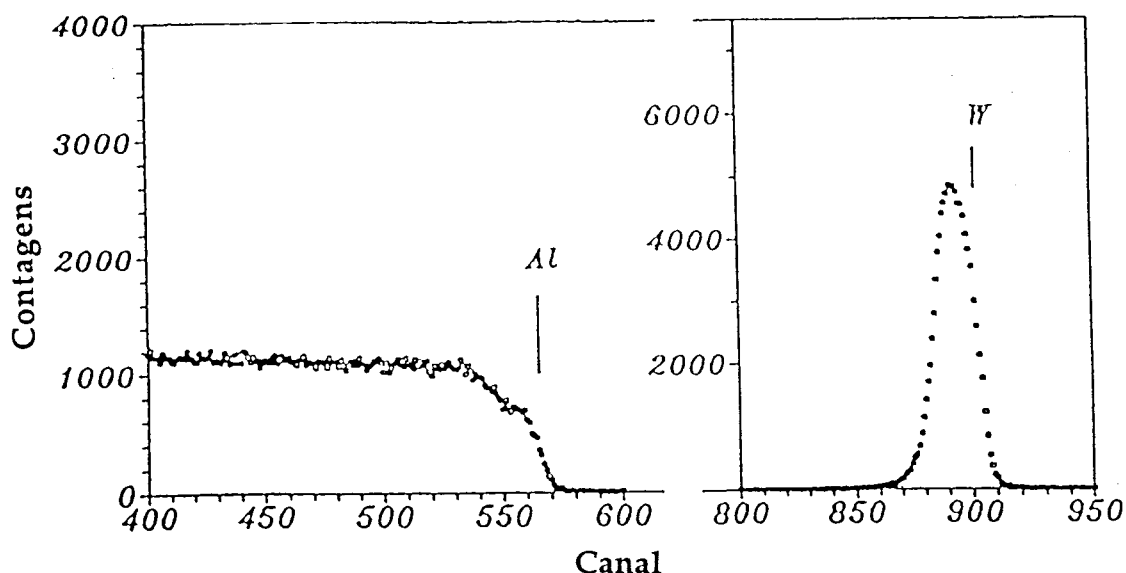


Fig. 2.4 - Espectro RBS de uma superfície de $\overline{W}/\underline{Al}$ 4E16 iões/cm² 40 keV

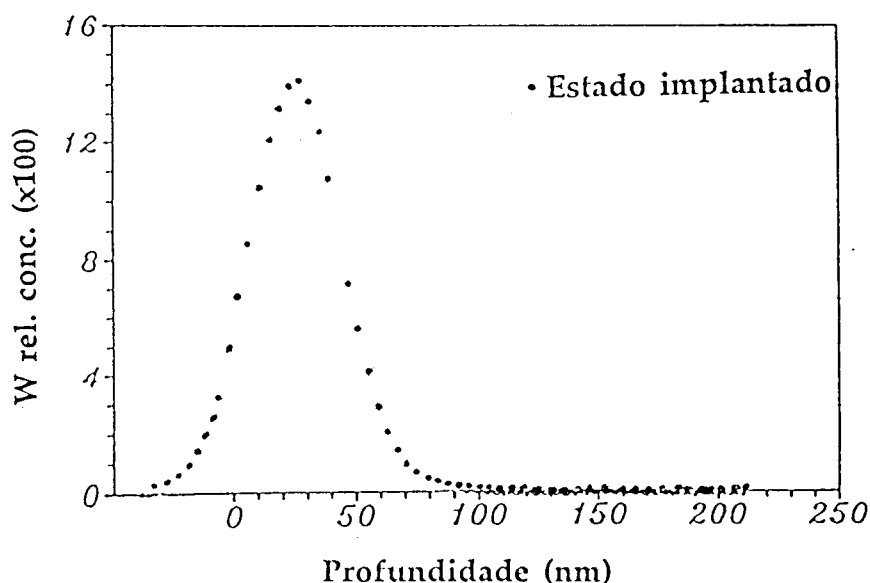


Fig. 2.5 - Perfil de fluência - sistema $\overline{W}/\underline{Al}$ 4E16 iões/cm² 40keV

Das amostras implantadas a 40 keV quatro foram sujeitas a tratamentos térmicos. O objectivo era estabelecer uma relação entre a resistência à corrosão e o aparecimento de fases mataestáveis resultantes da implantação, bem como determinar qual o comportamento difusional do tungsténio na matriz de alumínio. Os discos de $\overline{W}/\underline{Al}$ foram tratados termicamente em vácuo ($\approx 10^{-7}$ mbar) durante 80 minutos às temperaturas de 280, 350, 410, 450, 485, 520, 570 e 620 ± 2 °C. A concentração de tungsténio em profundidade foi obtida por RBS usando um feixe de partículas α com energia de 1,6 MeV e detectores a 140° e 180° com resoluções de 14 e 20 keV respectivamente.

3 - Ensaios Electroquímicos

3.1 - Equipamento

Na dos ensaios electroquímicos foi usado o seguinte equipamento:

- | | |
|-------------------------------|--|
| - potenciostato | marca - Thompson & Associates
modelo - Ministat |
| - gerador de rampa | marca - Thompson & Associates
modelo - DRG16 |
| - multímetro | marca - Philips
modelo - PW 9409 |
| - FRA | marca - Solartron
modelo - 1250 |
| - amplificador <i>lock-in</i> | marca - EG & G
modelo - 5208 |
| - computador | marca - Olivetti
modelo - PCS 286 |

Dependendo do tipo de ensaio, as ligações entre os equipamentos foram executadas segundo os esquemas de montagem já apresentados no 1º capítulo.

Todos os ensaios foram executados numa célula dimensionada segundo a norma ASTM número G5-82 [24].

O eléctrodo de referência utilizado foi o eléctrodo saturado de calomelanos (ESC), pelo que todos os potenciais apresentados neste trabalho a ele se referem. O eléctrodo auxiliar foi a platina.

Os ensaios electroquímicos foram realizados em soluções preparadas com água destilada e reagentes p. a.. Antes de cada ensaio, e pelo menos durante duas horas, as soluções eram desarejadas com azoto U com um caudal de 22 ml/minuto.

3.2 - Preparação das Amostras

A ligação eléctrica das amostras aos aparelhos foi executada em três etapas (Fig. 2.6):

i - colagem, com uma cola à base de cianoacrilatos, do fio condutor à parte posterior da amostra, de tal modo que parte do fio ficasse a descoberto

ii - estabelecimento do contacto eléctrico entre o fio e a amostra com prata coloidal

iii - pintura com verniz (Lacomit) de todas as superfícies menos a da zona a ser ensaiada

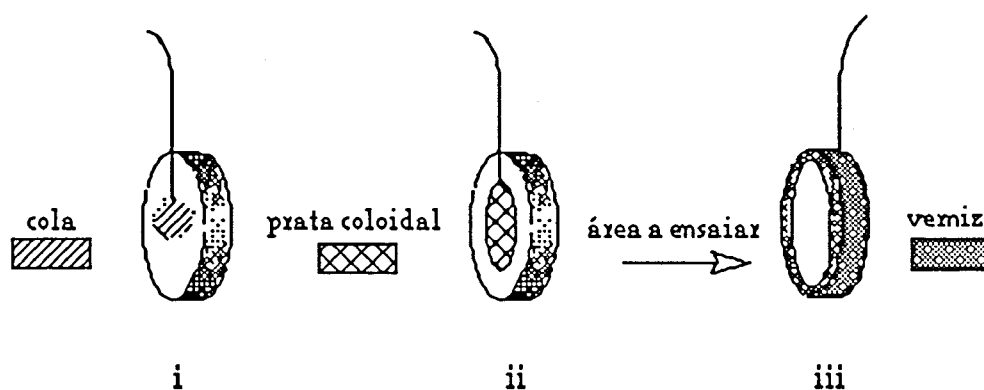


Fig 2.6 - Sequência de montagem das amostras para realização de ensaios electroquímicos

Após a montagem das amostras, o contacto eléctrico foi testado com um multímetro. Sempre que o valor da resistência medida entre o fio condutor e a amostra ultrapassasse os $0,5 \Omega$ a montagem era rejeitada.

3.3 - Ensaio de Perda de Peso

Este tipo de ensaio foi realizado somente para caracterização de Al não implantado.

Prepararam-se amostras com dois estados superficiais: desbaste com lixa de SiC de granulometria igual a 1000 mesh e polimento com óxidos de alumina e magnésio de $0,04 \mu\text{m}$ de granulometria. As amostras foram pesadas antes de serem mergulhadas numa solução de $0,05 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ durante 13 dias. Após a conclusão do ensaio foi registado o seu peso final e determinada a velocidade de corrosão.

3.4 - Ensaio de Medição do Potencial em Circuito Aberto

Todos os ensaios foram executados usando uma montagem semelhante à da Fig. 1.4. O valor do potencial das amostras foi registado em função do tempo. Se este valor se mantivesse constante pelo menos durante dez minutos, o mesmo potencial era considerado como o potencial de corrosão, E_{corr} .

3.5. - Ensaios Potenciodinâmicos

As amostras foram polarizadas, anódica e catódicamente, à velocidade de 10^{-4} V/sec. O início do varrimento ocorreu sempre ao E_{corr} , independentemente do tipo de polarização executada.

3.6 - Ensaios de Resistência de Polarização

A velocidade de varrimento de potencial foi idêntica à aplicada nos ensaios potenciodinâmicos. O intervalo de potenciais aplicado variou entre 10 e 20 mV em torno de E_{corr} .

3.7 - Ensaios Potenciostáticos

Este ensaio foi somente executado em amostras de Al e em soluções de 0,05 M Li_2CO_3 e 0,05 M Na_2CO_3 . O objectivo destes ensaios foi realizar um estudo acerca do comportamento do Al na presença do íon lítio, dado que a caracterização electroquímica do sistema $LiAl$ fazia inicialmente parte do plano de trabalho. Um estudo semelhante foi igualmente executado em soluções de carbonatos e tungstatos antes da implantação do tungsténio [37].

Os objectivos destes ensaios foram:

- i - verificar a existência de Li nos filmes formados
- ii - estudar a sua cinética de formação
- iii - observar a morfologia de ataque resultante

Antes da execução dos ensaios potenciostáticos propriamente ditos foram realizados ensaios de circuito aberto e de polarização anódica. Com base nestas últimas curvas, os potenciais escolhidos para os estudos potenciostáticos foram: -1200, -1300, -1400, -1500, -1600, -1725, -1800 e -1900 mV, permitindo, deste modo, o estudo da cinética de formação dos filmes em várias zonas da curva de polarização.

Após uma simples passagem por água destilada, as superfícies foram observadas em SEM. O teor em Li dos filmes foi determinado por RBS - reacção nuclear, nas seguintes condições:

reacção nuclear	${}^7Li(p, \alpha, \gamma){}^4He$
energia do feixe	441 keV
largura de ressonância	12,2 keV
emissão	γ - na banda 16 - 18 MeV

3.8 - Espectroscopia de Impedância Electroquímica

Os componentes do estímulo externo a que os sistemas estiveram sujeitos foram os seguintes:

- componente a.c. - amplitude 10 mV
intervalo de varrimento 10 kHz a ≈ 10 mHz
varrimentos de frequência executados sempre das mais altas para as mais baixas frequências
- componente d.c. - sempre igual ao E_{corr} de cada sistema e aplicado durante 45 segundos antes de cada ciclo de varrimento de frequências

3.9 - Ensaaios de Impedância de Mott-Schottky

Foram executados só em alumínio não implantado e implantado com 4×10^{16} iões/cm² de W⁺ 40 keV.

O objectivo da realização das impedâncias de Mott-Schottky era conseguir caracterizar a composição dos filmes formados na superfície das amostras, como consequência da polarização do sistema na solução de 0,05 M Na₂CO₃. Contudo, as características dos filmes não se revelaram como ideais para a execução deste tipo de ensaio. São filmes por vezes espessos, porosos, pouco protectores e instáveis, não se lhes podendo atribuir características de semiconductividade, condição fundamental para a aplicação da equação de Mott-Schottky.

Dado que o sistema $\overline{\text{W}}/\text{Al}$ é ainda um sistema mal caracterizado electroquimicamente, optou-se por prosseguir este estudo em soluções de H₂SO₄. O uso destas soluções é sobejamente conhecido. A par com os ácidos oxálico e crómico, são os electrólitos mais usados a nível industrial na oxidação anódica do alumínio. A bibliografia refere vários electrólitos à base de ácido sulfúrico [17, 38]. As soluções com pH=4 e a de 12% vol. de H₂SO₄ foram as escolhidas por serem bastante utilizadas a nível industrial.

Segundo o diagrama de Pourbaix, observa-se que na gama de pH ≈ 4 o Al passiva. Os filmes formados são pouco espessos, com cerca de 1 - 2 nm [38], mantendo-se a superfície das amostras espelhadas, mesmo após um varrimento anódico da ordem dos 2 V.

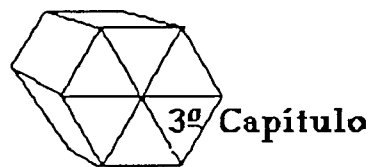
Após a realização de vários ensaios de polarização nas soluções de 0,05M Na₂CO₃, 0,05M Na₂SO₄, 12% vol. de H₂SO₄ e de pH=4 H₂SO₄, o electrólito escolhido para a realização dos ensaios de impedância de Mott-Schottky foi a solução de 12% vol. de H₂SO₄, por apresentar, durante uma larga gama de potenciais, uma densidade de corrente bastante estável e menor do que em qualquer outra solução.

3.10 - Microscopia Electrónica de Varrimento

Após os ensaios electroquímicos as superfícies das amostras foram observadas em SEM, permitindo assim uma caracterização das morfologias de ataque.

3.11 - Espectrometria de Rectrodispersão de Rutherford

Como já referido anteriormente neste capítulo, a determinação das doses implantadas e perfis de fluência foram executados por RBS. Recolheram-se igualmente espectros de RBS em superfícies ensaiadas electroquimicamente, com o objectivo de detectar modificações estruturais e químicas nos filmes e produtos de corrosão.



RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A apresentação dos resultados experimentais está dividida em dois sub-capítulos: um para o magnésio e outro para o alumínio. Por sua vez, cada um deles está subdividido em duas partes, uma referente ao sistema no estado não implantado, e outra ao implantado.

Apesar de no capítulo seguinte se realizar a discussão global dos resultados, far-se-á, neste capítulo, sempre que pertinente, um breve comentário aos dados apresentados.

1- Magnésio

1.1 - Magnésio não implantado

A caracterização electroquímica deste sistema e do sistema implantado foi obtida através de ensaios em circuito aberto, potenciodinâmicos e de impedância, realizados numa solução de 0,1 M KCl.

O potencial de corrosão obtido foi de -1500 ± 5 mV.

Os ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica permitiram o cálculo da resistência da solução, da resistência de transferência de carga e da capacidade da dupla camada. Foram realizados vários ensaios obtendo-se em média os seguintes valores:

$$R_{\Omega} = 110 \pm 9 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$$R_{tc} = 520 \pm 50 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$$

$$C_{dc} = 9,8 \pm 0,4 \, \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

Na Fig. 3.1 está representada uma das curvas obtidas.

A observação das superfícies ensaiadas, quer por microscopia óptica quer por microscopia electrónica de varrimento, mostrou que as amostras corroem filiformemente, dependendo da duração do ensaio a que foram

sujeitas. A Fig. 3.2 mostra uma fotomicrografia de uma superfície de Mg previamente sujeita a uma polarização anódica de 60 mV. A amostra encontra-se livre de qualquer indício de corrosão filiforme, sendo possível observar um ataque preferencial das juntas de grão. No entanto, se aumentarmos o espectro de potenciais aplicados, verifica-se o aparecimento de corrosão filiforme. Em amostras submetidas a diferentes tempos de circuito aberto observou-se que inicialmente há um ataque das juntas de grão, seguido do aparecimento de picadas; somente após ≈ 45 minutos de ensaio foi possível observar, em microscopia óptica, o aparecimento de corrosão filiforme.

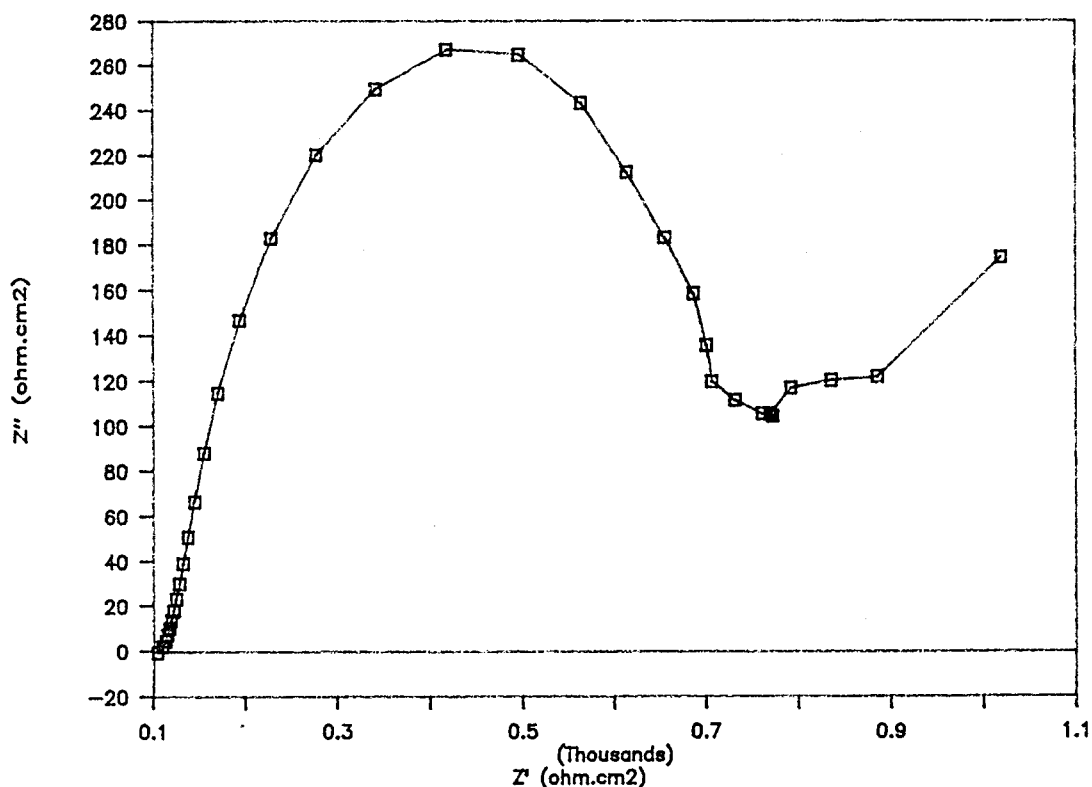


Fig. 3.1 - Diagrama de Nyquist

Os valores dos parâmetros electroquímicos retirados da curva de Nyquist da Fig. 3.1 foram:

resistência da solução - $R_{\Omega} = \approx 101 \Omega.\text{cm}^2$

resistência de transferência de carga - $R_{tc} = 560 \Omega.\text{cm}^2$

capacidade da dupla camada - $C_{dc} = 9,4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$



Fig. 3.2 - Fotomicrografia de uma superfície de Mg não implantado

1.2 - Magnésio implantado ionicamente

As primeiras amostras a serem ensaiadas foram as implantadas com B^+ , H^+ e N_2^+ , com fluências de $1E16$ e $1E17$ iões/cm².

As curvas obtidas nos ensaios de circuito aberto apresentam-se na Fig. 3.3. Relativamente ao Mg não implantado, somente as amostras implantadas com $1E17$ iões/cm² de N_2^+ revelaram um enobrecimento significativo do seu potencial de corrosão. Em face destes resultados implantaram-se amostras com as seguintes doses: $3E16$, $6E16$ e $4E17$ iões/cm² de N_2^+ .

Estas superfícies foram posteriormente submetidas a ensaios de circuito aberto e de polarização anódica, cujos gráficos se apresentam nas Figs. 3.4 e 3.5 respectivamente.

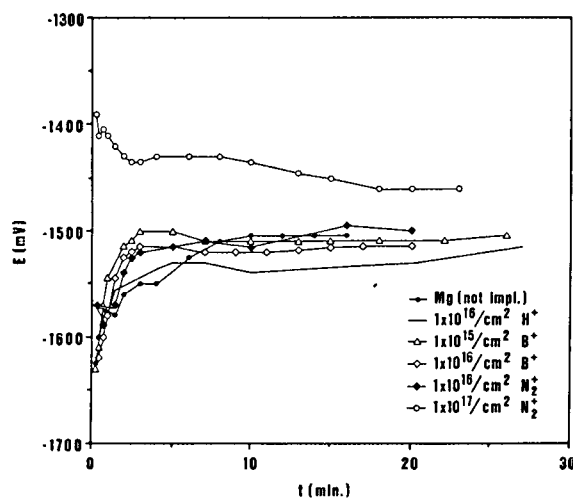


Fig. 3.3 - Medidas de circuito aberto para Mg não implantado e implantado com vários iões leves

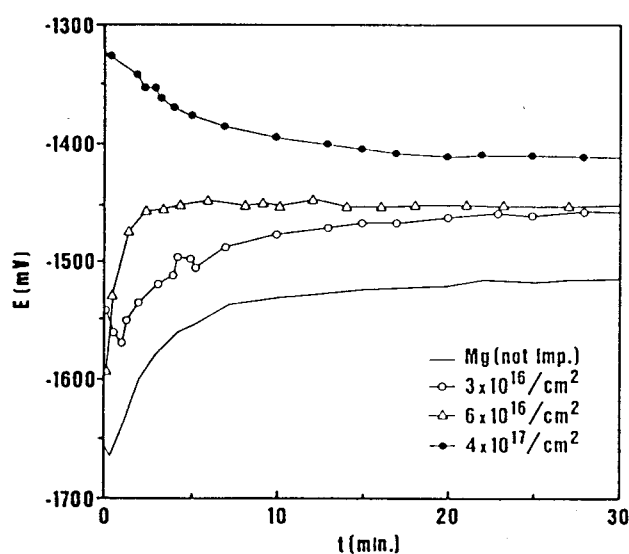


Fig. 3.4 - Medidas de circuito aberto para Mg não implantado e implantado com várias doses de N_2^+ , com uma energia de feixe de 40 keV

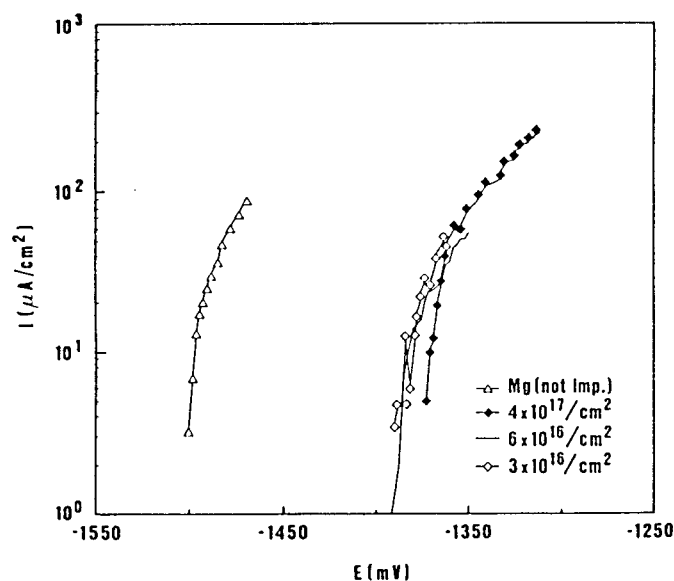


Fig. 3.5 - Curvas de polarização anódica para Mg não implantado e implantado com várias doses de N_2^+ , com a energia de feixe de 40 keV

As curvas apresentadas nas Figs. 3.4 e 3.5 revelam um enobrecimento das superfícies implantadas com doses superiores a $1\text{E}16$ iões/ cm^2 de N_2^+ . O

comportamento das amostras perante a polarização é praticamente independente da dose, pelo menos dentro da gama de doses ensaiadas, situando-se todas as curvas deslocadas para a direita, como resultado do enobrecimento do potencial de corrosão.

Como já foi referido no capítulo anterior, as superfícies estudadas foram analisadas por RBS antes e após os ensaios electroquímicos. Na Fig. 3.6 são apresentados dois espectros recolhidos na amostra implantada com $6E16$ iões/ cm^2 N_2^+ com 40 keV de energia de feixe. A análise dos espectros revela a formação de filme superficial, com uma espessura calculada entre os 400 nm e os 600 nm, de composição variável entre o MgO e o Mg (OH) $_2$.

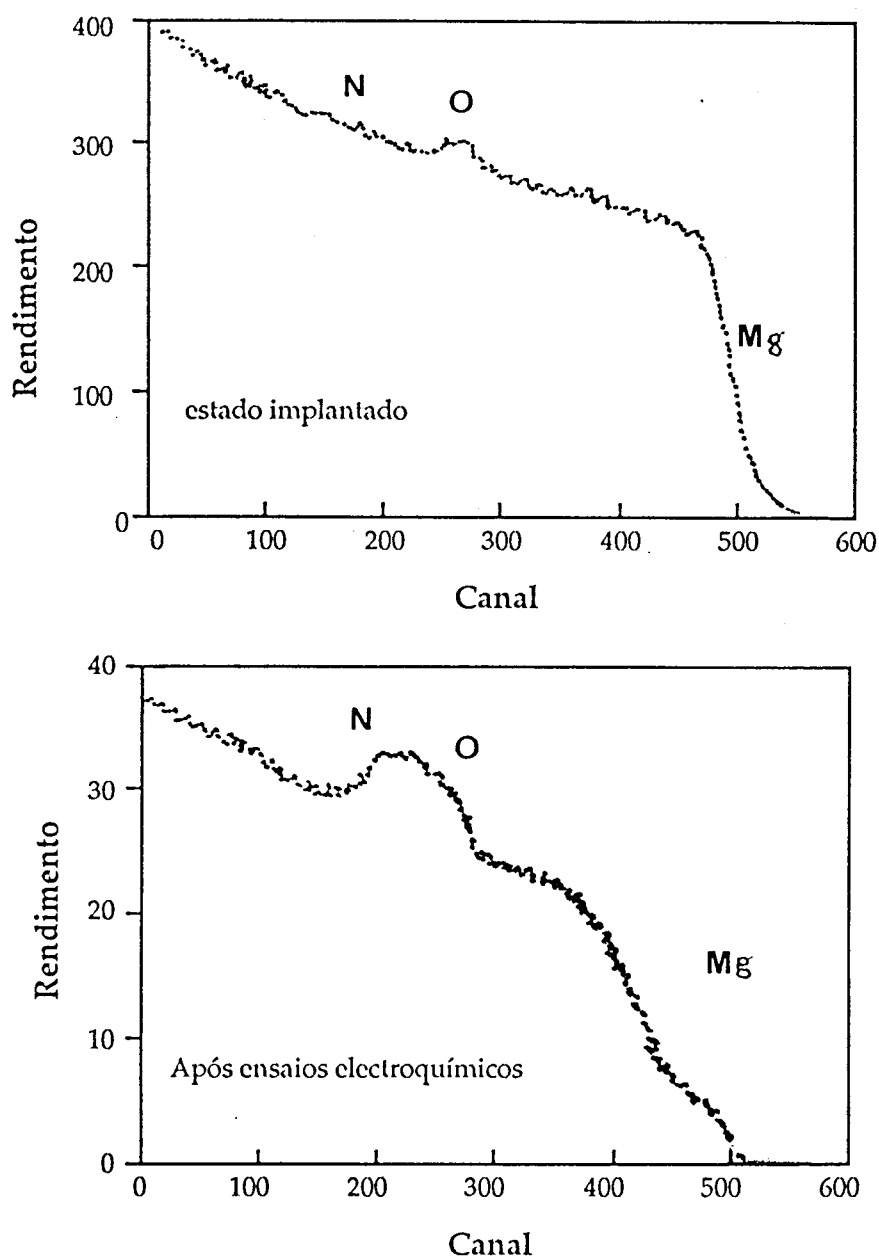


Fig 3.6 - Espectros de RBS obtidos antes e após ensaios electroquímicos para uma amostra de Mg implantada com 40 keV de N_2^+ com uma fluência de $6E16$ iões/ cm^2

O tipo de corrosão sofrido por todas as amostras ensaiadas foi, em maior ou menor extensão, a corrosão filiforme. Nas Figs. 3.7 a 3.10 apresentam-se algumas microfotografias referentes a vários sistemas de Mg implantado. Nas Figs. 3.7 e 3.8 são fotomicrografias obtidas por microscopia óptica. Além da corrosão filiforme é possível verificar a diferença entre a superfície sujeita a ensaios electroquímicos e a superfície no estado implantado (Fig. 3.8).

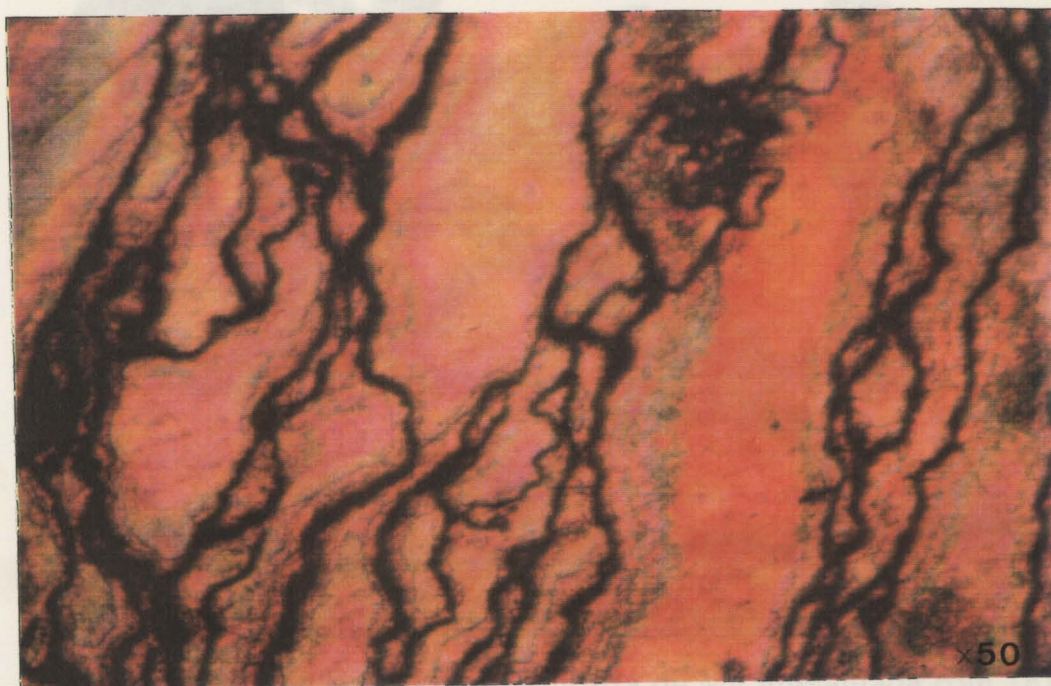


Fig. 3.7 - Fotomicrografia de uma amostra implantada com $1E16$ iões/cm² N₂⁺ 40 keV

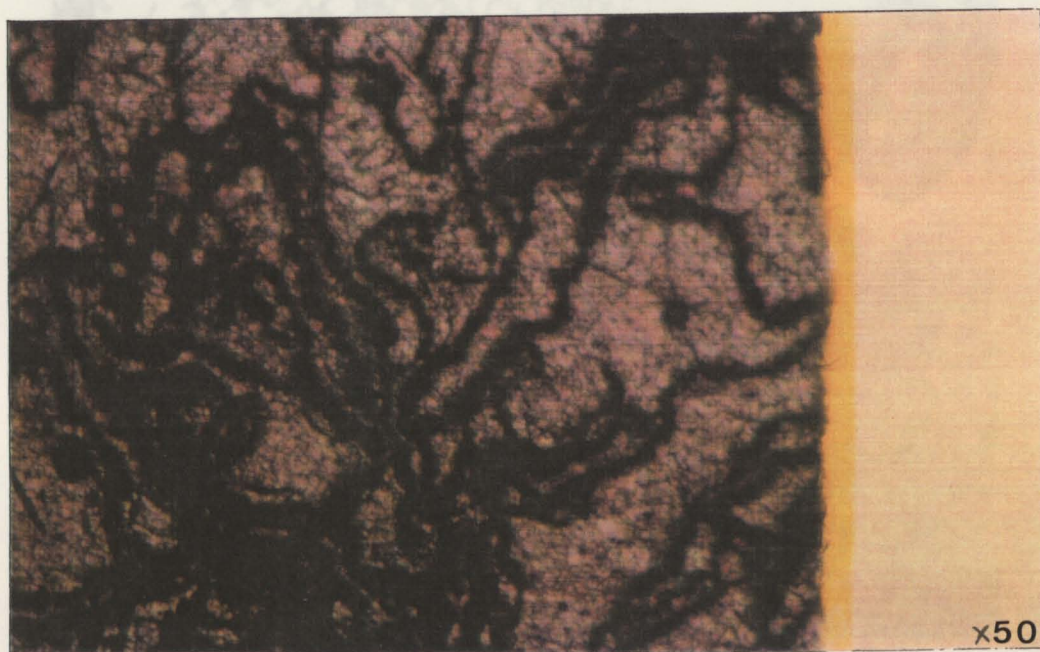


Fig. 3.8 - Fotomicrografia de uma amostra implantada com $3E16$ iões/cm² N₂⁺ 40 keV

As Figs. 3.9 e 3.10 mostram o aspecto de uma superfície implantada com $1\text{E}17$ íões/ cm^2 de N_2^+ 40 keV observada por SEM.

A superfície apresenta-se coberta por um óxido de aspecto fissurado (Fig. 3.9), que uma vez removido mostra que a progressão da corrosão prossegue em forma de túnel (Fig. 3.10).



Fig. 3.9 - Corrosão filiforme numa amostra de Mg implantada com $1\text{E}17$ íões/ cm^2 de N_2^+ a 40 keV

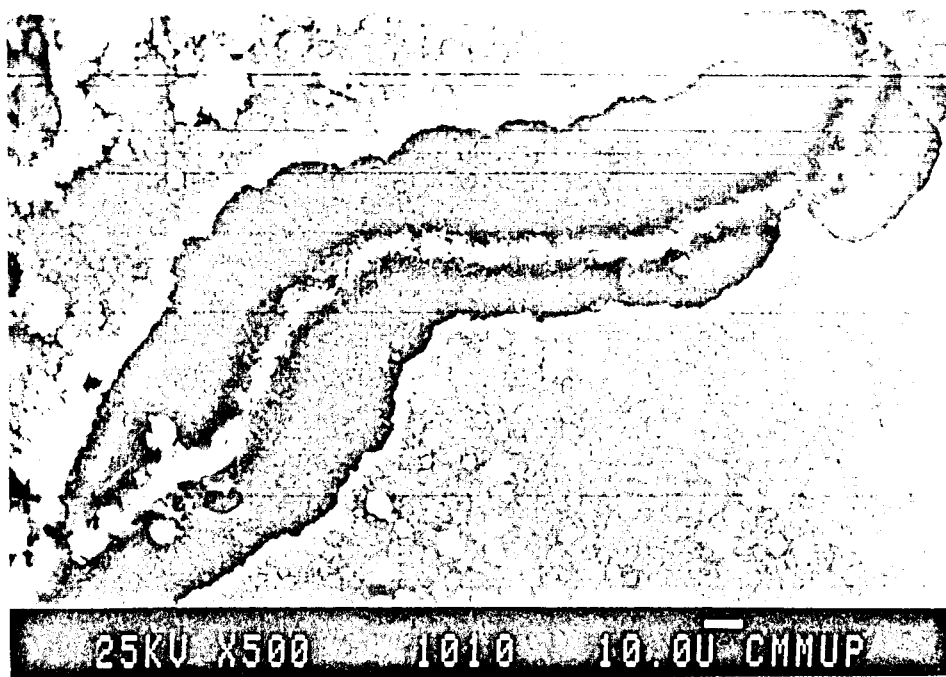


Fig. 3.10 - Aspecto de uma região atacada por corrosão filiforme após a remoção do óxido superficial para a mesma superfície da figura anterior

Nas amostras implantadas com o feixe de N_2^+ de 80 keV, e devido ao seu escasso número, só foi possível executar ensaios em circuito aberto, cujos resultados são apresentados na Fig. 3.11 e sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - E_{corr} determinados para amostras implantadas com um feixe de 80 keV de N_2^+

FLUENCIA (iões/cm ²)	E_{corr} (mV)
3E16	- 1340
6E16	- 1400
2E17	- 1440
4E17	- 1460

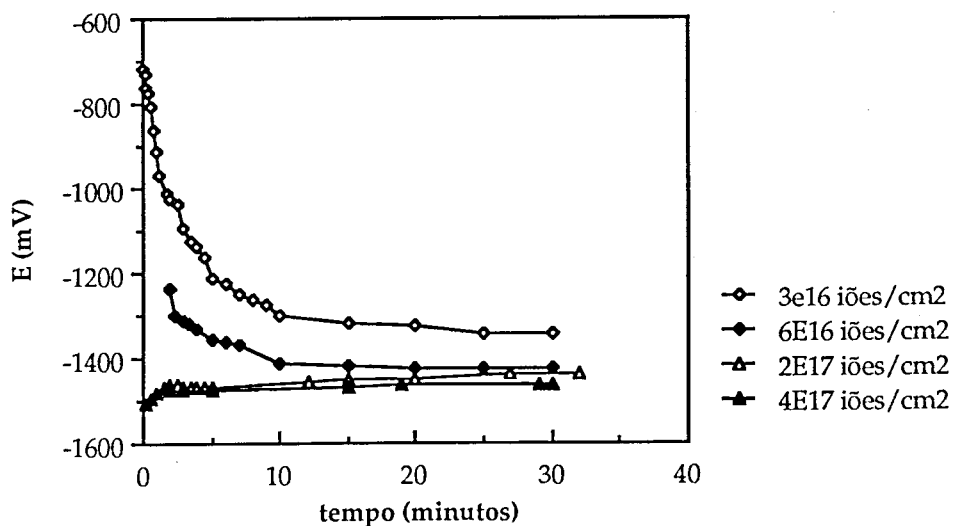


Fig. 3.11 - Curvas de circuito aberto obtidas para o sistema $\bar{N}Mg$ 80 keV

A morfologia de ataque aqui observada é em tudo semelhante à registada nas amostras implantadas com 40 keV, tal como é observável na Fig. 3.12.

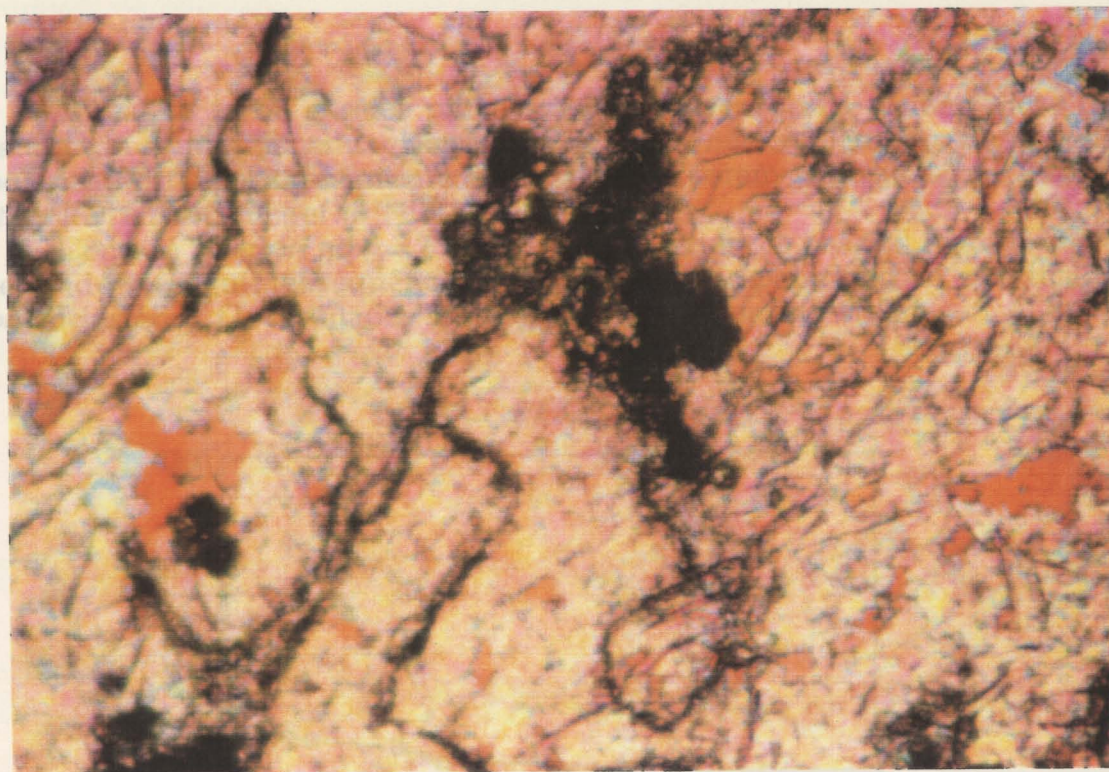


Fig. 3.12 - Fotomicrografia de uma superfície de Mg implantada com $2E16$ iões/ cm^2 de N^+ 80 keV $\times 50$

2 - Alumínio

2.1 - Alumínio não implantado

O estudo electroquímico do alumínio não implantado foi executado em duas fases distintas: na primeira fase de estudos utilizaram-se soluções de tungstato de sódio, carbonato de sódio, tungstato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de lítio, com o objectivo de caracterizar o comportamento electroquímico das superfícies originais na presença dos iões tungstato e lítio, com os quais posteriormente se realizaram as implantações iónicas; a segunda fase diz respeito aos ensaios efectuados na solução de 0,05 M Na_2CO_3 com as amostras implantadas. Assim, a apresentação dos resultados relativos ao alumínio não implantado será também feita em duas fases.

Fig. 3.14 - Curvas de polarização anódica para Al não implantado numa solução de 0,05 M Li_2SO_4

2.1.1 - Estudos potencioestáticos em soluções de carbonato de Li e Na

A realização de ensaios potencioestáticos insere-se na primeira fase do estudo do comportamento electroquímico do Al não implantado. Ensaios de polarização potenciodinâmica e de impedância foram realizados por Rangel *et al.* [39] e Fernandes *et al.* [40].

Como já referido no § 3.7 do capítulo anterior, os ensaios realizaram-se segundo a seguinte sequência: circuito aberto, polarizações anódica e potencioestática. Os resultados serão apresentados por esta ordem.

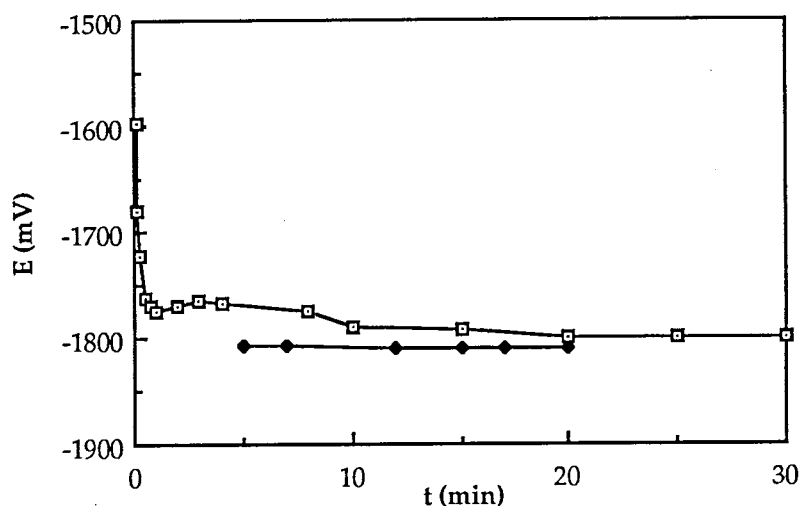


Fig. 3.13 - Curvas de circuito aberto para Al não implantado em solução de 0,05 M Li_2CO_3

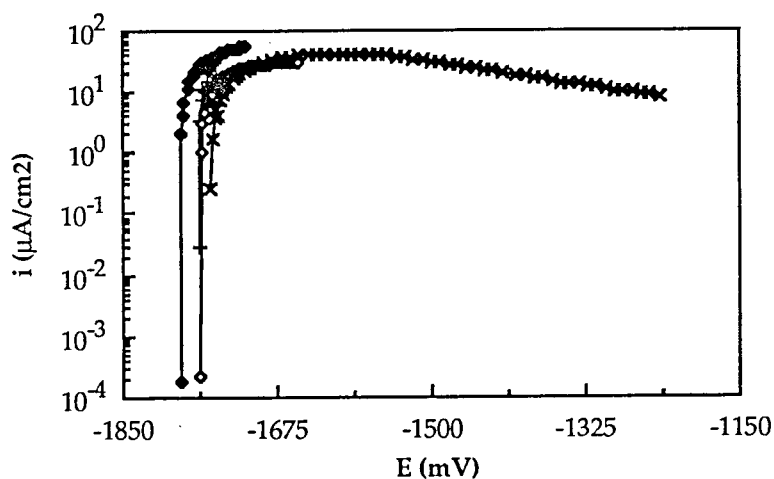


Fig. 3.14 - Curvas de polarização anódica para Al não implantado numa solução de 0,05 M Li_2CO_3

Com base nos ensaios em circuito aberto verificou-se que ao fim de 30 minutos de imersão o potencial era estável e aproximadamente igual a -1800 mV (Fig. 3.13).

Com base nas curvas de polarização anódica (Fig. 3.14), escolheram-se os potenciais -1200, -1300, -1400, -1500, -1600, -1725, -1800 e -1900 mV para a realização dos ensaios de polarização potencioestática. O objectivo desta escolha foi o de abranger uma larga gama de potenciais, permitindo assim o estudo da cinética de formação dos filmes em várias zonas da curva de polarização.

Os resultados obtidos foram representados sob a forma de gráficos bidimensionais I vs t (Fig. 3.15). Para cada potencial aplicado foram realizados três ensaios, obtendo-se uma boa reproductibilidade, evidenciada pela quase total sobreposição das curvas.

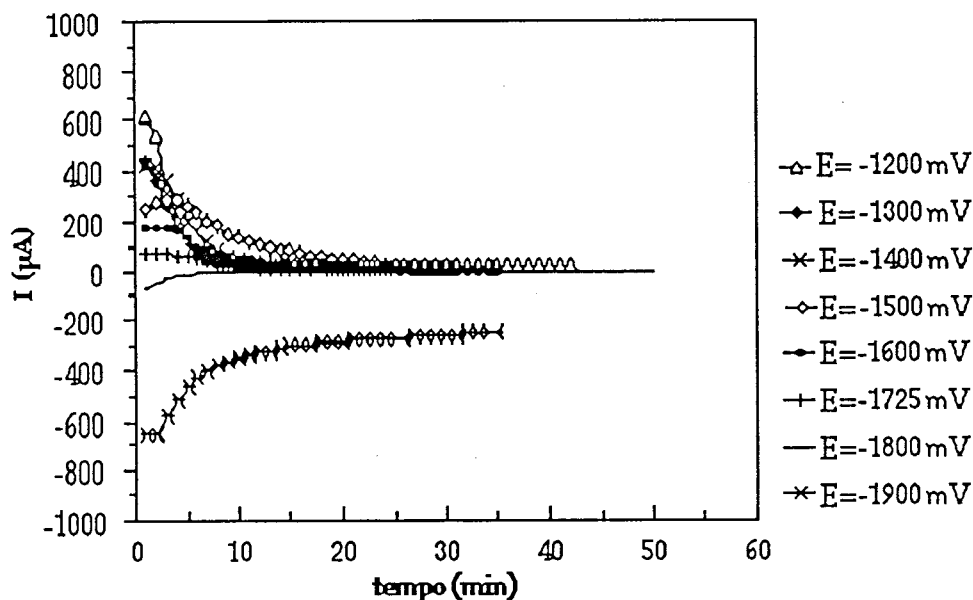


Fig. 3.15 - Curvas resultantes dos ensaios potencioestáticos em solução de 0,05 M de Li_2CO_3

Da análise destes resultados observa-se que:

- todas as curvas tendem para $i=0$
- quanto mais positivo é o potencial aplicado mais altas são as intensidades de correntes iniciais e mais rápida é a descida da corrente para valores próximos de 0, o que indica uma formação mais rápida do filme [26]
- as curvas obtidas a potenciais catódicos (-1800 e -1900 mV) têm andamentos opostos às anteriores, verificando-se um aumento da intensidade da corrente, em vez de um decréscimo com o tempo, sendo este fenómeno mais notório para as curvas de $E = -1900$ mV

Realizaram-se igualmente ensaios potencioestáticos na solução de 0,05 M de Na_2CO_3 para os potenciais de -1300, -1500 e -1725 mV, cujas curvas são apresentadas na Fig. 3.16.

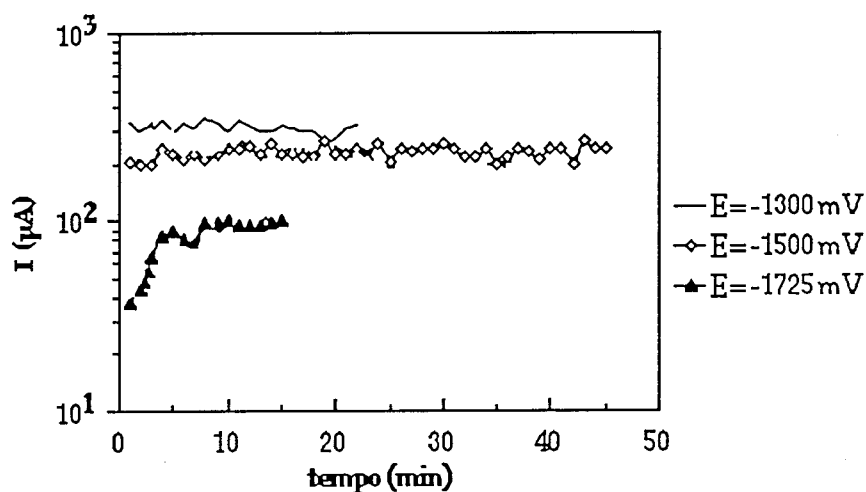


Fig. 3.16 - Curvas potenciostáticas obtidas numa solução de 0,05 M Na_2CO_3

Da análise deste gráfico observa-se que:

- as correntes praticamente não variam com o tempo, não apresentando declives notórios, mesmo aquelas cujos ensaios foram prolongados até 50 minutos

- quanto mais positivo é o potencial aplicado, maior a intensidade de corrente; no entanto, as curvas obtidas a -1725 mV parecem tender para uma intensidade final semelhante às de -1300 e -1500 mV

Da comparação entre as curvas obtidas para as diferentes soluções destaca-se o facto de as correntes finais registadas para a solução de carbonato de sódio serem mais altas do que as registadas em solução de carbonato de lítio, o que evidencia a capacidade de formação de filmes protectores por parte deste ião.

Após os ensaios electroquímicos, as amostras submetidas à polarização potenciostática em solução de carbonato de lítio foram observadas em SEM e RBS. Foi possível determinar que o filme formado é um óxido fino, com uma espessura da ordem de $0,1 \mu\text{m}$, e com concentrações em lítio inferiores a 5%. Nas Fig. 3.17 e 3.18 é possível observar fotomicrografias resultantes da observação em SEM de superfícies submetidas a ensaios potenciostáticos em solução de carbonato de lítio.

Em conclusão, pode-se afirmar que o alumínio puro em presença de uma solução 0,05 M Li_2CO_3

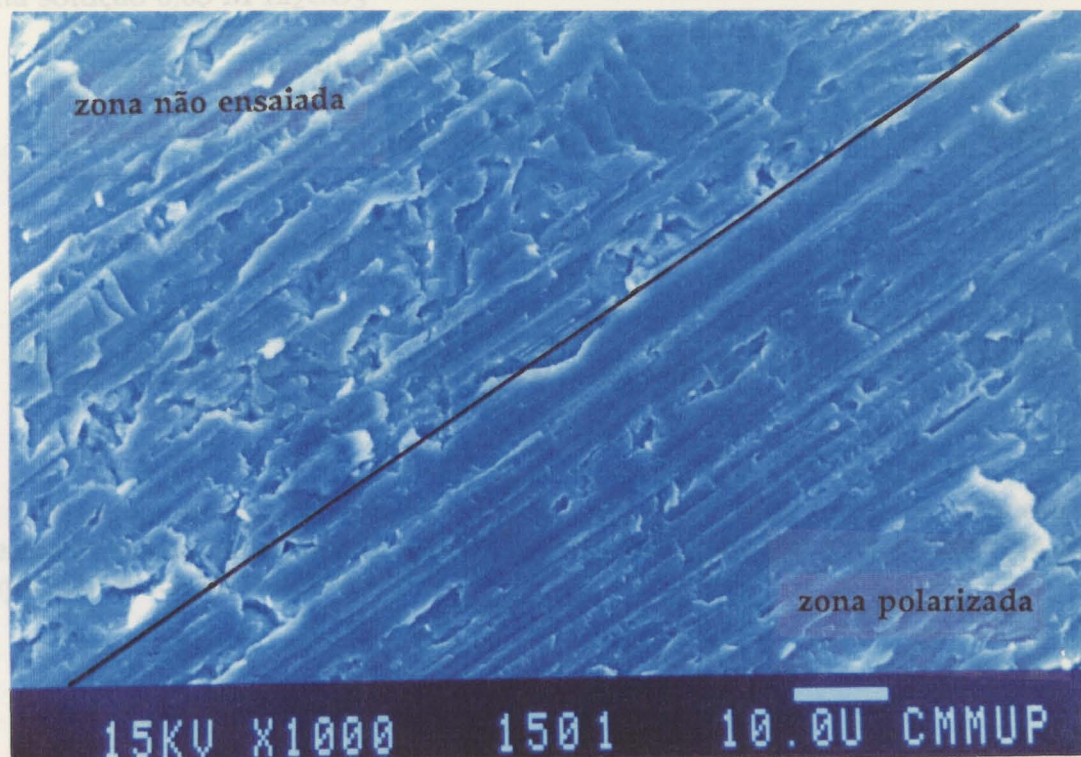


Fig. 3.17 - Fotomicrografia de uma amostra de Al não implantada polarizada potenciostaticamente numa solução de 0,05 M Li_2CO_3

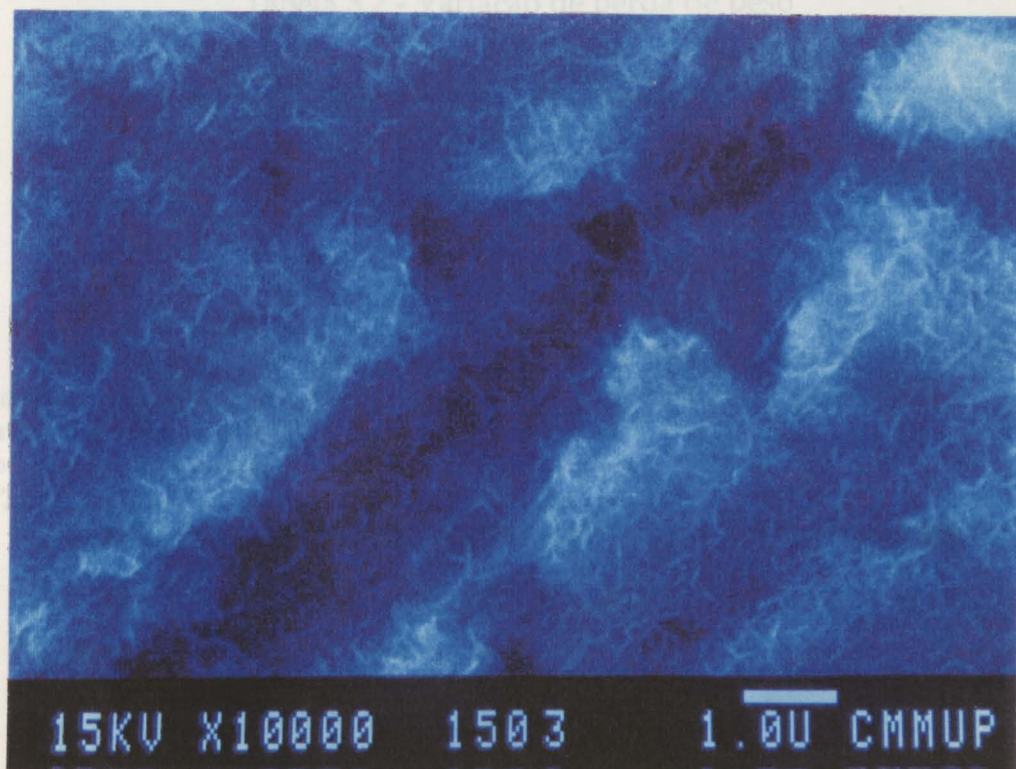


Fig. 3.18 - Ampliação da zona ensaiada da Fig. 3.17

Em conclusão, pode-se afirmar que o alumínio puro em presença de uma solução 0,05 M Li_2CO_3

- forma um filme fino protector
- a sua velocidade de formação é tanto mais rápida quanto maior o potencial aplicado
- existe incorporação de lítio à superfície

2.1.2 - Caracterização electroquímica em solução de 0,05 M de carbonato de sódio

A caracterização electroquímica foi executada por todos os processos electroquímicos enunciados no 1º capítulo, excepto por espectroscopia de impedância de Mott-Schottky.

Ensaio de perda de peso

Na Tabela 3.2 são fornecidos os dados obtidos para os acabamentos superficiais de 1000 mesh (1-2-3) e 0,04 μm (4-5-6), em que Δm é a variação de peso.

Tabela 3.2 - Variação de perda de peso

1000 mesh	Δm (g)	0,04 μm	Δm (g)
1	0,0141	4	0,0123
2	0,0169	5	0,0144
3	0,0158	6	0,0153

Teoricamente a área exposta seria igual a 78,5 mm^2 , dado que o raio das amostras era igual a 5 mm. No entanto, nem toda a superfície ficou em contacto com a solução devido ao verniz de protecção, pelo que as áreas expostas foram medidas em todas as amostras, obtendo-se um valor médio de 70 mm^2 .

O cálculo de i_{corr} foi obtido através da lei de Faraday (4) dado que:

$$v = \frac{\Delta m}{\text{tempo} \times \text{área}}$$

Na Tab. 3.3, apresentam-se os valores de v e i_{corr} calculados.

Tabela 3.3 - Valores de v e i_{corr} obtidos nos ensaios de perda de peso

1000 mesh	v (mol.s ⁻¹ cm ⁻²)	i_{corr} (μAcm ⁻²)	0,04 μm	v (mol.s ⁻¹ cm ⁻²)	i_{corr} (μAcm ⁻²)
1	6,30E-10	182	4	5,52E-10	160
2	7,57E-10	219	5	8,30E-10	240
3	7,09E-10	205	6	6,86E-10	199

Após o ensaio, as superfícies foram observadas em SEM, revelando todas o mesmo tipo de corrosão. As Figs. 3.19 e 3.20 são fotomicrografias a várias ampliações de uma dessas amostras. A superfície, outrora lisa para o acabamento de 1000 mesh e muito espelhada para o acabamento mais fino, encontravam-se completamente perfurada. Todas as amostras apresentavam superfícies de intensa rugosidade devido à corrosão. Como é possível observar nestas fotomicrografias as superfícies sofreram uma corrosão muito intensa, por picadas. A sua progressão em profundidade tem um aspecto geométrico cuja forma se assemelha a uma pirâmide de base triangular.

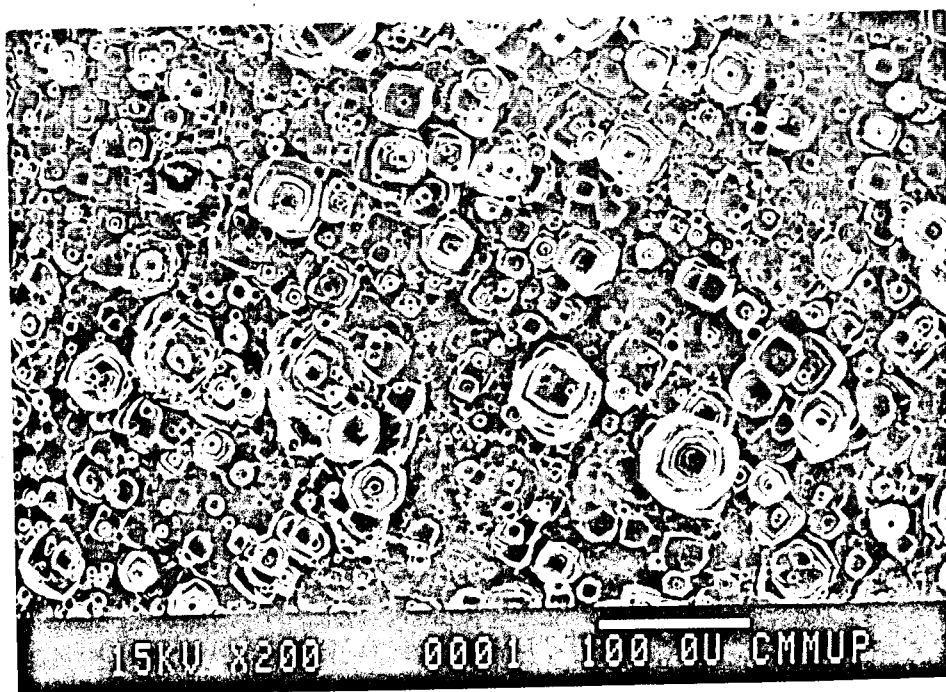


Fig. 3.19 - Fotomicrografia de uma superfície de Al não implantado após o ensaio de perda de peso

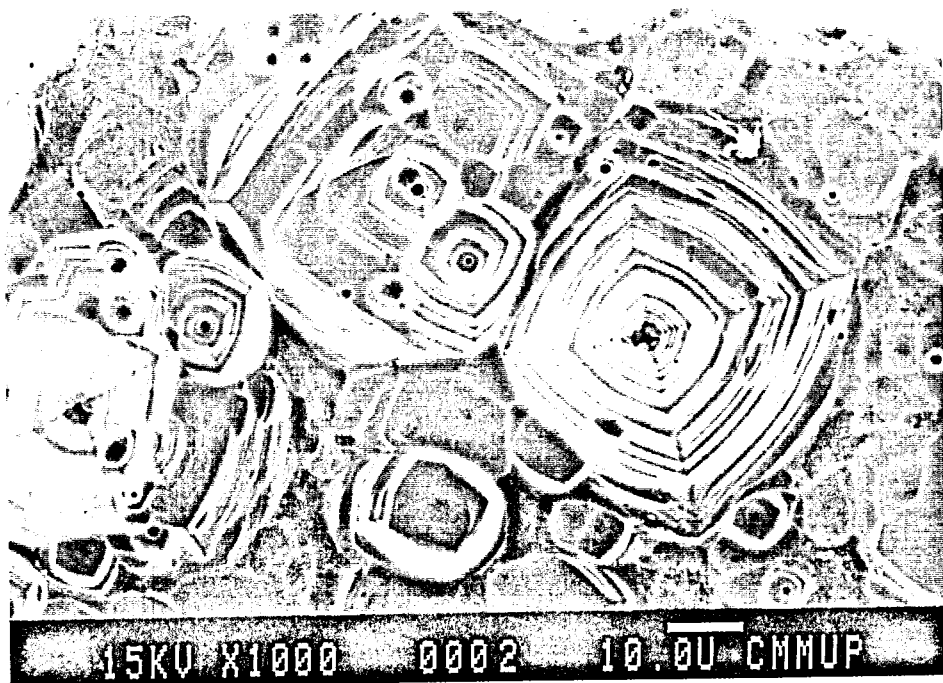


Fig. 3.20 - Fotomicrografia de uma superfície de Al não implantado após o ensaio de perda de peso

Ensaio de medição do potencial em circuito aberto

O valor do E_{corr} encontrado para o Al na solução de 0,05 M Na_2CO_3 desarejada foi de -1800 ± 10 mV.

Ensaio potenciodinâmico

Foram realizados varrimentos anódicos e catódicos, tendo-se determinado os coeficientes de Tafel das curvas E vs log i. As Figs. 3.21 e 3.22 representam respectivamente curvas de polarização anódica e catódica. Os coeficientes de Tafel anódico e catódico encontrados foram: $b_a = 30$ mV e $b_c = 98$ mV; o valor de B é então igual a:

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,303 (b_a + b_c)} = 10 \text{ mV}$$

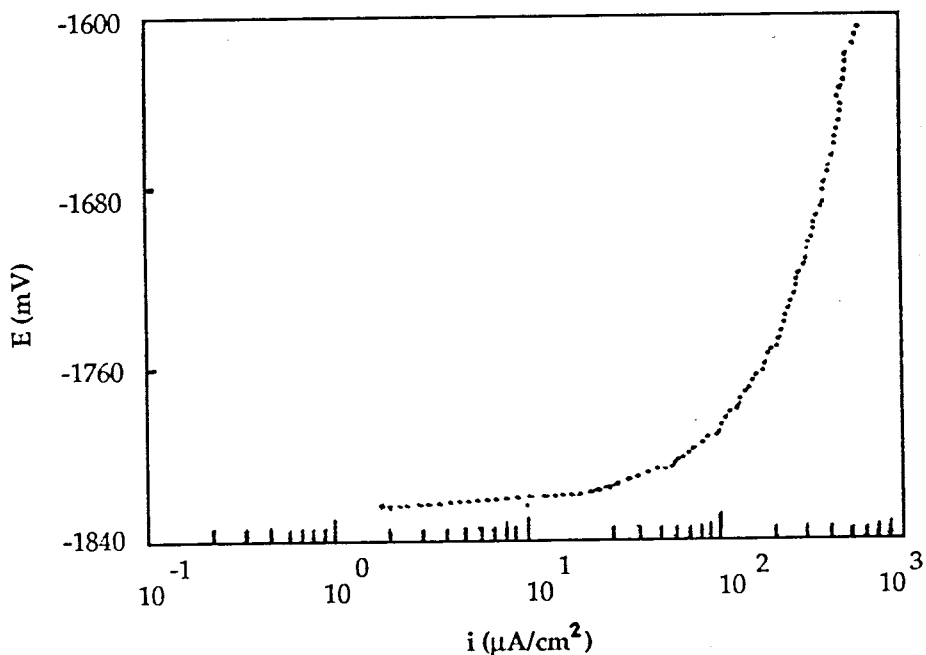


Fig. 3.21 - Curva anódica - Al não implantado

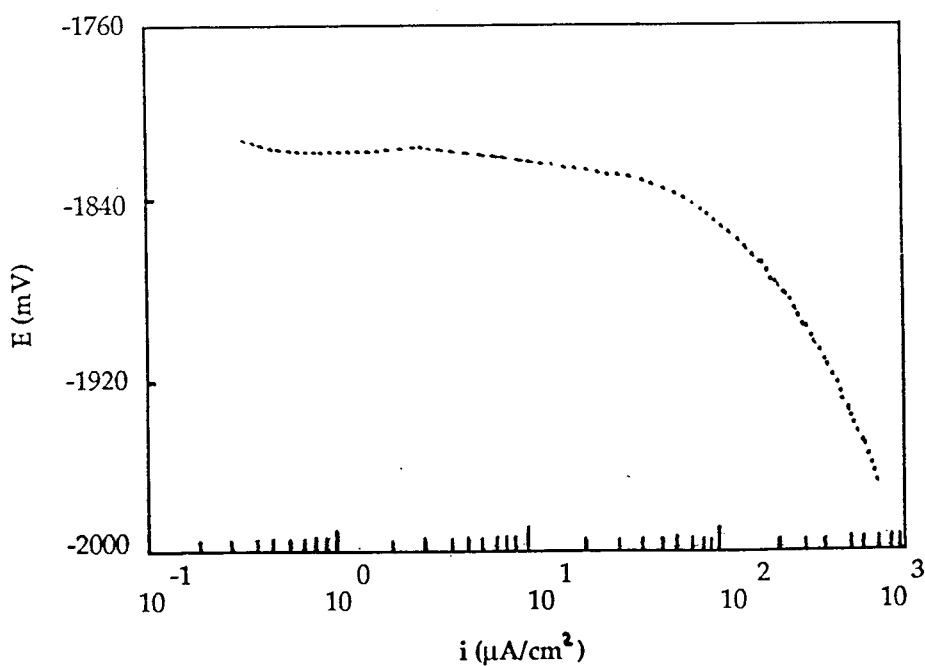


Fig. 3.22 - Curva catódica - Al não implantado

Ensaio de Resistência de Polarização

Na Fig. 3.23 representam-se as curvas anódica e catódica referentes a um dos ensaios de resistência de polarização.

Devido à necessidade de se obter uma zona linear para $\Delta E=0$ houve necessidade de iniciar a polarização anódica das amostras a valores mais baixos do que E_{corr} . As curvas catódicas foram obtidas através da polarização acima de E_{corr} seguida de um varrimento de potenciais decrescente.

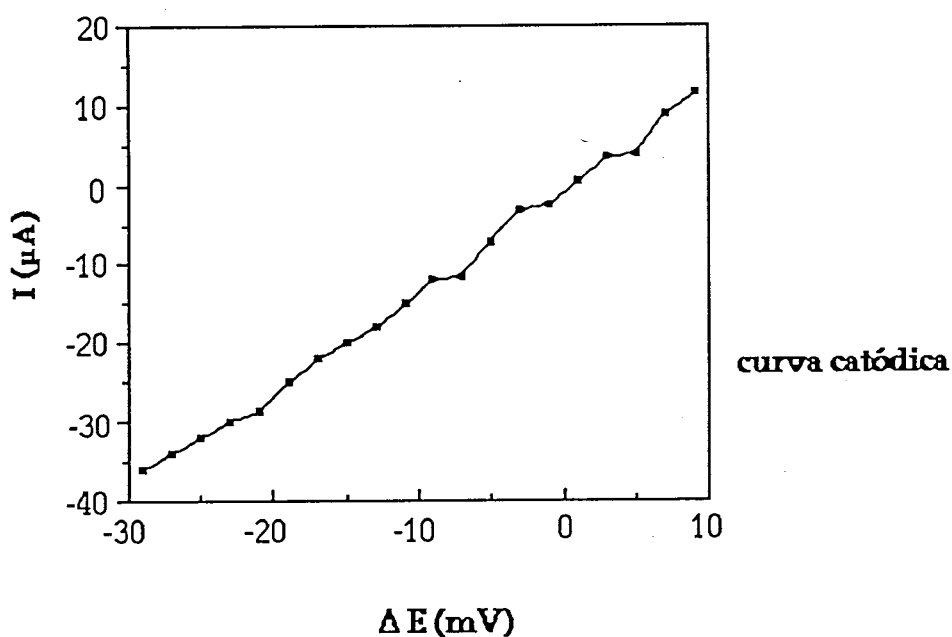
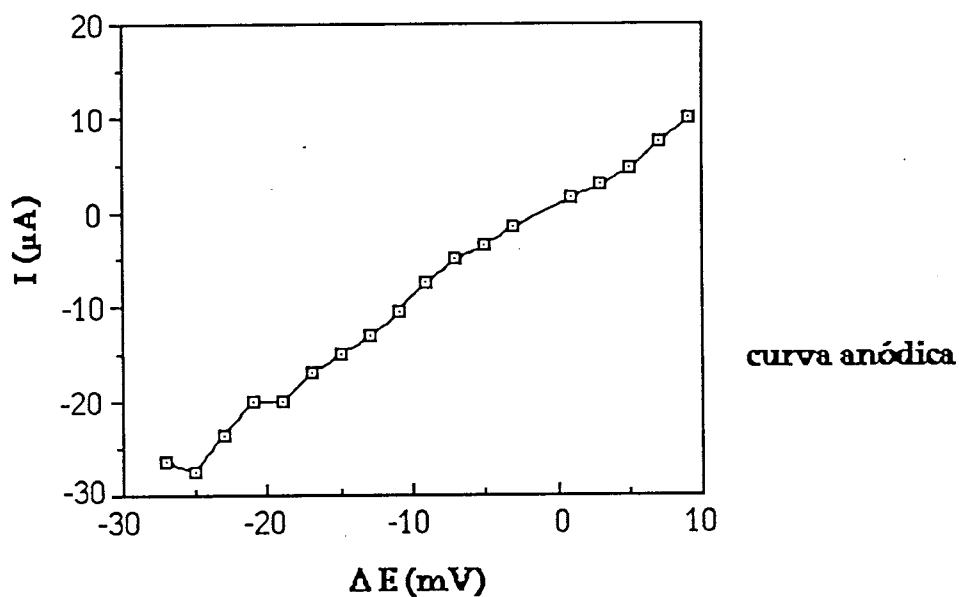


Fig. 3.23 - Curvas de resistência de polarização anódica e catódica de Al não implantado

Para efectuar o cálculo de R_p , segundo o método já referido no § 3.4 do 1º capítulo, tomou-se como valor do declive a média aritmética dos declives de todos os ensaios (anódicos e catódicos), cujo valor é igual a $1.15 \mu\text{A/mV}$. Então, segundo a Eq. 5:

$$R_p = 0,7 \times 1,15 = 0,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$$

e substituindo os respectivos valores na Eq. 6 do mesmo capítulo

$$i_{\text{corr}} = \frac{\frac{30 \times 98}{2,303 (30 + 98)}}{0,8} = 12,5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

O valor da velocidade de corrosão é então:

$$v = \frac{i_{\text{corr}}}{n F} = \frac{12,5 \times 10^{-6}}{3 \times 96500} = 4,3 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$

Os parâmetros determinados por este método são indicados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Parâmetros electroquímicos determinados por ensaios de resistência de polarização

$R_p (\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A cm}^{-2})$	$v (\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2})$
0,8	12,5	$4,3 \text{ E}^{-11}$

Ensaio de impedância electroquímica

Os resultados são representados segundo o diagrama de Nyquist. A análise das curvas foi executada com a ajuda de um *software* para tratamento de dados. Os valores de da resistência de transferência de carga foram calculados através do ajuste de um semicírculo à curva em estudo. O diâmetro é o valor de R_{tc} .

Todos os outros valores retirados destes ensaios - resistência da solução, R_Ω , capacidade da dupla camada, C_{dc} - foram calculados de acordo com as equações já apresentadas no § 3.6 do 1º capítulo.

Após a realização e o tratamento dos resultados obtidos por impedância electroquímica, obtiveram-se em média os seguintes valores: para a resistência da solução, $R_\Omega = 4 \pm 1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, para a resistência de transferência de carga, $R_{tc} = 295 \pm 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e para a capacidade da dupla camada, $C_{dc} = 1,9 \pm 0,2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Na Fig. 3.24 mostra-se uma das curvas obtidas. Os valores dos parâmetros referentes a esta curva são os seguintes:

resistência da solução - $R_\Omega = 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$

resistência de transferência de carga - $R_{tc} = 316 \Omega \cdot \text{cm}^2$

capacidade da dupla camada - $C_{dc} = 1,8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

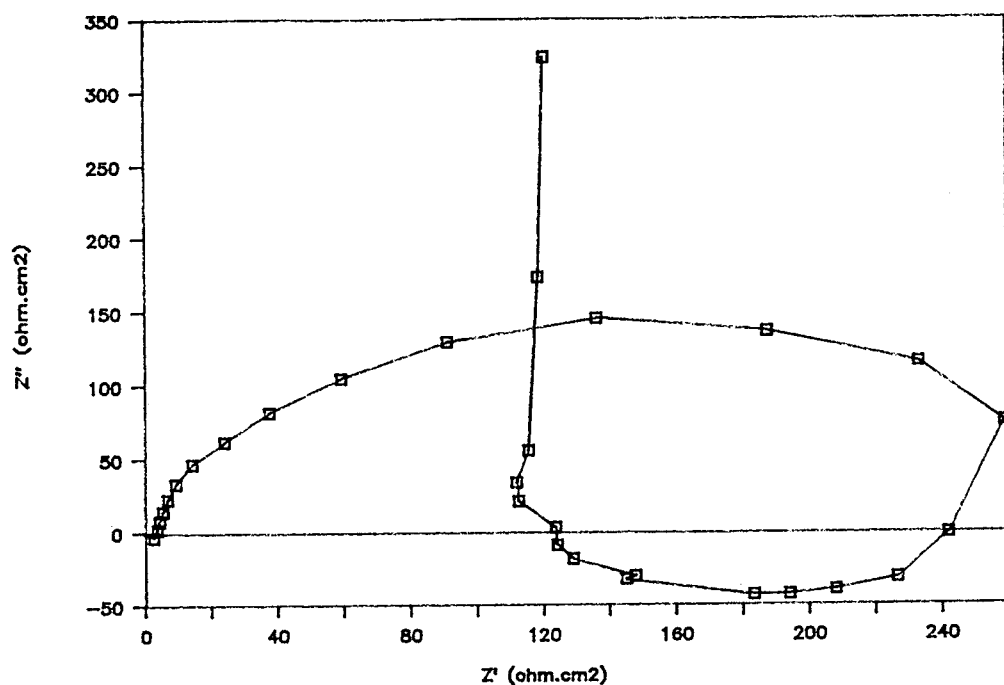


Fig. 3.24 - Curva de Nyquist para Al não implantado na solução 0,05M Na_2CO_3 desarejada com azoto

A par da aquisição da impedância em soluções desarejadas, realizaram-se ensaios em condições arejadas. Na Fig. 3.25 é possível observar um dos espectros obtidos nestas condições. A respectiva R_{tc} obtida foi de $625 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

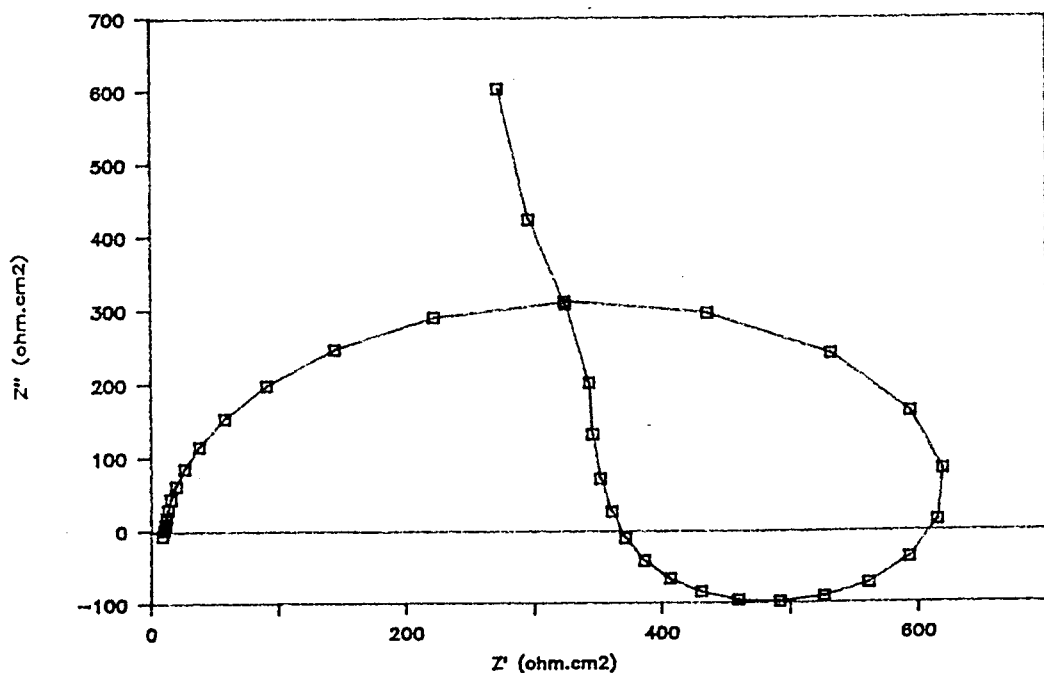


Fig. 3.25 - Curva de impedância de uma amostra de Al na solução de 0,05 M Na_2CO_3 arejada

Comparando, num quadro de dupla entrada (Tabela 3.5) os parâmetros electroquímicos determinados pelos vários tipos de ensaio para o acabamento superficial de 0,04 μm , verifica-se que os valores dependem do tipo de ensaio. Os comentários acerca deste fenómeno serão feitos no capítulo seguinte, referente à discussão de resultados.

Tabela 3.5 - Comparação entre os valores de v , R_p e i_{corr} determinados por vários tipos de ensaios

ensaio\parametro	v ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)	R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
perda de peso	6,9E-10	—	≈ 200
resistência de polarização	4,3E-11	0,8	12,5
impedância	1,2E-10	$\approx 0,3$	33

2.2 - Alumínio implantado ionicamente com tungsténio

2.2.1 - Implantação com feixe de 40 keV de energia

A caracterização electroquímica foi executada através da execução de quatro tipos de ensaios: circuito aberto, ensaios potenciodinâmicos, resistência de polarização e de espectroscopia de impedância electroquímica. Nas amostras tratadas termicamente só se realizam ensaios de circuito aberto e de resistência de polarização, pois o número de superfícies disponíveis era reduzido.

Na Fig. 3.26 é possível observar a evolução do potencial em circuito aberto ao longo do tempo, para as superfícies de Al implantado e implantado e tratado termicamente a 520 °C.

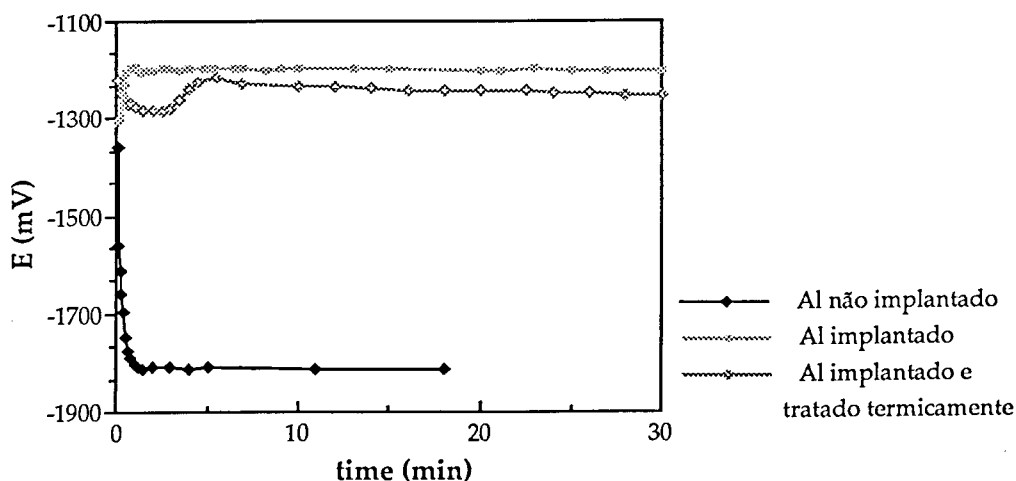


Fig. 3.26 - Curvas de circuito aberto para os sistemas: Al não implantado, $\text{WAl } 4\text{E}16 \text{ iões/cm}^2$ e $\text{WAl } 4\text{E}16 \text{ iões/cm}^2$ tratado termicamente a 520 °C

A implantação iônica de W^+ em Al resulta num enobrecimento do potencial em cerca de 600 mV. No entanto, as amostras tratadas termicamente revelam-se 50 mV mais anódicas do que as implantadas e não submetidas a tratamento térmico.

Das curvas de polarização anódica e catódica foi possível retirar os respectivos coeficientes de Tafel: $b_a = 35$ mV e $b_c = 90$ mV, resultando como valor de $B = 10,9$ mV. As Figs. 3.27 e 3.28 representam as curvas anódica e catódica respectivamente.

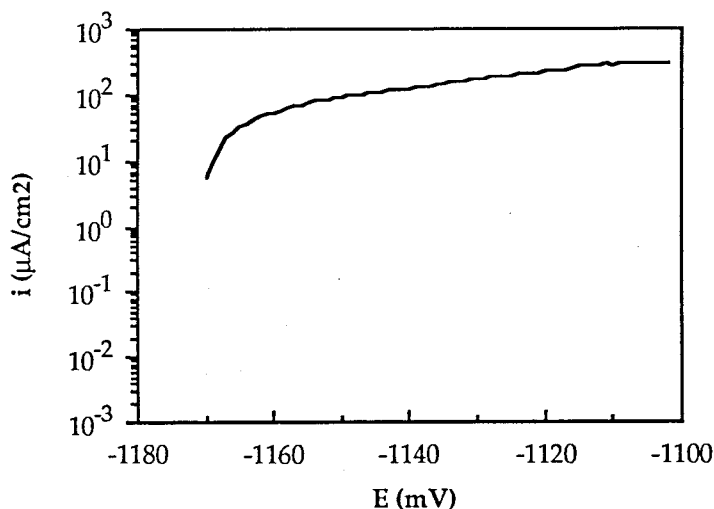


Fig. 3.27 - Curva de polarização anódica $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm²

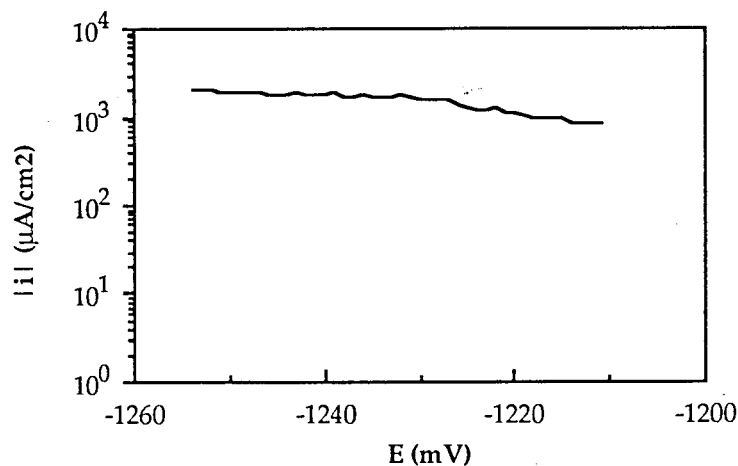


Fig. 3.28 - Curva de polarização catódica $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm²

Das curvas de polarização linear (Fig. 3.29) retiraram-se os valores das resistências de polarização anódica e catódica. O valor de R_p final usado no cálculo de i_{corr} foi, tal como anteriormente, e de acordo com o proposto por Mansfeld [41], a média dos valores anódicos e catódicos.

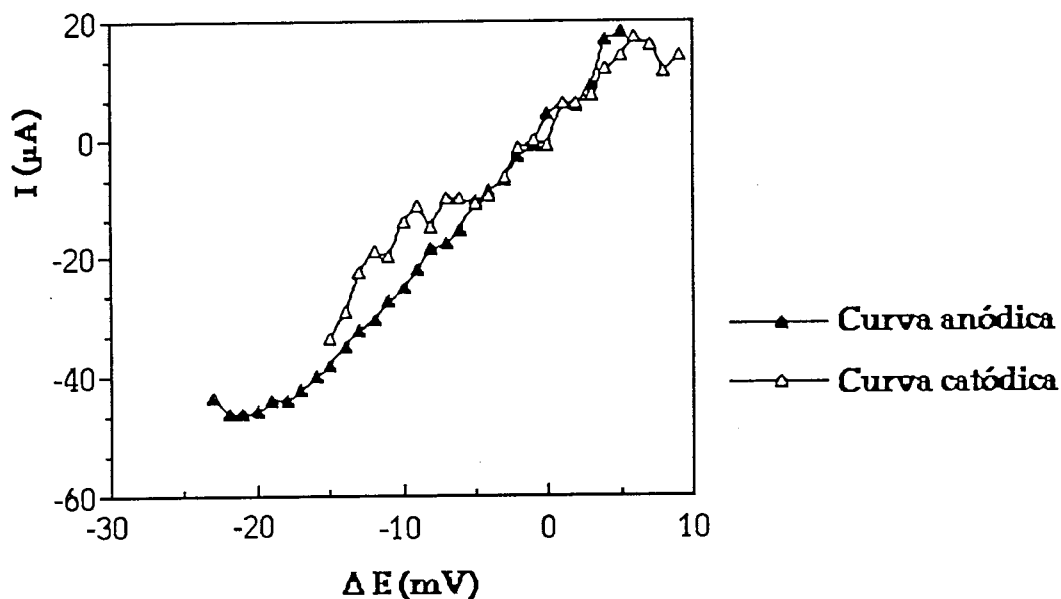


Fig. 3.29 - Curvas de polarização linear para $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm²

Na Tab. 3.6 apresentam-se os parâmetros electroquímicos determinados por técnicas d.c. para o sistema WAl 4E16 iões/cm² 40 keV.

Tabela 3.6 - Parâmetros determinados por técnicas d.c.

Amostra	E_{corr} (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	B (mV)	R_p (kΩcm ²)	i_{corr} (μAcm ⁻²)
Al não implantado	-1800	30	98	10	0,8	12,5
Al implantado	-1210	35	90	10,9	0,46	23,7
Al implantado + tratado termicamente	-1260	—	—	—	0,35	—

Da análise desta tabela é possível verificar que a implantação iónica não altera significativamente o valor de B , mas os valores de R_p das amostras implantadas são aproximadamente metade do valor determinado para o Al não implantado. Este facto é um indicador de que as amostras implantadas terão uma velocidade de corrosão superior às não implantadas.

A morfologia de ataque foi observada em SEM. O ataque encontrado foi a corrosão por picadas, tal como o mostram as Figs. 3.30 e 3.31. Nas superfícies sujeitas a ensaios de circuito aberto as picadas parecem crescer sob um filme, como se observa na Fig. 3.30. Na Fig. 3.31, referente a uma superfície que sofreu uma polarização anódica, é possível observar também corrosão intergranular. Comparando estas duas últimas figuras verifica-se

que o número de picadas por cm^2 é inferior na superfície que foi polarizada. Esta redução deve-se, provavelmente, à formação de um filme protector.

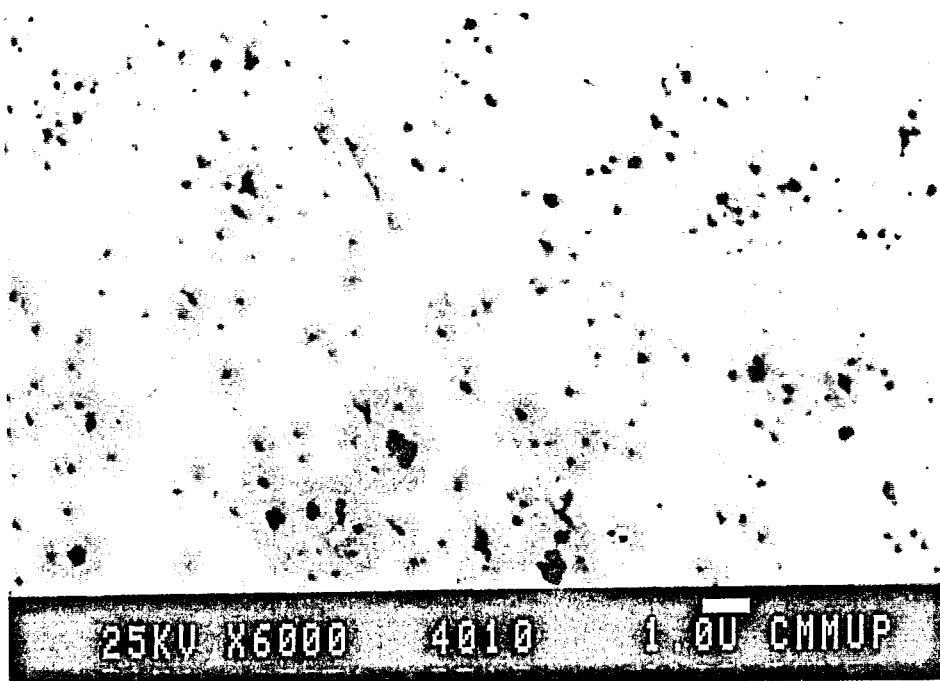


Fig. 3.30 - Superfície de Al implantada com 4×10^{16} iões/ cm^2 de W^+ 40 keV após um ensaio em circuito aberto, observada em SEM

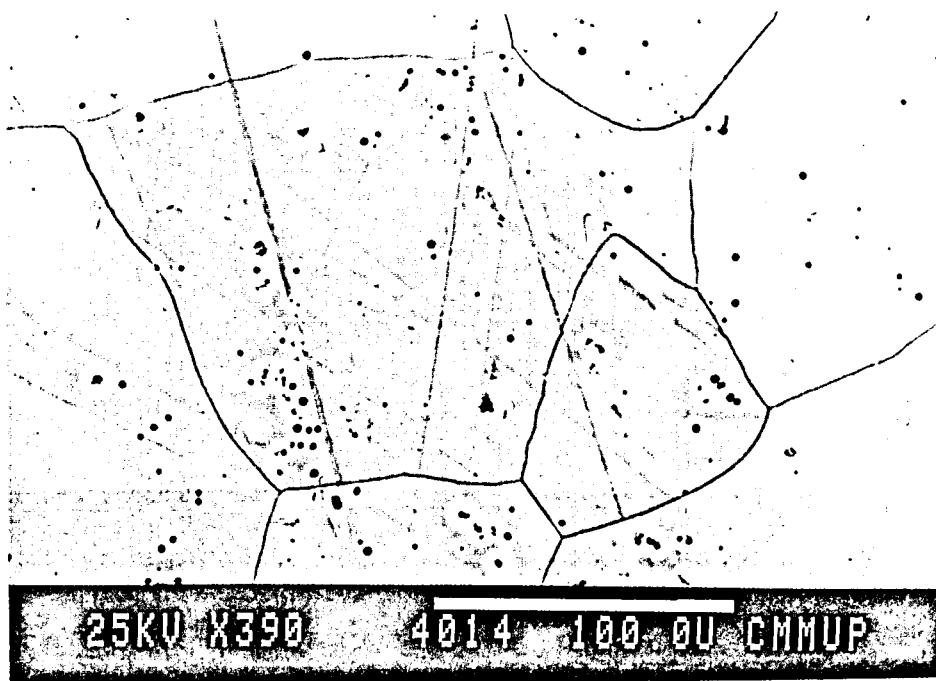


Fig. 3.31 - Superfície de Al implantada com 4×10^{16} iões/ cm^2 de W^+ 40 keV após um ensaio polarização anódica, observada em SEM

O Al implantado foi também sujeito à análise por espectroscopia de impedância electroquímica. Os resultados obtidos foram muito pouco reprodutíveis, denotando-se variações da R_{tc} desde $200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ até $2700 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Nas Figs. 3.32a e 3.32b apresentam-se duas das curvas obtidas para estes dois extremos. No entanto, cerca de 75 % dos ensaios realizados revelaram valores de R_{tc} inferiores a $400 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Na tentativa de clarificar este fenómeno as amostras foram submetidas a análise por RBS e observação em SEM.

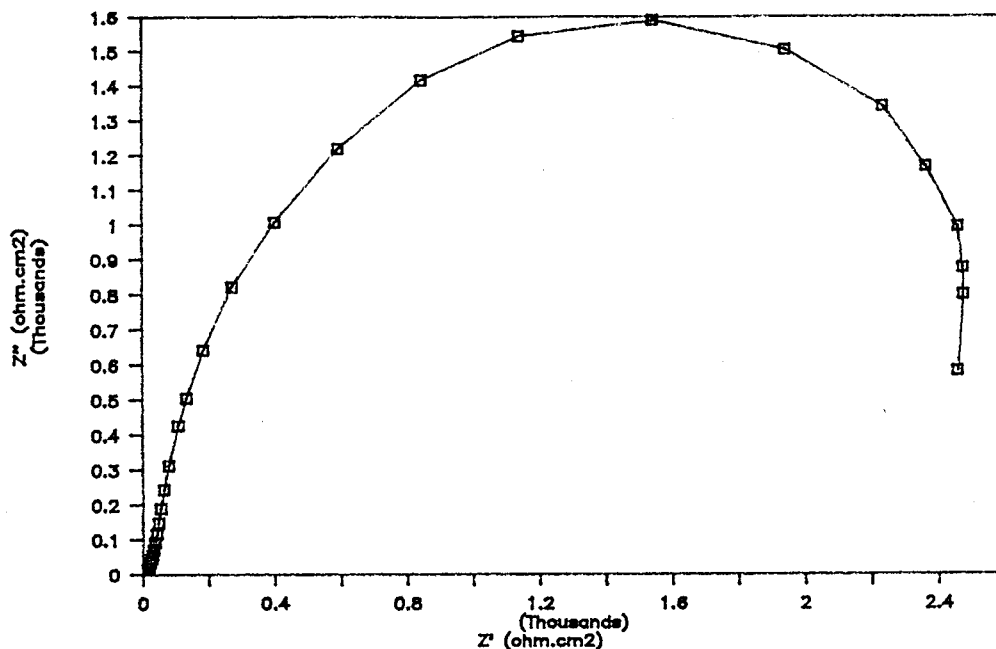


Fig. 3.32a - Diagrama de Nyquist de uma superfície de $\overrightarrow{\text{WA1 4E16}}$ iões/ cm^2 40 keV.

Os valores dos parâmetros foram: $R_{\Omega} = \approx 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{tc} = 2760 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $C_{dc} = 5,1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

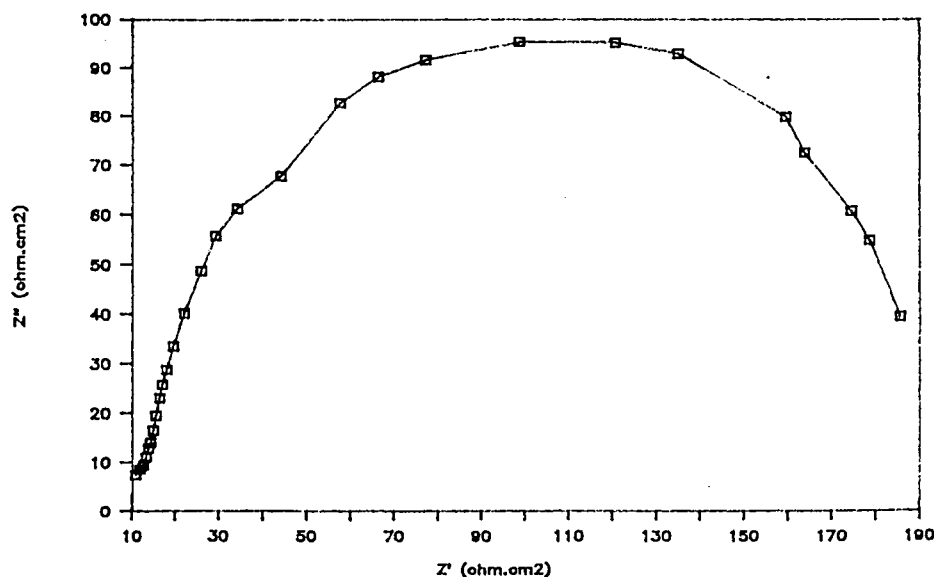


Fig. 3.32b - Diagrama de Nyquist de uma superfície de $\overrightarrow{\text{WA1 4E16}}$ iões/ cm^2 40 keV

Os valores dos parâmetros foram: $R_{\Omega} = \approx 10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{tc} = 200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $C_{dc} = 52 \mu\text{F}/\text{cm}^2$

Na Fig. 3.33 é possível observar uma sobreposição de espectros de RBS recolhidos nas superfícies de $\overline{WAl}$ que apresentaram os valores extremos de R_{tc} .

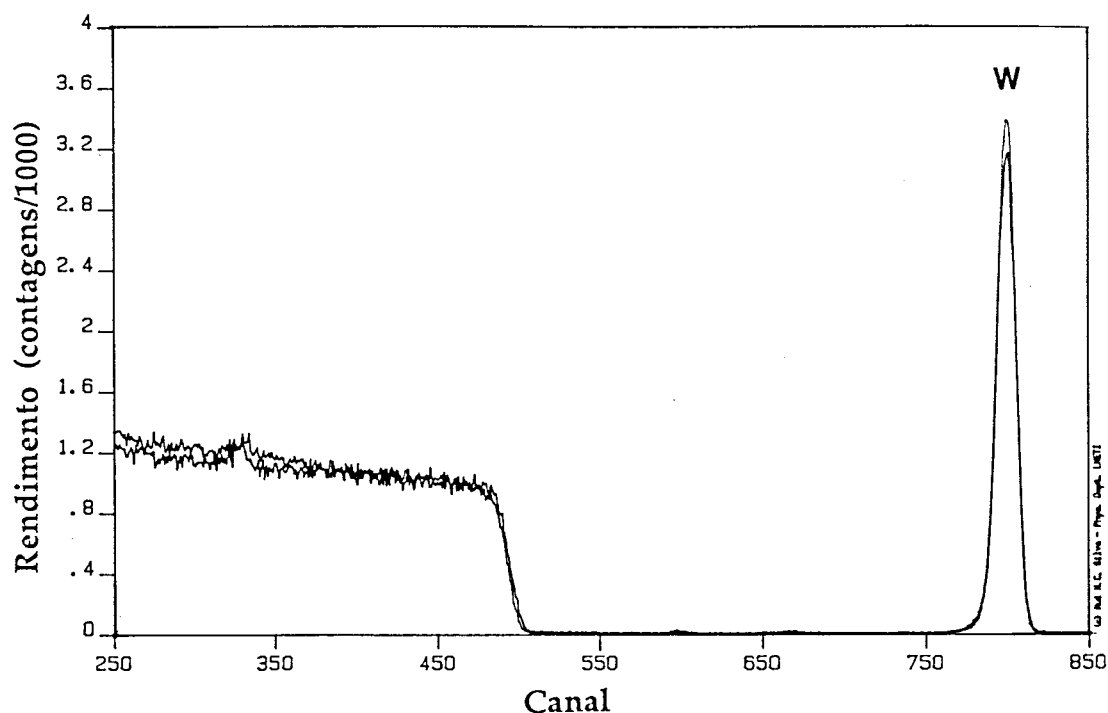


Fig. 3.33 - Sobreposição de espectros de RBS referentes a duas superfícies de $\overline{WAl}$ $4E16$ iões/cm² 40 keV com $R_{tc} = 2760 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $R_{tc} = 200 \Omega \cdot \text{cm}^2$

De notar que a concentração em W^+ é praticamente igual nas duas superfícies, dado que a altura dos picos de W^+ é quase coincidente. Comparando os espectros obtidos entre a superfície no estado implantado (Fig. 2.4) e implantado e sujeito a ensaio de impedância electroquímica (Fig. 3.33), verificou-se que $\approx 70\%$ de W^+ se manteve na amostra, uma vez que a fracção total de W^+ implantado equivale a ≈ 5000 contagens (Fig. 2.4).

Com o objectivo de verificar se o W^+ permanecia na superfície mesmo após vários ensaios de impedância, algumas amostras foram sujeitas a três varrimentos consecutivos de frequência, ao fim dos quais as superfícies se apresentavam corroídas.

A Fig. 3.34 apresenta um espectro de RBS obtido numa das superfícies que foram sujeitas a três varrimentos consecutivos de frequência.

O sinal do W^+ é bastante mais fraco do que nos espectros anteriores (de notar que o pico do W^+ está ampliado 5 vezes), mas ainda é possível registar a sua presença.

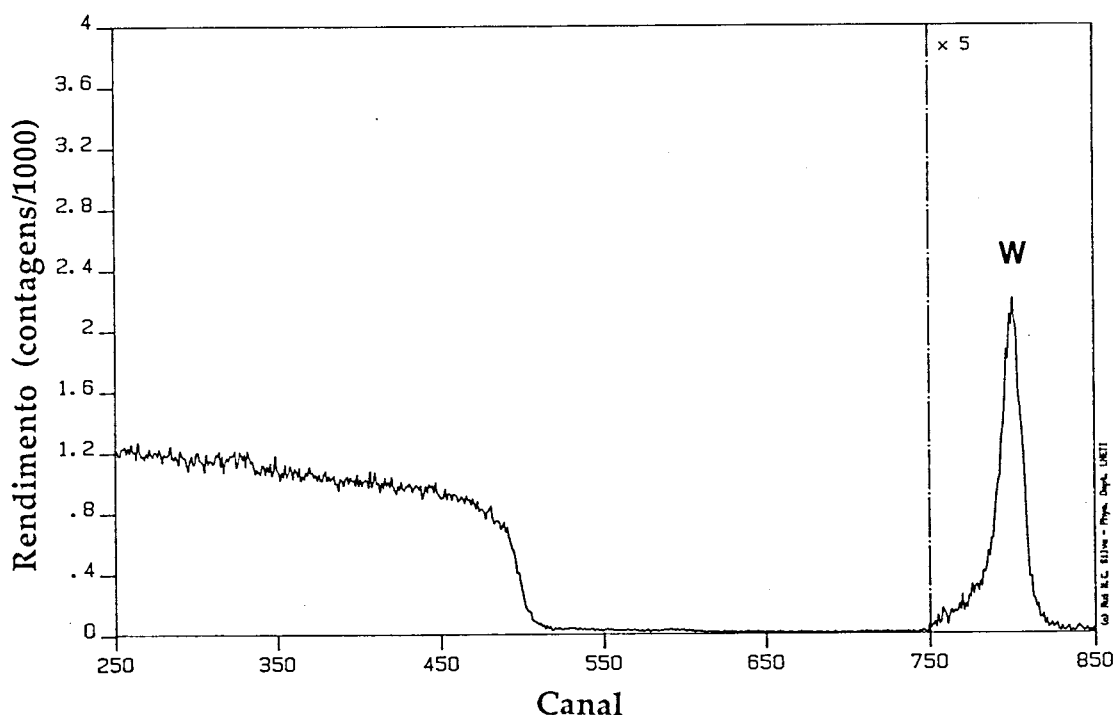


Fig. 3.34 - Espectro de RBS obtido para uma superfície submetida a três varrimentos de frequência consecutivos

Os ensaios de RBS permitiram determinar que:

- a fluência das amostras implantadas é homogênea em toda a superfície
- O W^+ não desaparece totalmente da superfície após os ensaios electroquímicos

Da observação em SEM foi possível caracterizar o tipo de corrosão. Como é possível observar nas Figs. 3.35 a 3.38 o sistema WAl corroi por picadas.

Uma possível explicação para a má reproductibilidade obtida nos ensaios de impedância é a existência de heterogeneidades no substrato, dado que uma grande fracção ($\approx 70\%$) do W^+ implantado permanece na superfície após um ensaio de impedância. Análises de RBS em várias amostras e em vários pontos mostraram que implantação é homogênea em toda a superfície. A observação da Fig. 3.37 vem corroborar esta hipótese, uma vez que, apesar de toda a superfície ter sofrido o mesmo tratamento, a zona inferior esquerda apresenta uma muito menor concentração de picadas.

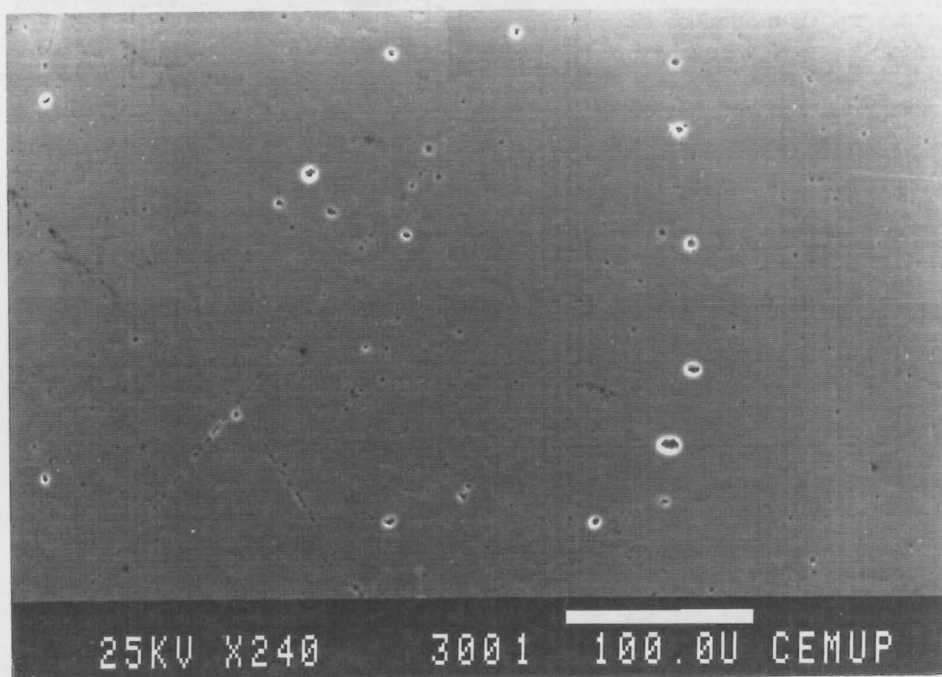


Fig. 3.35 - Observação em SEM da superfície de $\vec{W}Al$ $4E16$ iões/cm² 40 keV referente à Fig. 3.33

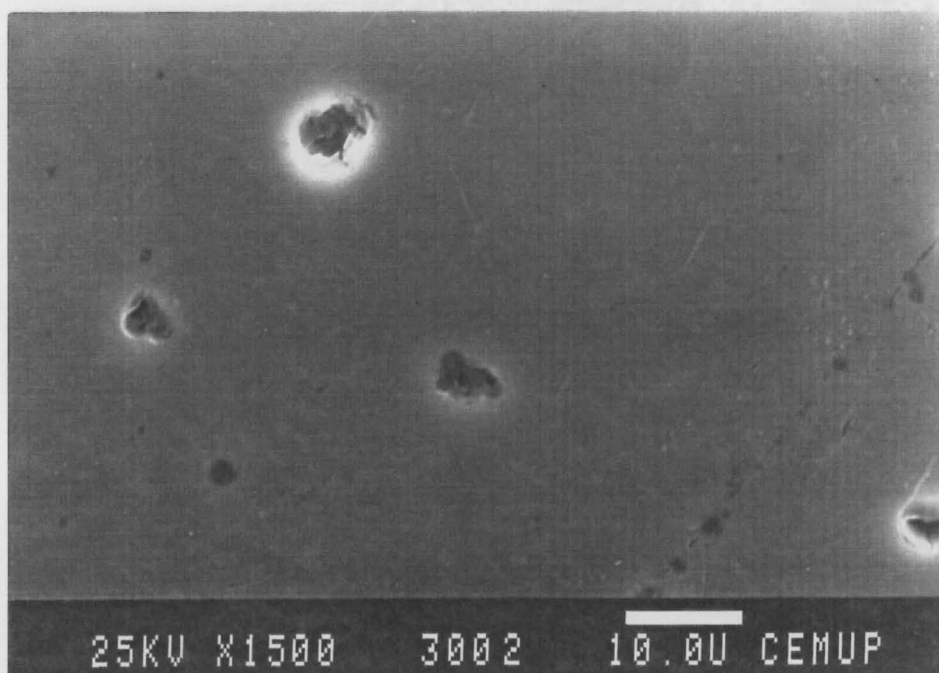


Fig.3.36 - Ampliação da Fig. anterior, evidenciando a corrosão por picadas sofrida pela amostra

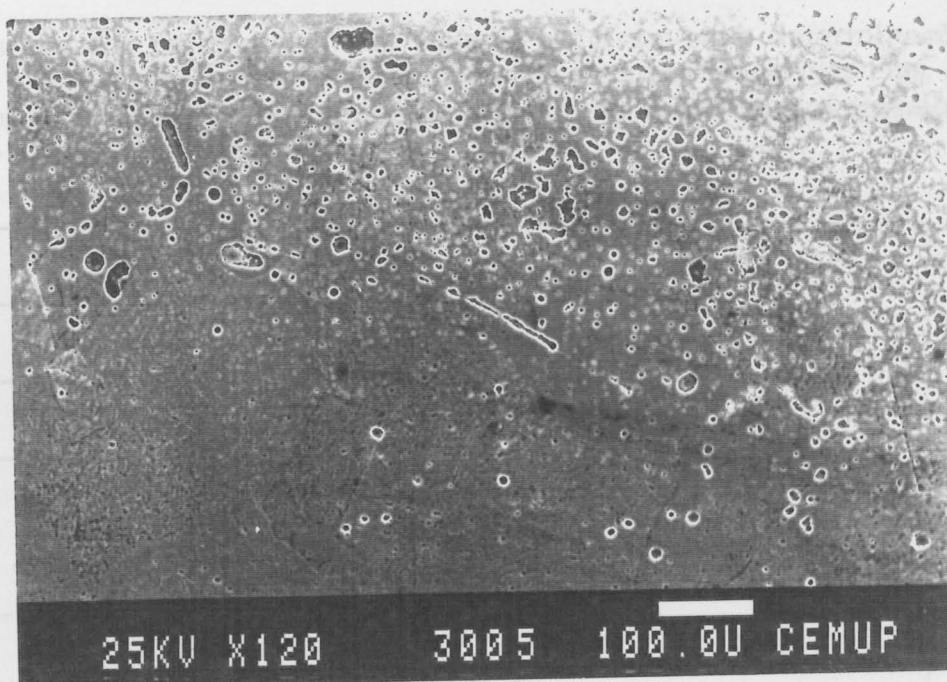


Fig.3.37 - Observação em SEM da superfície de $\overline{\text{WAl}}$ $4\text{E}16$ iões/ cm^2 40 keV após três ensaios consecutivos de impedância

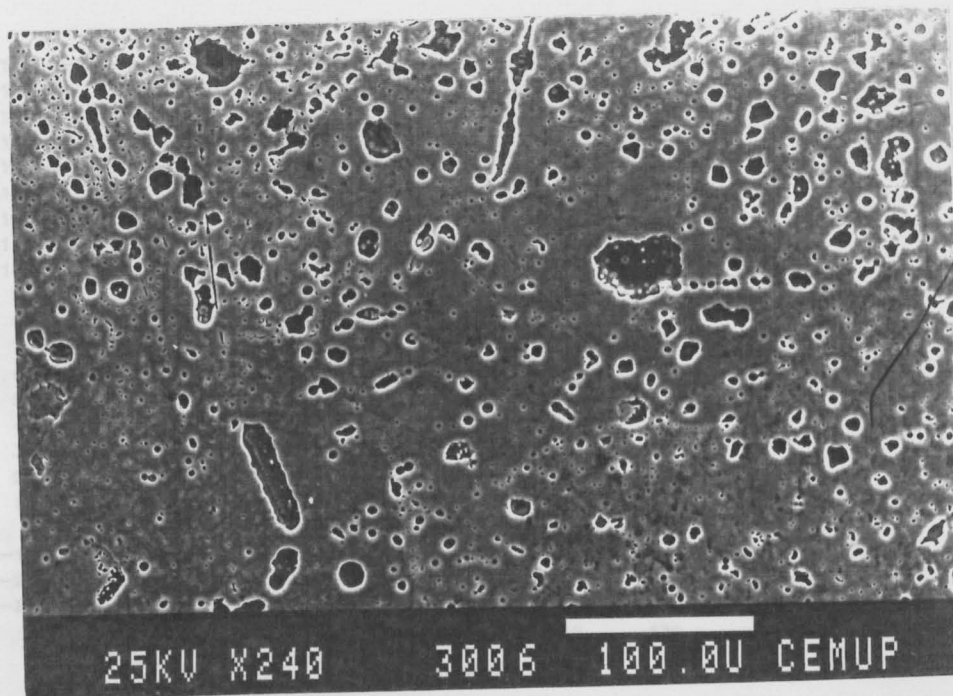


Fig.3.38 - Ampliação da Fig. anterior

2.2.2 - Implantação com feixe de 150 keV de energia

Os ensaios realizados neste sistema cingiram-se à determinação do E_{corr} e à realização de ensaios de impedância electroquímica. Nas Figs. 3.39 e 3.40 apresentam-se, respectivamente, as curvas relativas aos ensaios em circuito aberto e de impedância.

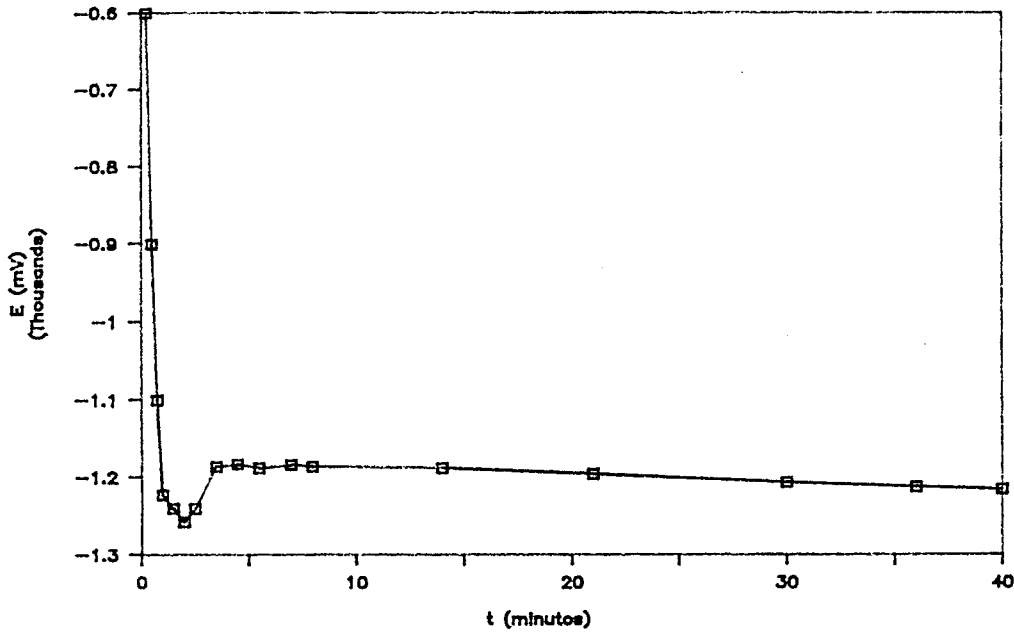


Fig. 3.39 - Curva de circuito para $\overrightarrow{WAl}$ 4E16 iões/cm² 150 keV

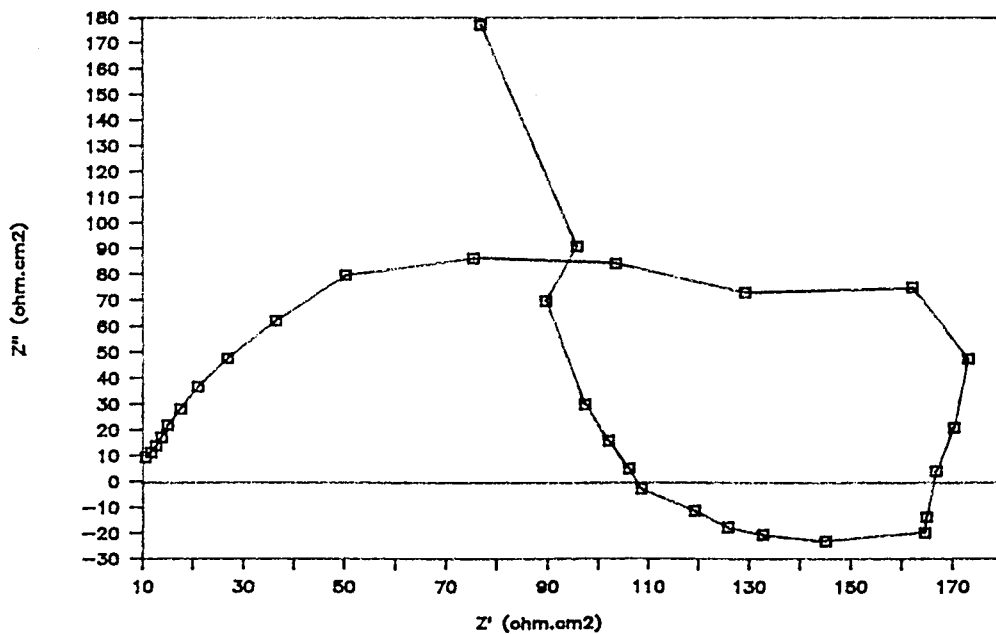


Fig. 3.40 - Curva de Nyquist $\overrightarrow{WAl}$ 4E16 iões/cm² 150 keV

Os parâmetros retirados da curva de Nyquist da Fig. 3.40 são:

resistência da solução - $R_{\Omega} = \approx 9 \Omega.cm^2$

resistência de transferência de carga - $R_{tc} = 184 \Omega.cm^2$

capacidade da dupla camada - $C_{dc} = 2,2 \mu F$

Foram recolhidos dois espectros de RBS, um numa zona não ensaiada e outro numa zona submetida a um ensaio de impedância, os quais são apresentados nas Figs. 3.41 e 3.42.

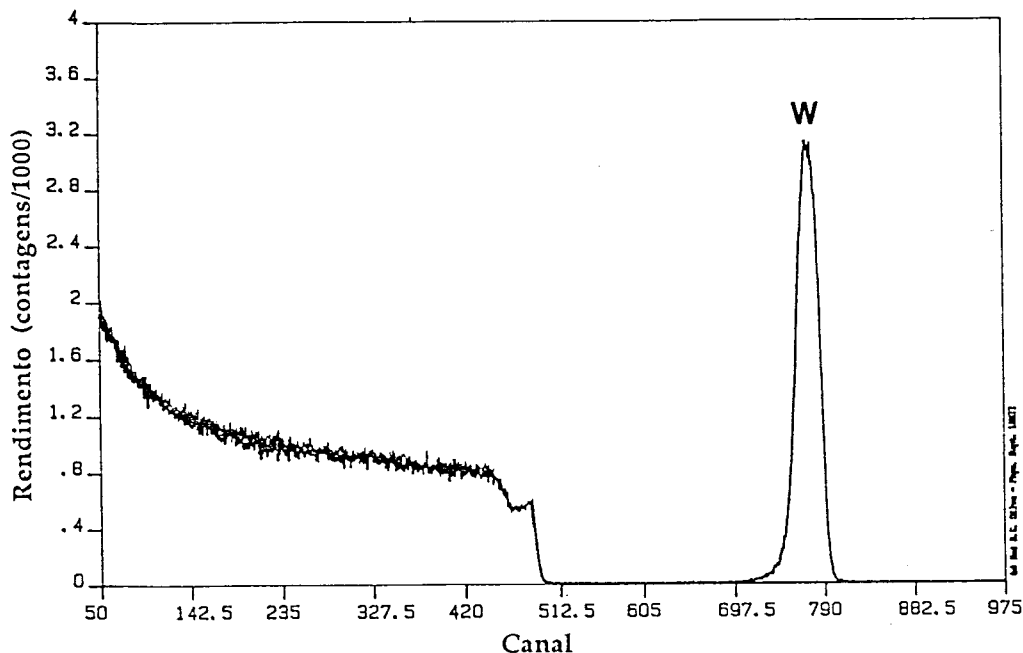


Fig. 3.41 - Espectro de RBS recolhido numa amostra de $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm² 150 keV no estado implantado

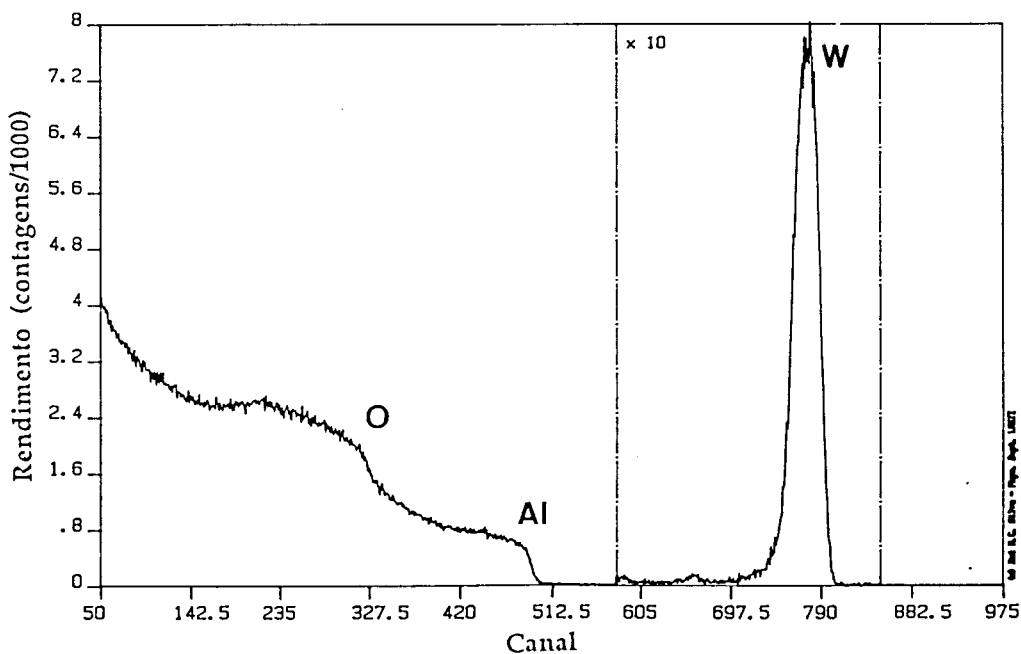


Fig. 3.42 - Espectro de RBS recolhido numa amostra de $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm² 150 keV após um ensaio de impedância electroquímica

Da análise destes espectros foi possível retirar as seguintes informações:

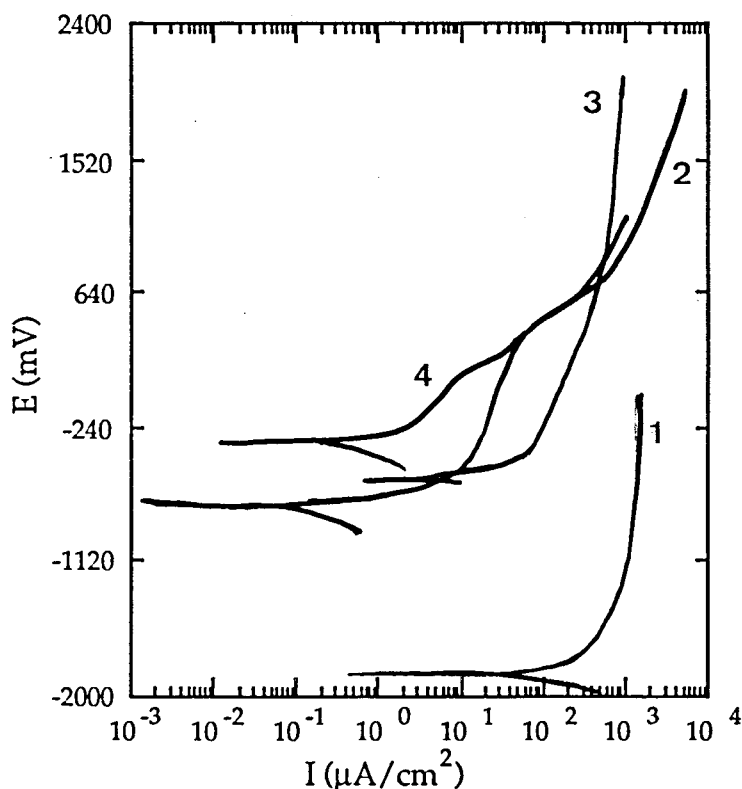
- a região ensaiada apresenta uma considerável quantidade de oxigénio, indicando a presença de um óxido com uma espessura de $\approx 270 - 300$ nm (cálculos efectuados na hipótese de estarmos em presença de Al_2O_3)

- o W, tal como no sistema implantado a 40 keV, não é totalmente retirado com os ensaios electroquímicos; permanecendo uma fracção de cerca de 20%.

2.3 - Impedâncias de Mott-Schottky para o sistema $\vec{\text{W}}\text{Al}$

Tal como referido no § 3.9 do 2º capítulo todos os ensaios foram realizados numa solução de 12% de H_2SO_4 .

Na Fig. 3.43 apresentam-se curvas de polarização anódica obtidas em várias soluções com amostras de Al não implantado. Foi apartir da análise destas curvas que se escolheu a solução de 12% de H_2SO_4 por apresentar uma densidade de corrente baixa e estável durante uma larga gama de potenciais.



	pH	E_{corr} (mV)
1 - 0,05 M Na_2CO_3	11	-1800
2 - 0,05 M Na_2SO_4	5	-680
3 - 12% vol. H_2SO_4	1	-700
4 - pH=4 H_2SO_4	4	-298

Fig. 3.43 - Curvas de polarização anódica para o Al não implantado em vários meios

As amostras implantadas com W^+ a 40 keV foram também sujeitas a ensaios de polarização anódica. Uma das curvas obtidas encontra-se representada na Fig. 3.44.

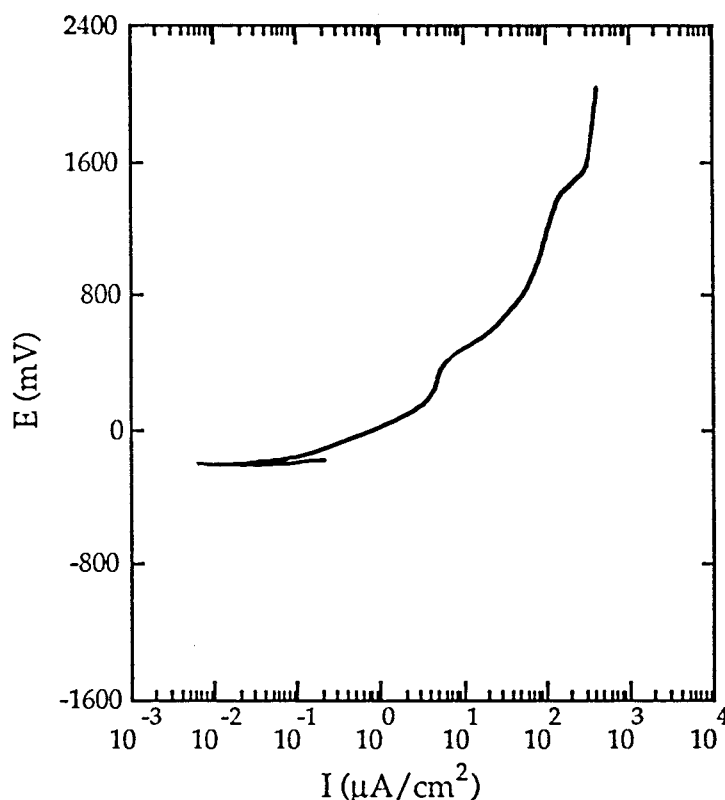


Fig. 3.44 - Curva polarização anódica obtida para o sistema $\overline{W}/Al$ 4E16 iões/cm² 40 keV numa solução de 12 % H_2SO_4

Na Tabela 3.7 apresentam-se as condições electroquímicas sob as quais se produziram os filmes posteriormente estudados por espectroscopia de impedância de Mott-Schottky.

O intervalo de varrimentos de potencial escolhido para a realização dos ensaios de Mott-Schottky variou conforme o tipo de amostra, abrangendo a gama de potenciais onde a densidade de corrente se mantém constante. Para as amostras de Al não implantado o potencial aplicado variou entre -0,4 V a 1,6 V, para o Al implantado o varrimento foi de 0,250 V a 2 V. A frequência usada foi sempre a mesma e igual 2 kHz.

Os resultados obtidos por estes ensaios são meramente qualitativos. Não foi possível determinar a constante dielétrica dos filmes, arbitrando-se o valor de 20 F/m, pelo que ficou impossibilitada a determinação do V_{bp} (equação (6) § 3.7, 1º capítulo). O posicionamento do Al na tabela periódica indica-o como um elemento alcalino, aumentando as probabilidades de os seus óxidos, formados na zona passiva, terem níveis de condução da ordem dos 10^{21} - 10^{22} at./cm², colocando-os na fronteira entre a semiconductividade e o estado metálico onde deixa de ser válida a relação de Mott-Schottky.

Nas Figs. 3.45 a 3.49 apresentam-se as curvas $C^{-2} = f(E)$ relativas aos ensaios de impedância de Mott-Schottky referidos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Condições superficiais das amostras para ensaio de impedância de Mott-Schottky

Material	Condição de crescimento dos filmes
Al não implantado	polarização anódica até 2 V à velocidade de 10^{-3} V/s
	polarização anódica até 2 V à velocidade de 10^{-4} mV/s
	circuito aberto durante 24 h
	polarização anódica até 2 V à velocidade de 10^{-3} V/s seguida de tratamento de colmatação durante 10 minutos em água a ferver
$\vec{W}_{Al}$ $4E16$ íões/cm ² 40 keV	nenhum

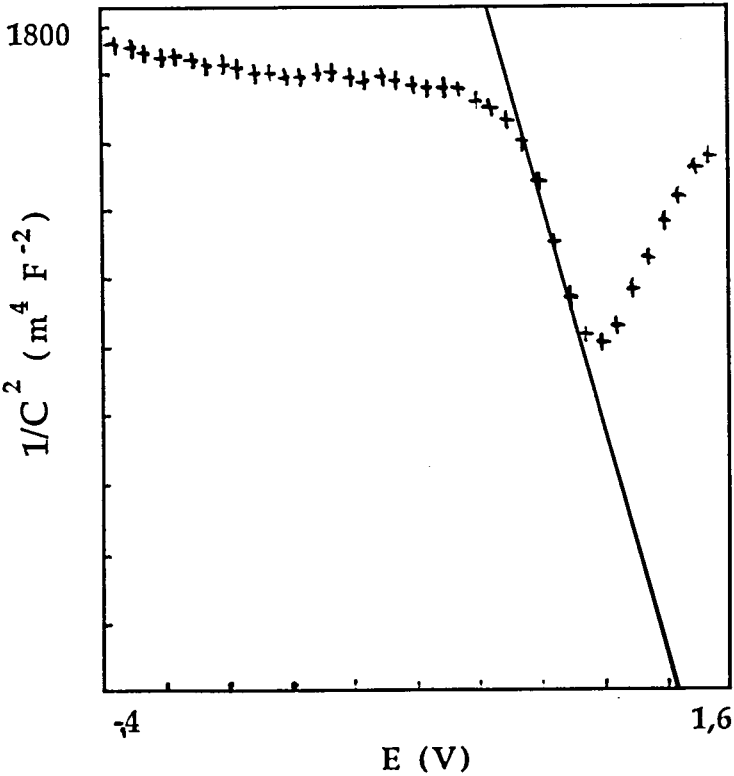


Fig. 3.45 - Curva de Mott-Schottky obtida para uma superfície de Al não implantado após polarização à velocidade de 10^{-3} V/s até ao potencial de 2 V

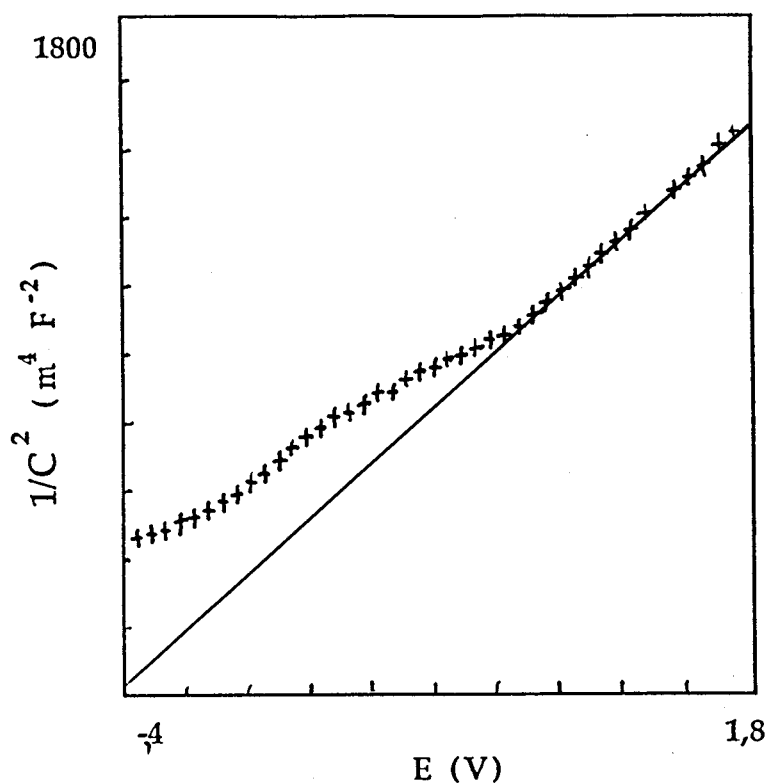


Fig. 3.46 - Curva de Mott-Schottky obtida para uma superfície de Al não implantado após polarização à velocidade de 10^{-4} V/s até ao potencial de 2 V

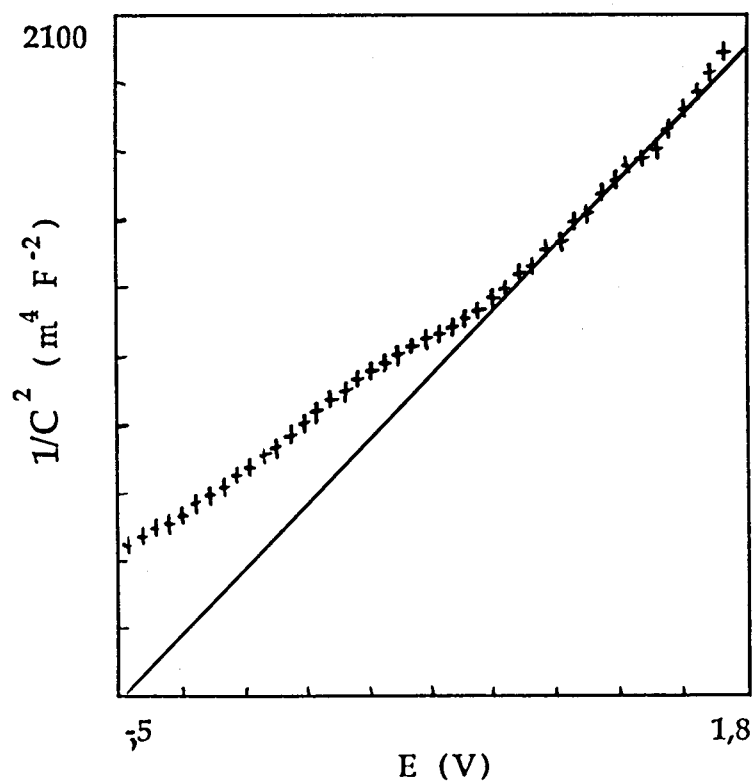


Fig. 3.47 - Curva de Mott-Schottky obtida para uma superfície de Al não implantado após a permanência em circuito aberto durante 24 horas

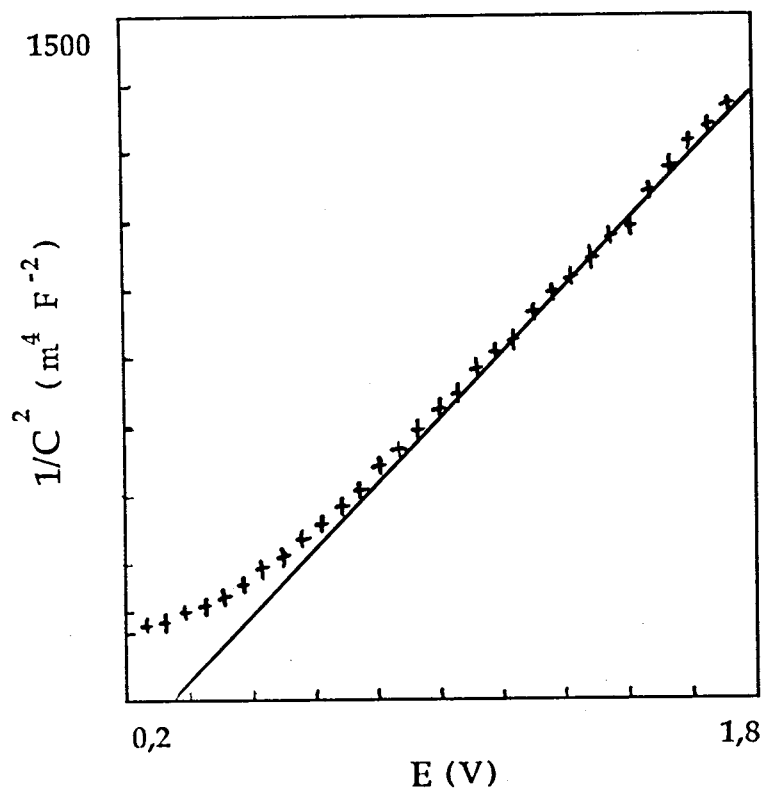


Fig. 3.48 - Curva de Mott-Schottky obtida para uma superfície de Al não implantado após polarização à velocidade de 10^{-3} V/s até ao potencial de 2 V seguido de colmatação

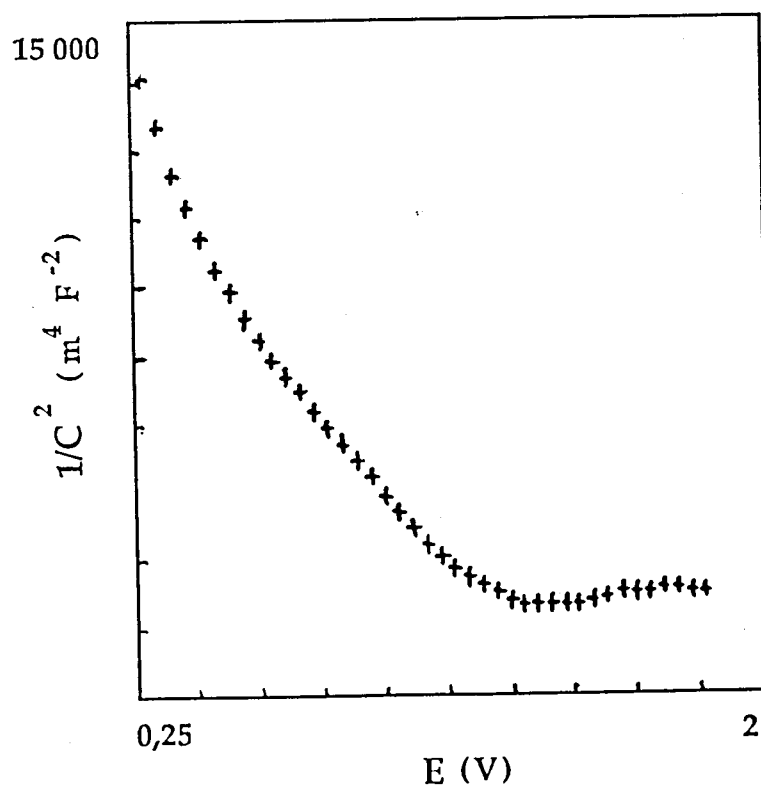


Fig. 3.49 - Curvas de Mott-Schottky obtidas em amostras $\vec{W}\underline{Al}$ 4E16 iões/ cm^2 40 keV

Torna-se pertinente elaborar alguns comentários acerca da evolução das curvas de Mott-Schottky mas, antes de prosseguir, convém referir que toda a análise de dados foi executada partindo do pressuposto que os filmes formados à superfície do alumínio tinham características semiconductoras.

Analisando, em primeiro lugar, os resultados obtidos para o Al não implantado verifica-se que, excepto para a superfície previamente polarizada à velocidade de 10^{-3} V/s, todas as amostras exibem um aumento de C com o aumento de potencial. Fisicamente este comportamento poderá traduzir um esgotamento sucessivo de dadores, não havendo a participação da banda de valência quando ocorre o aumento da capacitância.

As curvas obtidas com amostras polarizadas a 10^{-3} V/s (Fig. 3.45) podem ser divididas em três zonas distintas. Uma primeira zona, entre - 0,4 V e 0,8V, onde o valor de C se mantém praticamente constante, traduzindo o carácter dialétrico do filme; uma segunda zona, entre 0,8 V e 1,2 V, e uma terceira, entre 1,2 V e 1,6 V, onde a curva apresenta duas regiões lineares correspondentes a dois tipos de semiconductividade em função do potencial, ou seja, em que há uma passagem do tipo de semiconductividade p para n.

Comparando as respostas dadas pelos diferentes filmes verifica-se que o tratamento de "colmatação" modifica a estrutura do filme, tornando-o semelhante aos filmes crescidos mais lentamente, como o provam a semelhança entre a evolução das curvas de Mott-Schottky das Figs. 3.46, 3.47 e 3.48.

Em relação às amostras implantadas (Fig. 3.49) verificou-se uma má reproductibilidade na parte inicial das curvas (entre 0,25 V e $\approx$ 0,88 V). No entanto, para potenciais mais nobres que 0,9 V, as curvas são quase sobreponíveis e mostram que a capacitância se mantém constante até pelo menos 2 V.

Foram também realizados ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica em amostras de Al, na solução de 12% H_2SO_4 , nas seguintes condições superficiais:

- i - não implantadas, polarizadas a 350 mV durante 1 hora
- ii - implantadas polarizadas a 350 mV durante 1 hora
- iii - não implantadas, submetido a 24 horas de circuito aberto
- iv- não implantadas, polarizadas potenciostaticamente a 350 mV durante 1 hora, seguido de tratamento de "colmatação", conseguido através da imersão da amostra durante 10 minutos em água a ferver

O estímulo d.c. aplicado durante a realização dos ensaios foi igual a 350 mV e não o E_{corr} como em todos os ensaios até aqui realizados, por este valor ser o potencial ao qual os filmes foram crescidos.

Nas figuras Figs. 3.50 a 3.53 registam-se as curvas de Bode obtidas para os sistemas referidos. A análise dos diagramas de Nyquist foi bastante dificultada devido à grande dispersão dos pontos experimentais a baixas frequências. No entanto, a representação de Bode permitiu uma análise mais detalhada.

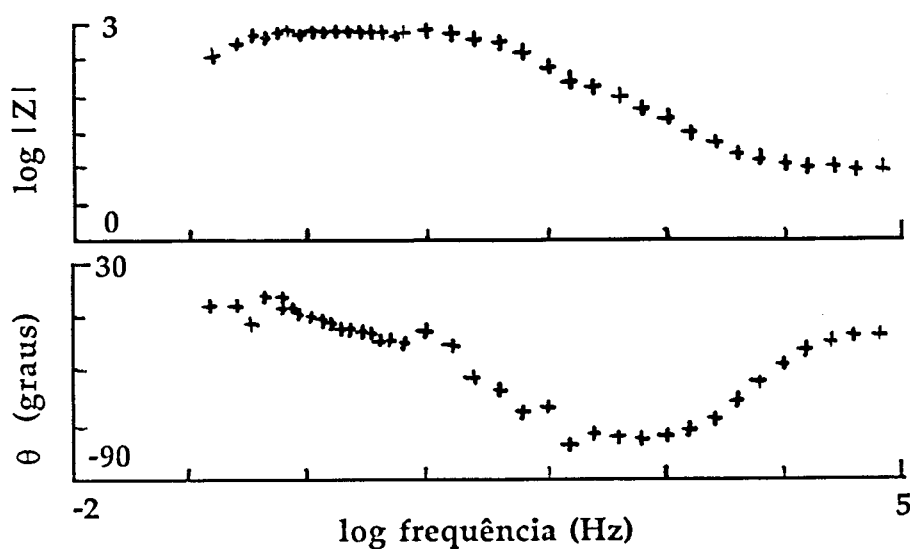


Fig. 3.50 - Diagrama de Bode obtido numa superfície de Al não implantado

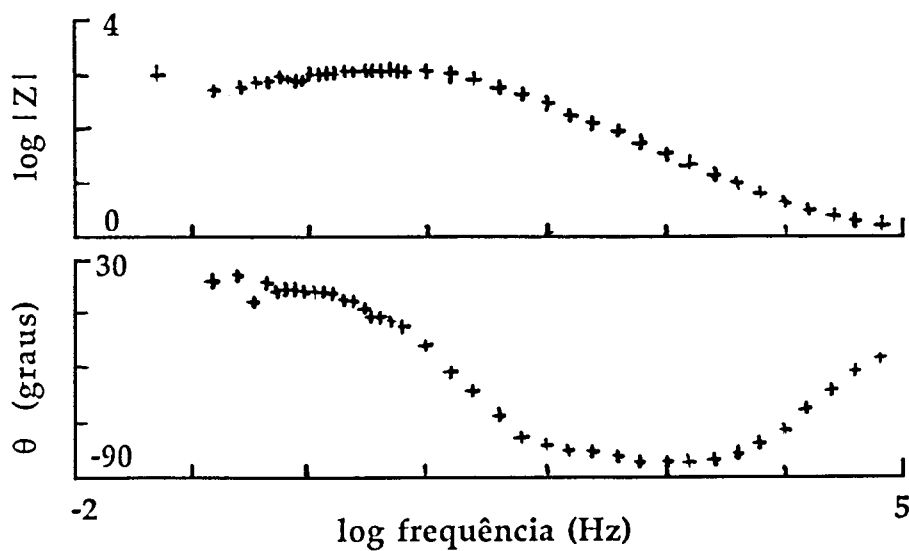


Fig. 3.51 - Diagrama de Bode obtido numa superfície de $\vec{W}Al$ 4E16 iões/cm² 40 keV, previamente polarizado a 350 mV durante 1 hora

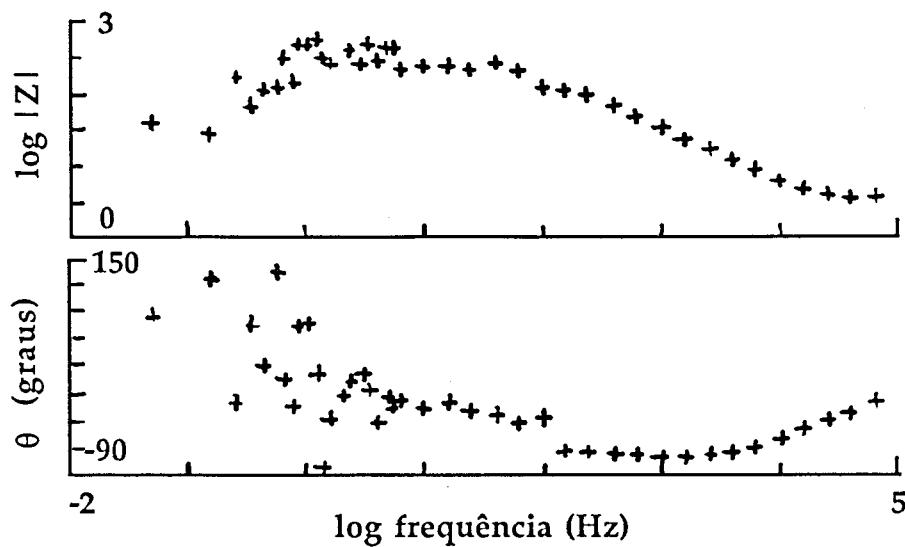


Fig. 3.52 - Diagrama de Bode obtido numa superfície de Al não implantado submetido a 24 horas de circuito aberto

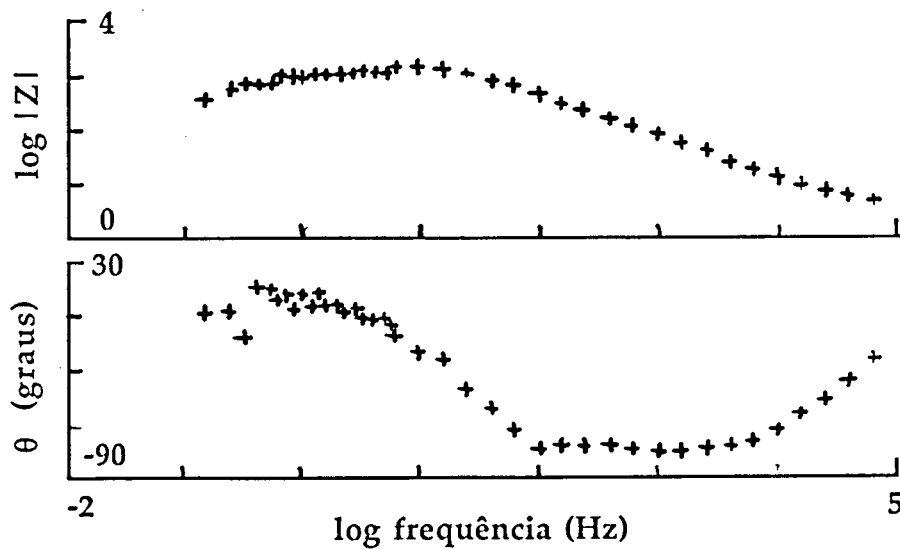


Fig. 3.53 - Diagrama de Bode obtido numa superfície de Al não implantado previamente polarizado potenciostaticamente a 350 mV durante 1 hora seguido de tratamento de colmatção

Os valores de R_{tc} recolhido destes ensaios foram:

condição i - $R_{tc} = 868 \Omega.cm^2$ Fig. 3.50

condição ii - $R_{tc} = 1150 \Omega.cm^2$ Fig. 3.51

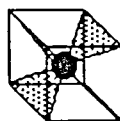
condição iii - $R_{tc} = 800 \Omega.cm^2$ Fig. 3.52

condição iv - $R_{tc} = 1480 \Omega.cm^2$ Fig. 3.53

A análise destes valores permite-nos verificar que:

- para a solução de 12 % H_2SO_4 , as superfícies de Al implantadas (condição ii) com W^+ exibem maiores R_{tc} do que as não implantadas nas condições superficiais i e iii, indicando, por parte das primeiras, uma maior resistência à corrosão.

- a imersão das amostras em água a ferver aumenta consideravelmente o valor de R_{tc} . Comparando os resultados obtidos nos casos i e iv constata-se que este parâmetro aumentou de ≈ 70 %. Este tratamento superficial é, em princípio, aquele que maior resistência à corrosão confere às amostras.



4º Capítulo

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo é realizada a análise dos resultados apresentados no capítulo anterior. Uma primeira interpretação foi feita nesse capítulo sempre que pertinente. A sequência adoptada na discussão dos resultados foi, tanto quanto possível, a definida para os capítulos anteriores.

1 - Magnésio

Um dos principais objectivos deste trabalho foi estudar o efeito da implantação iónica de vários materiais na resistência à corrosão do Mg.

Dos ensaios electroquímicos efectuados nas superfícies de Mg implantadas ionicamente foi possível verificar que nem todos os iões implantados se revelaram benéficos. Os sistemas $\overline{\text{H}}\text{Mg}$ e $\overline{\text{B}}\text{Mg}$ não mostraram variações significativas dos potenciais de corrosão face ao Mg não implantado (Fig. 3.3). Somente doses superiores a $1\text{E}16$ iões/ cm^2 de N_2^+ conseguiram deslocar o E_{corr} para potenciais mais positivos do que o Mg não implantado. Realça-se o facto de as amostras implantadas com $1\text{E}17$ iões/ cm^2 de N_2^+ apresentarem o E_{corr} mais nobre. Nos estádios iniciais do processo de corrosão a diferença entre os E_{corr} das amostras não implantadas e implantadas com $1\text{E}17$ de N_2^+ é de 250 mV, decrescendo com o tempo. Das observações e das análises efectuadas em SEM e RBS (Figs. 3.6, 3.9 e 3.10) conclui-se que há formação de um filme de óxido/hidróxido de Mg. O espessamento deste filme será o responsável pelo enobrecimento das superfícies implantadas, por constituir uma barreira à migração dos iões magnésio.

Akavipat *et al.* [15] estudaram os sistemas $\overline{\text{Fe}}\text{Mg}$ e $\overline{\text{B}}\text{Mg}$, em soluções alcalinas de cloretos, obtendo um enobrecimento do potencial das amostras em ambos os casos. Análises em espectroscopia de electrões Auger das superfícies electroquimicamente alteradas de $\overline{\text{Fe}}\text{Mg}$, realizadas pelos mesmos autores, mostraram a existência de um filme de hidróxido de Mg cobrindo toda a amostra.

Após a análise dos resultados obtidos nos ensaios em circuito aberto (Fig. 3.3), optou-se por prosseguir o estudo do Mg implantando várias doses de N_2^+ , possibilitando assim averiguar a influência destas nas características electroquímicas do Mg. Os resultados apresentados na Fig. 3.4 demonstram

que a quantidade de N_2^+ implantado influencia a evolução do E_{corr} . O aumento da dose de N_2^+ não só desloca as curvas para valores mais nobres, como também conduz a uma variação mais rápida do potencial nos estádios iniciais do processo de corrosão. Estes factos sugerem que a velocidade de formação do filme superficial de óxido/hidróxido é proporcional à dose implantada. Para a mais alta fluência estudada ($4E17$ iões/cm²) não foi possível registar o aumento do potencial com o tempo na fase inicial do ensaio, devido à rapidez da variação do potencial.

Os ensaios de polarização anódica efectuados (Fig. 3.5) permitiram verificar que o comportamento das amostras, face à polarização, é independente da fluência, pelo menos dentro da gama de doses ensaiadas. Todas as curvas estão deslocadas para a direita em relação ao Mg não implantado, como resultado do enobrecimento do E_{corr} . Durante a parte inicial das curvas regista-se um rápido aumento da corrente para pequenas variações de potencial, indicando que o processo responsável por este comportamento será provavelmente a dissolução anódica em zonas de ataque localizado. Este facto é confirmado pela observação feita em microscopia óptica e SEM (Figs. 3.7 a 3.10), onde se pode verificar que as amostras sofrem corrosão filiforme com a progressão da corrosão a dar-se sob o filme de óxido/hidróxido. Uma vez que a progressão da corrosão se faz sob o filme, a sua cinética deverá ser independente da composição, o que explica a não influência da dose de N_2^+ nas curvas de polarização.

Os resultados obtidos podem então ser explicados através da formação de um filme rico em oxigénio que passiva o metal, indicando que o E_{corr} está acima do E_p . O aumento brusco da corrente detectado nas curvas de polarização estará associado à rotura do filme protector.

Os ensaios de espectroscopia de impedância electroquímica realizados em amostras implantadas não forneceram qualquer informação digna de realce. A implantação das amostras foi deficiente, obtendo-se variações da fluência na mesma superfície. No entanto, os ensaios realizados em Mg não implantado permitiram um melhor conhecimento do processo de corrosão. Os espectros de impedância de Nyquist (Fig. 3.1) descrevem, das altas para as baixas frequências, um semi-círculo, característico de um processo de dissolução metálica, seguido de uma recta, para valores da frequência inferiores a 1 Hz, que está relacionada com um processo de difusão. Os ensaios de impedância realizados em amostras de $\bar{N}Mg$, permitiram somente uma análise qualitativa dos dados. A evolução das curvas de Nyquist era semelhante às obtidas em Mg não implantado, indicando o mesmo processo de corrosão.

Pebere *et al.* [42] realizaram estudos de impedância electroquímica de Mg numa solução de Na_2SO_4 . As curvas de Nyquist são também constituídas por um semi-círculo seguido de uma recta. Os valores de C_{dc} por eles determinados são da ordem dos $20 \mu F/cm^2$, valor mais baixo do que o geralmente atribuído à capacidade da dupla camada que é de $\approx 50 \mu F/cm^2$ [29, 42]. Os valores de C_{dc} obtidos na solução de $0,01 M$ KCl foram ainda inferiores, variando entre os 8 e os $10 \mu F/cm^2$. Segundo Deslouis *et al.* [43] o baixo valor de C_{dc} é atribuído à capacidade de um filme em série com a capacidade de uma dupla camada. Pebere *et al.* [42] confirmam esta hipótese, atribuindo o baixo valor de C_{dc} à formação de um filme constituído por um óxido e/ou hidróxido de Mg.

O tratamento dos dados relativos aos ensaios de impedância não incluiu a simulação em computador do circuito equivalente do sistema. No

entanto, e devido aos pontos em comum entre os dados citados na bibliografia (Akavipat *et al.* [15], Pebere *et al.* [42] e Deslouis *et al.* [43]) e os resultados obtidos, propõe-se como circuito equivalente relativo aos sistemas com Mg o apresentado na Fig. 4.1.

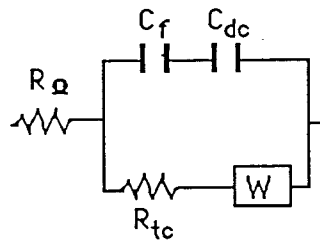


Fig. 4.1 - Circuito equivalente para os sistemas $\vec{NMg}$ e Mg não implantado

Em relação aos sistemas implantados com feixe de 80 keV a determinação do valor de E_{corr} é insuficiente para concluir da sua maior ou menor resistência à corrosão. Verifica-se que o valor de E_{corr} diminui com o aumento da fluência, contrariamente à evolução registada para o sistema implantado a 40 keV (Tab. 4.1). Este facto estará provavelmente relacionado com uma maior desordem do sistema a nível atómico. A implantação com mais alta energia deve alterar a estrutura do material, numa extensão superior aos sistemas implantados a energia mais baixa, provocando tensões internas tais que o sistema se desloca significativamente do seu estado ordenado.

Tabela 4.1 - Comparação entre os E_{corr} obtidos para diferentes energias de feixe

dose (iões/cm ²)	energia do feixe (keV)	E_{corr} (mV)	energia do feixe (keV)	E_{corr} (mV)
3E16	40	-1452 ± 3	80	-1340
6E16	40	-1440 ± 6	80	-1400
4E17	40	-1400 ± 5	80	-1460

2 - Alumínio

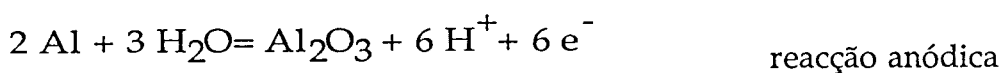
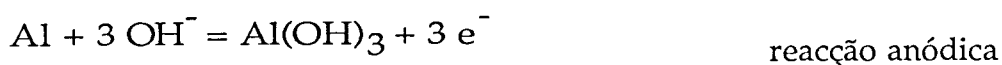
Na Tabela 3.5 encontram-se reunidos os resultados obtidos para o Al não implantado na solução de 0,05 M Na₂CO₃. A sua análise permite concluir que a velocidade de corrosão depende da técnica experimental utilizada. Comparando os valores de i_{corr} entre si constata-se que:

- o valor obtido por perda de peso é cerca de 20 vezes superior aos valores obtidos por resistência de polarização e impedância electroquímica

- o valor obtido por ensaio de impedância electroquímica é cerca de três vezes superior ao determinado por resistência de polarização

Peberé *et al.* [42] ao realizarem ensaios de polarização potenciodinâmica e de impedância em Mg verificaram que os valores da densidade de corrente determinados por técnicas d.c. também não estavam de acordo com as medições feitas por impedância electroquímica.

Os ensaios electroquímicos foram realizados usando como electrólito uma solução aquosa com pH=11. Segundo Sherif *et al.* [44] as reacções de corrosão do Al em meios alcalinos poderão ser:



Segundo o mesmo autor, sempre que nestes meios o potencial em circuito aberto estabilizar para valores < -1000 mV, tal é uma consequência da alta concentração inicial de iões OH⁻ e de mudanças na concentração dos mesmos iões na interface metal/solução, durante a formação do filme de óxido/hidróxido. O E_{corr} determinado para o Al não implantado foi de -1800 ± 10 mV. O alumínio corroer-se-á então dando origem a alumina, Al₂O₃, ou a hidróxido de alumínio, Al(OH)₃.

Dos ensaios de perda de peso foi possível verificar que a velocidade de corrosão é independente do estado inicial da superfície. O ataque ocorre sob forma de picadas. É possível que no início do ensaio a velocidade de corrosão possa ser controlada pelo estado superficial das amostras, mas a partir do momento em que as picadas começam a aparecer e a progredir, a corrosão passa a ser controlada pela dissolução do material no seu interior. A mesma explicação é sugerida por Richardson e Wood [44].

Os ensaios de impedância electroquímica realizados para o acabamento superficial de 0,04 µm, em soluções arejadas, revelaram valores de R_{tc} maiores que os obtidos em soluções desarejadas. Este facto implica que o filme formado, constituído por Al₂O₃ ou Al(OH)₃, tem características protectoras, uma vez que quanto maior a R_{tc} maior será a resistência à corrosão do material.

A discrepância entre os parâmetros determinados pelas várias técnicas deverá ser consequência da execução dos próprios ensaios. Justifica-se então que os valores obtidos por ensaios de R_p e de impedância estejam mais próximos, pois ambos têm como características a pouca polarização das amostras em volta de E_{corr}, bem como o tempo de execução, ≈ 15 min para os ensaios de R_p e ≈ 20 min para os ensaios de impedância. Deste procedimento experimental resultam amostras com características superficiais semelhantes, como o provam quer o seu aspecto quer os valores das R_p obtidos. Outra possível razão para a semelhança entre os valores dos parâmetros advém do facto de não se ter deixado o sistema atingir o

potencial de equilíbrio, antes de se efectuar a polarização, nos ensaios de R_p . No ensaio com amostras implantadas houve necessidade de adoptar este procedimento, dado que a superfície é sensível ao tempo que fica mergulhada na solução.

Após a realização de ensaios de resistência de polarização, em que se deixou o sistema em circuito aberto durante pelo menos 6 min, verificou-se que o valor de i_{corr} calculado estava de acordo com os valores determinados pelo ensaio de perda de peso, ou seja i_{corr} da ordem dos $200 \mu A/cm^2$.

A semelhança que existe entre os valores de R_p e R_{tc} explicam-se então pela não "estacionaridade" da execução dos ensaios de R_p . Estamos em presença de duas técnicas não estacionárias a darem resultados semelhantes, ou pelo menos da mesma ordem de grandeza, das dezenas de $\mu A/cm^2$.

A tabela 3.6 resume os parâmetros determinados por várias técnicas d.c. para amostras implantadas com $4E16$ iões/ cm^2 de W^+ com um feixe de $40keV$. A diferença entre os E_{corr} das amostras não implantadas e implantadas é talvez o dado mais saliente, mas *à priori* esperado. O enobrecimento do E_{corr} em 600 mV pode ser explicado pela presença do W em alta concentração à superfície, devido à implantação. Isto é de esperar já que o W é electroquimicamente um metal mais nobre do que o Al. Os respectivos potenciais padrão são $E^\circ_W = -1190$ mV e $E^\circ_{Al} = -1662$ mV em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio. O potencial ligeiramente mais activo, em cerca de 50 mV, das amostras tratadas termicamente, poderá ser explicado por uma redução da concentração de W à superfície. Tanto Venkatraman *et al.* [20] como Al-Saffar *et al.* [21] verificaram sempre o enobrecimento dos E_{corr} após a implantação iónica do Al com várias espécies de iões, tais como: Mo, Ar, N, Ti e V, em meios com e sem cloretos.

Prosseguindo a análise deste quadro, realça-se o facto de o valor de B quase não se alterar pelo efeito da implantação. No entanto, verifica-se uma diminuição dos valores de R_p em cerca de 50% para as amostras implantadas. Esta redução implica um aumento da velocidade de corrosão (ver equações 4 e 5, § 3.4 do 1º capítulo).

A observação em SEM das amostras implantadas após ensaio em circuito aberto e polarizadas anodicamente, mostrou que as superfícies sofreram corrosão de vários tipos. Nas amostras ensaiadas em circuito aberto, a corrosão por picadas parece progredir sob uma camada/filme superficial, como o demonstram as zonas mais cinzentas da Fig. 3.30. Nas superfícies polarizadas coexistem a corrosão por picadas e a corrosão intergranular (Fig. 3.31). Comparando as fotomicrografias verifica-se que o número de picadas por unidade de área é inferior nas superfícies polarizadas. A polarização fez reduzir este número, provavelmente devido à formação de um filme mais protector. Este facto está em contradição com os valores apresentados na tabela 3.6, onde se verifica uma redução do valor de R_p . A densidade de corrente de corrosão nas picadas deverá então ser bastante superior aos valores obtidos, os quais foram calculados através da divisão do valor da corrente pela área total da amostra.

No caso das amostras implantadas e tratadas termicamente, os valores de R_p registados eram ainda mais baixos. Estudos realizados por RBS revelaram a existência de precipitados do tipo $Al_{12}W$ [45]. Este composto actua como uma impureza, originando micropilhas responsáveis pelo aumento da densidade de corrente de corrosão. Nos trabalhos realizados por Al-Saffar *et al.* [21] detectou-se igualmente, por TEM, a presença de precipitados após tratamento térmico em amostras de Al implantadas com Mo. Benson *et al.* [46] detectaram a formação de uma fase bcc do tipo $Al_{12}X$ em ligas binárias de Al-Mn, Al-Mo e Al-W.

Os resultados obtidos por impedância electroquímica nas amostras de Al implantadas com feixe de 40 keV não foram reprodutíveis. Os valores registados variaram desde os 200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ até 2600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

As superfícies, após terem sido submetidas a um ensaio de impedância, foram analisadas em RBS (Figs. 3.33 e 3.34) e observadas em SEM (Figs. 3.35 e 3.36). Comparando as alturas dos picos do W nos espectros de RBS referentes ao estado implantado e após um ensaio de impedância electroquímica (Figs. 2.4 e 3.33) verifica-se que eles estão muito próximos. Este facto indica que a concentração em W à superfície é semelhante nos dois casos. Pela observação das amostras em SEM foi possível detectar a existência de corrosão por picadas. A base das picadas foi analisada por *Electron Dispersive X-ray Analysis* (EDX), não se registando a presença de W. Destes dados é possível concluir que uma fracção do W é retirada da superfície através da formação de picadas que progridem em profundidade.

A irreprodutibilidade dos ensaios de impedância poderá ser devida:

- ao próprio substrato
- à implantação

No primeiro caso, as amostras retiradas para implantação poderiam ter sido obtidas de zonas do varão com concentração variável de impurezas. Este facto explicaria a maior densidade superficial de picadas em certas zonas (Fig. 3.37), dado que elas surgem preferencialmente na interface das impurezas com o material. No segundo caso, poderão ter-se formado precipitados aquando da implantação. Esta última hipótese está de acordo com os resultados electroquímicos e de RBS anteriores, onde se atribuiu o aumento da corrosão das amostras implantadas à presença da fase Al_8W formada durante a implantação, dado que o Al_{12}W só se forma a 450 °C [45].

Os resultados obtidos indicam que o sistema $\vec{\text{W}}\text{Al}$ 4E16 iões/ cm^2 implantado com feixe de 40 keV tem uma menor resistência à corrosão do que o Al não implantado. De realçar que os ensaios de impedância electroquímica, apesar de não reprodutíveis, indicam que o sistema deve ser menos resistente à corrosão, dado que cerca de 75% dos ensaios apresentaram valores inferiores a 400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

A análise do sistema implantado a 150 keV revelou um enobrecimento do E_{corr} em relação ao Al não implantado (Fig. 3.39). Os ensaios de impedância realizados mostraram que os valores de R_{tc} são inferiores aos obtidos para o sistema 40 keV (Fig. 3.40). As análises de RBS indicaram que o W se mantém à superfície mesmo após os ensaios de impedância electroquímica.

Da análise dos dados obtidos para o sistema $\vec{\text{W}}\text{Al}$ implantado com um feixe de 150 keV é possível concluir que a sua resistência à corrosão é inferior à do sistema implantado com feixe de 40 keV.



5º Capítulo

CONCLUSÕES

Neste capítulo enumeram-se as conclusões obtidas neste trabalho, segundo a sequência já referida nos capítulos anteriores.

1 - Magnésio

1 - O E_{corr} das amostras implantadas varia com a fluência e com a espécie implantada.

2 - As amostras de Mg implantado ionicamente com elementos leves corroem-se filiformemente, progredindo a corrosão sob um filme de óxido/hidróxido de Mg.

3 - O enobrecimento do E_{corr} das amostras implantadas com N_2^+ 40 keV, em relação ao Mg não implantado, é directamente proporcional à dose de implantação. Exceptuam-se os valores de E_{corr} obtidos para fluências inferiores a $1E16$ iões/cm² de N_2^+ .

4 - A resposta do sistema $\vec{NMg}$ 40 keV, face à polarização anódica, não depende da dose implantada.

5 - A variação do E_{corr} das amostras implantadas com feixe de 80 keV é inversamente proporcional à fluência. Verifica-se que quanto maior for a dose implantada, mais activo é o E_{corr} .

2 - Alumínio

1 - O valor experimental da velocidade de corrosão depende da técnica utilizada. Os ensaios de perda de peso registaram o mais alto valor deste parâmetro.

2 - O Al não implantado e implantado ionicamente com W^+ corroi-se por picadas, as quais controlam a velocidade de corrosão do material.

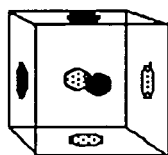
3 - A densidade de corrente de corrosão medida em Al não implantado por ensaios de R_p , após 6 minutos de circuito aberto, e por perda de peso, foi da ordem dos $200 \mu A/cm^2$

4 - As amostras implantadas com $4E16$ iões/ cm^2 W^+ 40 keV têm potenciais de corrosão 600 mV mais nobres do que as não implantadas.

5 - Os ensaios de resistência de polarização efectuados sobre amostras implantadas, com feixe de 40 keV, e implantadas tratadas termicamente, permitiram concluir que estas superfícies têm densidades de corrente de corrosão superiores às amostras não implantadas.

6 - A concentração superficial em W não diminui significativamente após um ensaio de impedância electroquímica. A redução da concentração deve-se ao tipo de corrosão sofrido pelas amostras, sendo a progressão das picadas em profundidade a responsável por este facto.

7 - As amostras implantadas com $4E16$ iões/ cm^2 de W com feixe de 150 keV têm E_{corr} mais nobres que o Al não implantado



6º CAPÍTULO

PROPOSTAS PARA TRABALHO FUTURO

A infinidade de novos materiais que podem ser criados por implantação iónica permitem *a priori* propor um igual número de estudos a serem executados. Mas, em relação aos sistemas que aqui foram objecto de estudo, propõe-se:

1 - realizar estudos de espectroscopia de impedância electroquímica em amostras de magnésio implantadas a 40 keV com N_2^+

2 - prosseguir com a caracterização electroquímica do sistema $\overline{NMg}$ 80 keV

3 - efectuar observações em TEM nas amostras $\overline{WAl}$ $4E16$ iões/cm², implantadas a 40 e a 150 keV, com o bjectivo de caracterizar os precipitados Al_xW que se formam durante a implantação

4 - realizar ensaios de polarização potenciodinâmica em superfícies de Al implantadas a 150 keV com $4E16$ iões/cm² de W^+

5 - efectuar o estudo electroquímico do sistema $\overline{WAl}$ em solução de 12% H_2SO_4

6 - implantar Li em Al e estudar o novo sistema formado quer em soluções de carbonato de sódio, quer em soluções de ácido sulfúrico

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Picraux, S.T., Peercy, P.S., "Ion Implantation", MRS Bulletin, Feb./March, 22-29, 1987
- [2] Appleton, B.R., Zuhr, R.A., Noggle, T.S., Herbots, N., Pennycook, S.J., Alton, G.D., "Ion Beam Deposition", MRS Bulletin, Feb./March, 52-58, 1987
- [3] Ryssel, H., Ruge, I., "Ion Implantation", John Wiley and Sons Ltd., 1986
- [4] Ashworth, V., Grant, W.A., Procter, R.P.M., "The Application of Ion Beams to Corrosion Science", Corros. Sci., 16, 661-675, 1976
- [5] Byers, P., Bailey, P., Judge, P.A., Armour, D.G., "The Ion Implanter and Ion Sources", Proceedings of a Conference on the - Application of Ion Plating and Implantation to Materials, ASM Publication, R.F. Hochman ed., 15-24, 1985
- [6] Ingram, D.C., Bhattacharya, R.S., "MeV Ion Beam Modification of Metals and Special Metal Coatings", Proceedings of a Conference on the - Application of Ion Plating and Implantation to Materials, ASM Publication, R.F. Hochman ed., 55-62, 1985
- [7] Sioshansi, Piran, "Ion Beam Modification of Materials for Industry", Thin Solid Films, 118, 61-71, 1984
- [8] Sioshansi, Piran, "Surface Modification by Ion Implantation", Machine Design, March, 1986
- [9] Thomas, W.E., "The Physics of Ion Implantation", Proceedings of a Conference on the - Application of Ion Plating and Implantation to Materials, ASM Publication, R.F. Hochman ed., 7-14, 1985
- [10] Matteson, S., Nicolet, M.A., "Principles of Ion Mixing", Metastable Materials Formation by Ion Implantation - S.T. Picraux & W.J. Choyke, editors, Elsevier, 3-17, 1982
- [11] Carter, W.B., "Techniques for Analysis of Ion Plated and Implanted Surfaces", Proceedings of a Conference on the - Application of Ion Plating and Implantation to Materials, ASM Publication, R.F. Hochman ed., 63-69, 1985

- [12] Dearnley, G., "Applications of Ion Implantation in Metals", Thin Solid Films, **107**, 315-327, 1983
- [13] Hochman, R.F., "Surface Modification by Ion Processes - An Emerging Technology", Proceedings of a Conference on the - Application of Ion Plating and Implantation to Materials, ASM Publication, R.F. Hochman ed., 1-6 (1985)
- [14] Metals Handbook, **2**, 9th ed., ASM
- [15] Akavipat, S., Hale, E.B., Habermann, C.E., Hagens, P.L., "Effects of Iron Implantation on the Aqueous Corrosion of Magnesium", Materials Science and Engineering, **69**, 311-316, 1985
- [16] "Aluminum - Properties and Physical Metallurgy", Hatch, J.E., editor, ASM, 1984
- [17] Gabe, D.R., "Principles of Metal Surface Treatment and Protection", Pergamon Press Ltd., Oxford
- [18] Brown, F., Mackintosh, W.O., J. Electrochemical Society, **120**, 1096, 1973
- [19] Mackintosh, N.D., Brown, F., Paltner, H.H., J. Electrochemical Society, **121**, 1281 (1974)
- [20] Venkatraman, S., Nair, M.R., Kothari, D.C., Lal, K.B., Raman, R., "Anodic Polarization Behaviour of Ion Implanted Aluminium in 3.5% NaCl Electrolyte", Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research, B, 241-246, 1987
- [21] Al-Safar, A.H., Ashworth, V., Bairamov, A.K.O., Chivers, D.J., Grant, W.A., Procter, R.P.M., "The Effect of Molybdenum Ion Implantation on the General and Pitting Corrosion Behaviour of Pure Aluminium and a High Strength Al Alloy", Corrosion Science, **20**, 127-144
- [22] Shaw, B.A., Fritz, T.L., Davis, G.D., Moshier, W.C., "The Influence of Tungsten on the Pitting of Aluminium Films", J. Electrochemical Society, **137**, 1317-1318, 1990
- [23] Standard Recommended Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals — Norma ASTM G31 - 72
- [24] Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements — Norma ASTM G5 - 82
- [25] Bard, Allen J., Faulkner, Larry R., "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 1980
- [26] Barbosa, M.A., "Passivation Kinetics and Pitting Studies on Cr-Ni Stainless Steel", PhD. thesis, University of Leeds, U.K., 1981
- [27] Simões, A., "Estudos de Passivação e Corrosão Intersticial em Aço Inoxidável", Tese de Doutoramento, I.S.T. - Universidade Técnica de Lisboa, 1990

- [28] Gabrielli, C., "Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques", Schlumberger Instruments Division, 1990
- [29] Ferreira, M.G.S., "Localized Corrosion and Passivation Studies on Stainless Steel", PhD. thesis, The Victoria University of Manchester, 1981
- [30] Mansfeld, F., "Recording and Analysis of A.C. Impedance Data for Corrosion Studies", *Corrosion*, **36**, 301-307, 1981
- [31] Silva, R., "Estudos de Degradação e Passivação de Biomateriais Utilizados em Cirurgia Ortopédica", Tese de Doutorado, F.E.U.P., Universidade do Porto, 1989
- [32] Hladky, K., Dawson, J.L., "The Measurement of Localized Corrosion Using Electrochemical Noise", *Corrosion Science*, **21**, 317-322
- [33] Hladky, K., Callow, L.M., Dawson, J.L., "Corrosion Rates from Impedance Measurements: an introduction", *Br. Corrosion J.*, **15**, 20-25, 1980
- [34] Miller, G.L., Soni, M., McDonald, M., Kaufmann, A.N., Fenstermacher, R.L., "Mechanical Properties of Ion Implanted Thin Films and Interfaces", *Proceedings of Metastable Materials Formation by Ion Implantation*, Picraux and Choyke ed., 363-371, 1982
- [35] Faty, S., "Étude de la Passivation du Fer par Mesure d' Impedance et Photoelectrochimie", Thèse de Doctorat d' Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1986
- [36] Cahan, B.D., Chen, C.T., "The Nature of Passive Film on Iron - part III", *J. Electrochemical Society*, **129**, 921-925, 1982
- [37] Castro Ribeiro, M.C., "Estudo do Comportamento Electroquímico do Alumínio em Solução de Tungstato de Sódio, Carbonato de Sódio e Tungstato de Sódio+Carbonato de Sódio", Relatório interno, Departamento de Metalurgia - F.E.U.P., 1989
- [38] Fontana, M.G., Staehle, R.W., "Advances in Corrosion Science and Technology", Plenum Press, 1, 1970
- [39] Rangel, C.M., Travasso, M., Fernandes, J., Ferreira, M., Leitão, E., Barbosa, M.A., "The Corrosion and Passivity of Pure Al and the Lithium Containing Carbonate Solutions", NATO-ASI "Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion", Viana do Castelo, Portugal, p. 42, 1989
- [40] Fernandes, J.C.S., Travassos, M.A., Leitão, E., Rangel, C.M., Barbosa, M.A., Ferreira, M.G.S., "The Influence of Li on the Electrochemical Behaviour of Pure Aluminium"- IV Encontro da Sociedade Portuguesa de Electroquímica, 84-87, 1989

- [41] Mansfeld, F., "Polarization Resistance Measurements - Experimental Procedure and Evaluation of Test Data", Electrochemical Techniques for Corrosion, NACE Publication, R. Baboian ed., 18-26, 1978
- [42] Pebere, N., Riera, C., Dabosi, F., "Investigation of Magnesium Corrosion in Aerated Sodium Sulfate Solution by Electrochemical Impedance Spectroscopy", *Electrochimica Acta*, **2**, 555-561, 1990
- [43] Deslouis, C., Duprat, M., Tulet-Tournillon, C., *Journal Electroanal. Chemistry*, **181**, 119, 1984
- [44] Sherif, K. P. Narayan, R., "Electrochemical Behaviour of Aluminium in 1M NaCl Solution", *Br. Corros. J.*, **16**, 199-203, 1989
- [45] Silva, R, Silva, M.F., Melo, A.A., Soares, J.C., Leitão, E., Barbosa, M., "Diffusion and Corrosion Behaviour of Tungsten-Implanted Aluminium and the Al₁₂W Phase", *Nuclear Instr. and Meth. in Physics Research*, **B50**, 423-427, 1990
- [46] Benson, R.B., Withrow, S.P., Pennycook, S.J., "Formation of an Al₆Mn Precipitate in Aluminium Annealed after Implantation with 3.5% atomic Manganese", *Materials Letters*, Feb., **29**, 95-95, 1988