Copyright 2010, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação Comparativa da Resistência à Corrosão de Filmes de DLC

Ricardo S. Bonelli[1], Ricardo P.O.S. Nery[2], Sergio. S, Camargo Jr.[3]

Abstract

The corrosion resistance of amorphous diamond-like carbon (DLC) coatings deposited via radio frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (rf-PECVD) technique on AISI 4340 substrate was evaluated under saline (5% NaCl) and acid (1700 ppm H_2SO_4) atmospheres. The corrosion process was investigated by surface characterization and electrochemical methods, such as potentiostatic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). DLC coatings effectively protected the substrate after 48 hours in salt fog chamber and after the first Kesternich cycle. For comparison, under the same conditions, titanium nitride (TiN) coatings did not protect the substrate even for 2 hours of saline exposure and even for the first Kesternich cycle. Nucleation and growth of homogenous and micro-sized pinholes uniformly distributed on DLC coatings were observed, suggesting that the development of techniques which reduce the porosity of the DLC film and increase their adherence to the substrate, could promote further significant increases in its corrosion protection ability.

[1] Mestre, Engenheiro Metalurgista - Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Av. Venezuela, 82 s/608, Rio de Janeiro, RJ, e-mail: ricardo.bonelli@int.gov.br
[2]. Engenheiro Metalurgista - Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Caixa Postal 68505, 21945-970 Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: rnery@metalmat.ufrj.br
[3] PhD em Física - Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro / COPPE. Caixa Postal 68505, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: camargo@metalmat.ufrj.br

Resumo

A resistência à corrosão de recobrimentos de diamond-like carbon (DLC) amorfo depositados via rádio freqüência Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (rf-PECVD) em substrato de aço carbono AISI 4340 foi avaliado em atmosferas de névoa salina (5% NaCl) e ácida (H_2SO_4 1700 ppm). O processo de corrosão foi investigado por métodos de caracterização de superfície por microscopia e técnicas eletroquímicas, tais como: polarização potenciostática, e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os recobrimentos de DLC protegeram eficazmente o substrato após 48 horas de exposição em câmara de névoa salina, bem como, após o primeiro ciclo Kesternich. Para comparação, nas mesmas condições de ensaio, a aplicação de recobrimento de nitreto de titânio (TiN) não protegeu o mesmo substrato além de mais que duas horas de exposição à névoa salina e para um primeiro ciclo Kesternich. Nucleação e crescimento homogêneo e micro-poros uniformemente distribuídos nos recobrimentos de DLC foram observados, sugerindo que o desenvolvimento de técnicas capazes de reduzirem a porosidade do filme DLC e aumentar a sua aderência ao substrato, poderia promover um maior um aumento significativo da sua capacidade de proteção contra a corrosão .

Palavras-chave: Diamond-like Carbon (DLC), Recobrimento de DLC, AISI 4340.

Introdução

Recobrimentos de Diamond-like Carbon (DLC) amorfo têm atraído intensas pesquisas em vários campos da engenharia, em razão de sua versatilidade e excepcionais propriedades: alto módulo de elasticidade e dureza, resistência ao desgaste, biocompatibilidade e estabilidade química são alguns exemplos [1]. Algumas das aplicações tecnológicas de associação das propriedades do DLC com a resistência à corrosão têm sido propostas [2, 3].

A expansão do uso do recobrimento de DLC em microeletrônica e na indústria de gravação magnética são exemplos desse interesses [4-6]. Nesses filmes as aplicações devem ter isolamento elétrico e, em alguns deles, a estabilidade em meio aquoso é essencial [7]. Em temperatura ambiente, os filmes DLC são quimicamente inertes não são sendo atacados por ácidos, bases ou solventes orgânicos. Mesmo em misturas bastante ácida, os filmes DLC apresentam boa inércia [8].

A biocompatibilidade associada com excelentes propriedades tribológicas também têm interesse em fazer recobrimentos em dispositivos biomédicos com filmes de DLC [9]. Nestes dispositivos a resistência à corrosão é um requisito essencial. A corrosão tanto pode contribuir para a fragilidade mecânica e / ou degradação tribológica do dispositivo, levando-o a liberação de íons, propiciando também respostas biológicas adversas, tais como alergias e infecções. O desempenho da corrosão em ambiente simulado fluido corporal também tem sido objeto de investigação [9-10].

O objetivo deste trabalho é avaliar comparativamente a resistência à corrosão de recobrimentos de DLC e TiN aplicados em substratos de aço carbono. Para isso, foram comparadas amostras de aço tipo AISI 4340 não recobertas e amostras recobertas com TiN e DLC expostas a ensaios acelerados em câmaras de névoa salina (5% NaCl) e de Kesternich. Os resultados foram analisados em termos de caracterização de superfície e eletroquímica.

Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

2. Experimental

2.1. Preparação do Substrato e Deposição de DLC e TiN

Os substratos de aço AISI 4340 foram polidos mecanicamente com pasta de diamante até 1μm, limpos em banho de ultra-som e submetidos ao plasma de argônio por 15 minutos antes da deposição. Uma camada fina de silício amorfo (~ 30 nm) foi depositada sob tensão de polarização de -500 V, a fim de obter uma camada adesiva. Os filmes de DLC foram depositados a partir do gás metano puro (99,99% de pureza) com tensão de polarização -800 V. Foi alcançado uma espessura total de cerca de 2-3μm.

Os recobrimentos de TiN foram depositados através de arco catódico na condição de deposição habitualmente utilizada para recobrimentos de ferramentas.

2.2. Microscópica e Análise de Superfície

Para avaliar a qualidade dos recobrimentos de DLC, a rugosidade da superfície foi analisada antes e depois da deposição por contato perfilometria Sloan Dektak I. A microscopia eletrônica de varredura MEV-EDS Zeiss DSM 940 foi utilizada em 20 keV para observar a existência de defeitos superficiais, tais como poros e regiões delaminadas.

2.3. Teste de Corrosão Acelerada

As amostras dos substratos sem recobrimento e recobertas com TiN e DLC foram submetidas simultaneamente a um ambiente de névoa salina simulado como estabelecido pela norma ASTM B117. Da mesma forma outro grupo de amostras foi submetido a um ambiente industrial corrosivo simulado através do ensaio de Kesternich segundo a norma ASTM G87. No caso do teste de névoa salina as amostras foram expostas por até 168 horas, interrompido em determinados momentos para inspeção visual e registro fotográfico, enquanto no caso do teste Kesternich as amostras foram expostas por 2 ciclos, interrompidos para inspeção visual, microscopia e análise eletroquímica.

2.4. Medição Eletroquímica

A polarização potenciostática e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram empregadas para avaliar a resistência à corrosão durante os ensaios Kesternich. Ambos os métodos eletroquímicos foram realizados pelo instrumento PARSTAT 2263, Princeton Applied Research. Os dados foram automaticamente coletados e analisados com o software PowerSuite.

Os experimentos de polarização eletroquímica foram realizados em uma célula de três eletrodos (um contra eletrodo de platina, um de referência de calomelano saturado e a amostra como eletrodo de trabalho com 9,07 cm^2 de área de exposição). A solução do eletrólito foi preparada na câmara Kesternich na ausência de amostras em seu interior. A concentração de H_2SO_4 no interior da câmara foi estimada em 1700 ppm.

A resistência à corrosão foi medida em termos de resistência à polarização (Rp) e os valores de impedância foram utilizados apenas para confirmar o comportamento de corrosão.

3. Resultado e Discussão

3.1. Caracterização Microscópica das Superfícies

A Figura 1 mostra o resultados da caracterização microscópica na superfície de amostras de DLC e TiN. Os recobrimentos de TiN foram observados como tendo um grande número de micro-poros, diferentemente dos filmes DLC . Além disso, a topografia dos filmes de DLC acompanhou de perto a topografia da superfície do substrato com rugosidade média (Ra) de cerca de 80 nm, confirmando a boa qualidade desses recobrimentos.

3.2. Ensaio de Névoa Salina

O substrato sem recobrimento apresentou corrosão em ambiente salino antes de duas horas de exposição, conforme o esperado. Além disso, nenhuma camada de passivação foi efetivamente criada.

Os resultados também mostraram que os revestimentos DLC apresentaram resistência à corrosão muito melhores do que o filme de TiN para todos os momentos de teste. Por até 48 horas de exposição à atmosfera salina, as amostras de DLC mantiveram o substrato protegidos, sem sinais de corrosão, enquanto os recobrimentos de TiN protegeram o substrato por somente duas 2 horas. Além disso, não houve degradação do revestimento DLC mesmo depois de 168 horas de exposição. Alguns poucos pontos de corrosão foram observados sobre a superfície do recobrimento. Isso sugere que o processo de corrosão ocorre devido aos micro-poros pré-existentes.

A superfície e seção transversal de inspeção microscópica revelou que os recobrimentos TiN sofreram uma quebra generalizada e estilhaçamentos (Fig. 2), enquanto que os recobrimentos de DLC permaneceram intactos, mostrando apenas pequenos poros distribuídos uniformemente através da superfície do recobrimento. Os pequenos poros

observados na superfície DLC pareciam ser mais profundos do que a espessura do recobrimento e, provavelmente, ser a origem dos pontos de corrosão sobre a superfície do recobrimento.

3.3. Kesternich, Polarização Potenciostática e EIE

Antes do ensaio na câmara de Kesternich foram feitas curvas de polarização e medidas de impedância nas amostras. A amostra de DLC apresentou a maior resistência à polarização (4257 Ω) seguida pela amostra de TiN (473 Ω) e a amostra não recoberta, 50 Ω.

Após o ciclo Kesternich, as amostras recobertas com DLC e TiN apresentaram uma diminuição de cerca de uma ordem de grandeza no valor da Rp; 578 Ω e 72 Ω para DLC e de TiN, respectivamente. Pela análise microscópica ambas as amostras apresentaram processo de corrosão semelhante a pite: nucleação e crescimento de *pinholes*. No entanto, o recobrimento DLC apresentou menor número *pinholes*. O recobrimento de TiN não se degradou como no teste de névoa salina e, como conseqüência, foi possível observar os produtos de corrosão na superfície, indicando que o TiN não foi eficaz como um recobrimento protetor.

Após o segundo ciclo Kesternich, ambas as amostras recobertas apresentaram uma redução dos valores de Rp: 204 Ω e 40 Ω para DLC e TiN, respectivamente.

A evolução eletroquímica durante o ensaio Kesternich da amostra de DLC pode ser visto através das curvas de Tafel (Fig. 3) e através do diagrama de Nyquist (Fig. 4).

Conclusões

Recobrimentos de DLC depositados pela técnica de rf-PECVD em aço carbono AISI 4340 apresentaram homogeneidade. Os recobrimentos de DLC obtidos mostraram uma proteção eficaz do substrato contra a corrosão mesmo após 48 horas em câmara de névoa salina e após o primeiro ciclo Kesternich. Nas mesmas condições, recobrimentos de TiN não protegeram o substrato para 2 horas de exposição salina e para um ciclo Kesternich. Nucleação e crescimento de micro-poros uniformemente distribuídos em recobrimentos de DLC foram observados. Os resultados sugerem que o desenvolvimento de técnicas de

redução da porosidade do filme DLC e aumento de sua aderência ao substrato, poderiam promover uma melhoria significativa na sua capacidade de proteção contra a corrosão.

Referências bibliográficas

[1] Robertson J Diamond-like amorphous carbon .. **Eng Mater Science** 37:129-281. 2002

[2] Liu E, Kwek HW Electrochemical performance of diamond-like carbon thin films, **Thin Solid Films**, 516:5201-5205. 2008

[3] Zeng A, Liu E, Zhang S, Tan SN, Hing P, Annergren, IF, Gao J Impedance study on electrochemical characteristics of sputtered DLC films. **Thin Solid Films**, 426:258-264. 2003

[4] Tomcik B, Osipowicz T, Lee JY Diamond-like film as a corrosion protective layer on the hard disk. **Thin Solid Films** 360:173. 2000

[5] Robertson J Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology. **Thin Solid Films** 383:81-88. 2001

[6] Papakonstantinou P, Zhao JF, Richardot A, McLaughlin JA Evaluation of corrosion performance of ultra-thin Si-DLC overcoats with electrochemical impedance spectroscopy**. Diam Rel Mater** 11:1124-1129. 2002

[7] Papakonstantinou P, Zhao JF, Lemoine P, McLaughlin JA The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films. **Diam Rel Mater** 11: 1074-1080. 2002

[8] Sharma R, Barhai PK Corrosion resistant behaviour of DLC films. **Thin Solid Films** 516:5397-5403. 2008

[9] Maguire PD, McLaughlin JA, Okpalugo TIT, Lemoine P, Papakonstantinou P, McAdams ET, Needham M, Ogwu AA, Ball M, Abbas GA Mechanical stability, corrosion performance and bioresponse of amorphous diamond-like carbon for medical stents and guidewires. **Diam Rel Mater** 14:1277–1288. 2005

[10] Kim HG, Ahn SH, Kim JG, Park SJ, Lee KR Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment. **Diam Rel Mater** 14:35-41. 2005

Legendas Figuras

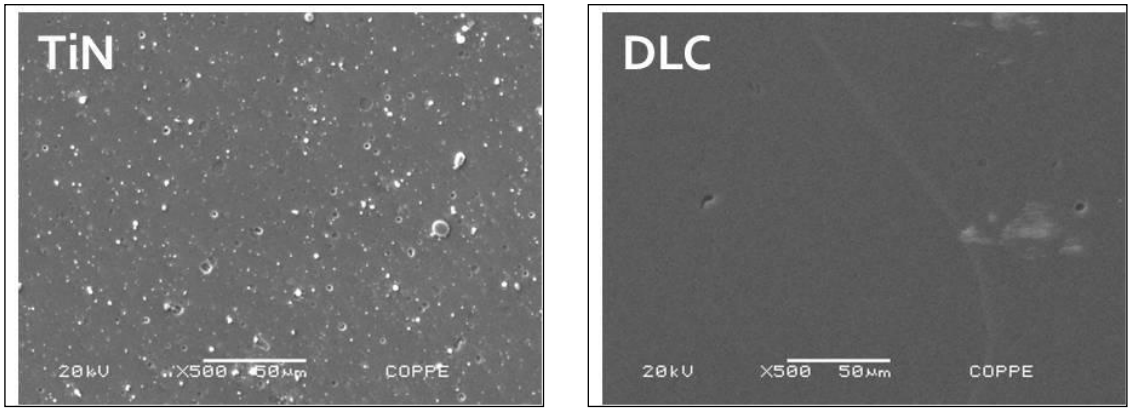

Figura 1: Caracterização microscópica das superfícies das amostras de TiN e DLC.

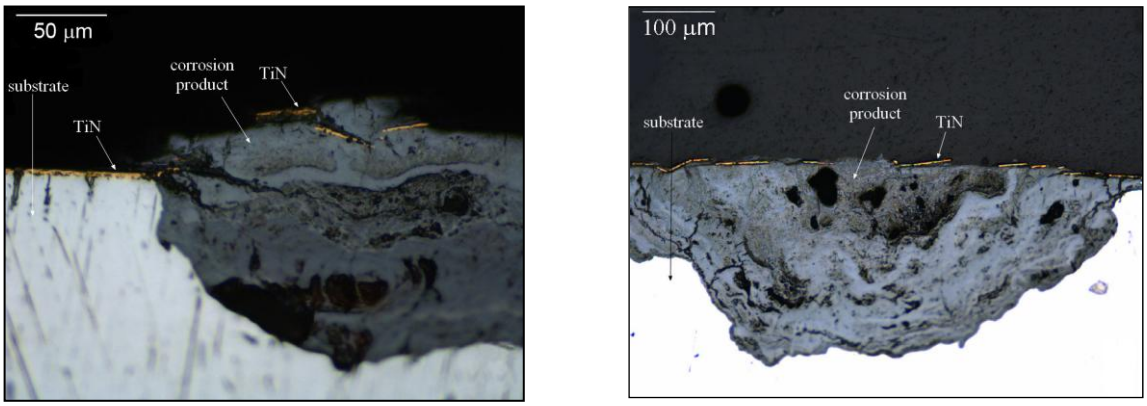

Figura 2: Seção transversal do recobrimento TiN após 168 horas em ambiente salino. Na cor dourada, é possível ver as rachaduras e descamação do recobrimento e na cor cinza o produto de corrosão acima do plano superficial.

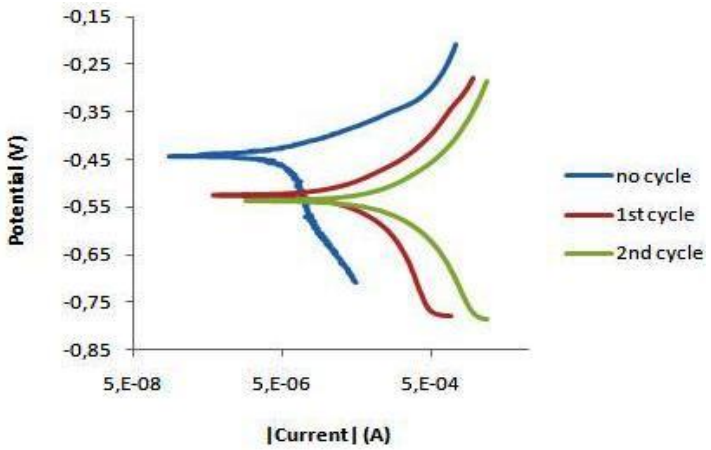

Figura 3: Diagrama de Tafel do para o ensaio de Kesternich do DLC

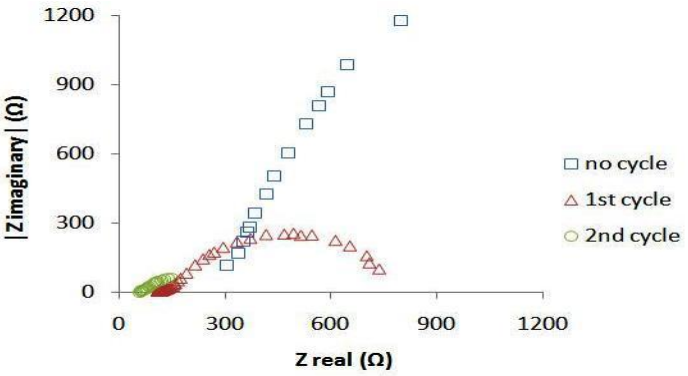

Figura 4: Diagrama Nyquist mostrando a evolução da amostra durante o ensaio Kesternich da amostra de DLC.