

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).

Resistência à corrosão de filmes de carbono obtidos por eletrodeposição: influência do substrato

Tiago Falcade¹, Táise Matte Manhabosco², Iduvirges Lourdes Müller³

Abstract

The production of carbon films using electrodeposition has attracted large interest due its advantages such as the possibility of being carried out at low temperature, not requiring a vacuum system and being a relatively simple technique. With the application of high electric fields, polar organic molecules react over the electrode surface, forming carbon films. The aim of this study is to verify the corrosion resistance of carbon films obtained by electrodeposition, considering the influence of the substrate on which the films are deposited. The results show the possibility of obtaining films on various substrates, among them aluminum, titanium and silicon. Films deposited onto titanium and aluminum present a significant improvement in the corrosion resistance. The morphology of the films was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The corrosion resistance was evaluated by polarization curves in 3 % NaCl solution.

Resumo

A obtenção de filmes de carbono usando deposição eletroquímica tem atraído grande interesse já que o processo de eletrodeposição apresenta vantagens como a de poder ser realizada a temperatura ambiente, não necessitar de sistema de vácuo e ser uma técnica de controle operacional relativamente simples. Em altos campos elétricos, as moléculas orgânicas polarizam e reagem sobre a superfície do eletrodo, formando filmes de carbono. O objetivo deste trabalho é verificar a resistência à corrosão dos filmes de carbono obtidos por meio de eletrodeposição, considerando a influência do substrato sobre o qual os filmes são depositados. Os resultados mostram a possibilidade de obtenção dos filmes sobre diversos substratos, dentre os quais alumínio, titânio e silício. Nos filmes depositados sobre titânio e alumínio, foi verificada uma sensível melhora na resistência à corrosão. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) e a resistência à corrosão foi avaliada por meio de curva de polarização em solução de NaCl 3 %.

Palavras-chave: Carbono, Eletrodeposição, Líquidos Orgânicos.

¹Engenheiro - Pesquisador - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

²Dra-Professora - Universidade Federal de Ouro Preto

³Dra-Professora - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

Devido às suas propriedades, os filmes de carbono, em especial os do tipo *Diamond-Like Carbon* (DLC) vêm atraindo muito interesse nos últimos anos, no entanto as técnicas comumente usadas em sua produção, PVD e CVD, são relativamente caras, operam a altas temperaturas e necessitam de sistema de vácuo. A eletrodeposição torna-se, portanto, um processo bastante propício na obtenção destes filmes, já que podem ser aplicados aos mais diferentes substratos condutores e semicondutores a condições normais de temperatura e pressão. As pesquisas de Namba e Wang utilizaram líquidos orgânicos como fontes de carbono, primeiramente soluções alcoólicas e mais recentemente outros líquidos orgânicos, como acetonitrila e N-N dimetilformamida (DMF) para a obtenção de filmes de carbono [1-4].

No presente trabalho, inicialmente, buscou-se a obtenção dos filmes de carbono sobre substrato de titânio. No entanto, um incontável número de materiais, para as mais diversas aplicações, podem receber os benefícios dos filmes, o que motiva a pesquisa de sua obtenção sobre outros substratos além do titânio. Com o intuito da obtenção destes filmes sobre os citados substratos, realizou-se a eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos.

O presente trabalho tem por objetivo principal avaliar a influência do substrato na eletrodeposição de filmes de carbono, bem como suas características e propriedades. Almeja-se analisar a morfologia dos filmes DLC depositados sobre diversos substratos metálicos e semi-condutores de modo a verificar a importância do substrato no processo de deposição dos filmes. Espera-se também avaliar a resistência à corrosão destes filmes em ambiente tipicamente agressivo aos substratos.

Revisão bibliográfica

Em 1971, Aisenberg e Chabot [5] produziram, a partir do método *ion beam deposition* (IBD), filmes finos de carbono, os quais denominaram *Diamond-Like Carbon* (DLC). Desde então, a pesquisa em torno destes filmes se intensificou bastante e muitos outros métodos de deposição foram utilizados para a produção dos mesmos. Métodos como *chemical vapor deposition* (CVD) [6], *plasma assisted chemical vapor deposition* (PACVD) [7-9], *pulsed laser deposition* (PLD) [10,11], *sputtering* [12-14], *physical vapor deposition* (PVD) [15], além, é claro, do IBD, já citado [16], já foram bastante estudados e estão num

patamar de desenvolvimento científico bastante elevado. Estes métodos são hoje os mais usados para deposição de filmes DLC.

A eletrodeposição tem sido utilizada para a obtenção de filmes tipo DLC e filmes de carbono. Namba [17], embasado em evidências experimentais de que a maioria dos materiais passíveis de serem depositados a partir de fase vapor também pode ser depositada a partir de uma fase líquida utilizando técnicas eletroquímicas, em 1992, expôs as primeiras tentativas de obtenção de filmes DLC via eletrodeposição, entretanto encontrou apenas filmes de carbono. Mais tarde, Wang et al. [18] apresentaram, pela primeira vez, resultados de filmes DLC produzidos por eletrodeposição.

Metodologia

As amostras passaram por procedimento padrão de preparação metalográfica, sendo que as amostras de alumínio e titânio foram lixadas e eletropolidas, enquanto as amostras de silício passaram pelo processo de limpeza padrão RCA (RCA Standard Clean), que consiste em uma limpeza química com soluções ácidas e alcalinas de peróxido de hidrogênio. Os procedimentos de preparação dos substratos estão sintetizados na Tabela 1.

Para a deposição dos filmes foi montada uma célula de dois eletrodos, composta de um porta-amostra e um contra-eletródo de grafita, distante aproximadamente 7 mm da amostra. Como fonte de carbono foi utilizada acetonitrila, um líquido orgânico bastante utilizado na deposição de filmes tipo DLC. Esta célula era conectada a um sistema de refrigeração, visando manter a temperatura do ensaio constante em 25 °C.

Todos os ensaios foram executados com a aplicação de potenciais catódicos de 1200 V entre a amostra e o contra-eletródo, durante 24. Após a deposição, as amostras foram limpas com água bidestilada, numeradas e armazenadas para posterior caracterização.

Resultados e Discussão

Análises do substrato de titânio eletropolido mostram uma estrutura em forma de pequenos alvéolos, semelhantes a uma colméia, acreditando-se que ela represente uma fina camada de óxido de titânio resultante do processo de eletropolimento. O substrato possui

alta homogeneidade e não há presença de defeitos como mostra a Figura 1 e Figura 2, o que torna este tipo de substrato propício para a eletrodeposição de filmes DLC.

Como pode ser visto na Figura 3, o alumínio apresenta superfície bem mais irregular que o titânio, com presença de marcas provenientes dos processos de preparação e pequenas regiões onde parece haver inclusões. A Figura 4 confirma estas colocações, mostrando uma superfície aparentemente homogênea, com presença de inclusões. O aparecimento de grandes zonas claras e escuras sugere que o eletropolimento não ataca uniformemente o material, efeito fortemente influenciado pela velocidade de agitação da solução.

O substrato de alumínio anodizado apresenta estrutura porosa, com distribuição pouco homogênea dos poros, como pode ser visto na Figura 5. Por outro lado, o substrato de silício obtido comercialmente era bastante plano e homogêneo .

Gráficos que relacionam a densidade de corrente com o tempo de eletrodeposição (transientes de corrente) trazem informações do comportamento do filme durante sua deposição. As densidades de corrente catódica de deposição dos filmes obtidos sobre titânio crescem nos primeiros minutos do processo e depois começam a decair até um valor aproximadamente constante (Figura 6a). O aumento inicial da densidade de corrente pode representar o início da nucleação do filme. Quando ocorre a formação de uma camada de filme suficientemente resistiva a densidade de corrente começa a cair, até um valor onde o filme para de nuclear e apenas cresce em espessura. Este tipo de comportamento da corrente sugere a formação de um filme contínuo, com baixa quantidade de defeitos.

Comportamento bastante semelhante foi observado para as deposições sobre silício (Figura 6b) e alumínio (Figura 6c), guardando as devidas diferenças quanto às intensidades, que variam em virtude do substrato utilizado. Na Figura 6d, estão mostrados os transientes de corrente para a eletrodeposição sobre substrato de alumínio anodizado. Nota-se que as densidades de corrente variam muito com o tempo, o que sugere a formação de filmes descontínuos e com presença de defeitos.

A Figura 7 apresenta imagem em AFM do filme eletrodepositado sobre titânio, o interessante deste filme é que ele apresenta morfologia bastante semelhante ao metal base, formando a mesma estrutura em forma de colméia, mostrando sua tendência a reproduzir a estrutura do substrato.

Sobre o substrato de silício-p, o filme foi produzido de forma bastante heterogênea. Em alguns locais como o representado na Figura 8, o filme é bastante quebradiço, com muitos defeitos. Em outras regiões, o filme forma ilhas bastante homogêneas localmente, em meio a regiões onde ele é quebradiço, provavelmente pelas tensões internas presentes no filme. Isto pode ser visto na Figura 9.

O filme sobre o substrato de alumínio apresenta regiões heterogêneas, correspondentes na Figura 10 a regiões claras e escuras; ambas representam formação de filme, pois apresentam morfologia bastante diferente do substrato, as diferenças de tonalidade sugerem que o filme se forma com diferentes espessuras ao longo da superfície de substrato. Na Figura 11, pode ser vista a grande porosidade do filme, distribuída de forma relativamente homogênea. Como dito anteriormente, esperava-se um filme contínuo e homogêneo, no entanto o filme é bastante poroso e estes poros poderiam influenciar negativamente na resistência à corrosão, o que, no entanto, de fato não ocorre. Isso sugere que os poros não sejam muito profundos e que eles estejam presentes em uma camada superficial do filme, sobre outra camada contínua.

O filme formado sobre alumínio anodizado é bastante quebradiço e visivelmente mais espesso que os estudados anteriormente, como pode ser visto na Figura 12. Sob este filme altamente frágil, há formação de outra camada de filme, Figura 13, que mostra uma região onde a camada superior foi removida e sob ela existe a outra camada de filme. Esta camada de filme também é bastante quebradiça, evocando a presença de possíveis tensões internas no filme, que existem em praticamente todos os filmes depositados por diversos tipos de processos, pode-se supor que elas seriam tão elevadas, a ponto de levar a camada mais externa, pouco coesa, a se destacar inicialmente, aliviando parte dessas tensões. A camada inferior do filme, provavelmente mais fina, aderida de tal forma ao substrato que é capaz de resistir ao descolamento, porém ainda necessitando aliviar as tensões, então se fatura, sem descolar do substrato.

Como pode ser visto na Figura 14a, o filme eletrodepositado sobre titânio eletropolido apresenta uma melhora importante na resistência à corrosão do substrato, quando comparado ao titânio eletropolido sem revestimento, diminuindo a densidade de corrente anódica em duas ordens de grandeza. Não ocorre modificação muito significativa no potencial de corrosão, que se encontra por volta de -450 mV (ESC) para o titânio puro e -

550 mV (ECS) para o filme depositado. Este comportamento já era de certa forma esperado e comprova as suposições de formação de um filme contínuo e homogêneo, que apresenta boa resistividade.

Tanto o substrato de silício quanto o filme depositado sobre este substrato apresentaram alta resistência à polarização, produzindo correntes inferiores à resolução do aparelho utilizado nas medidas eletroquímicas (< 1 nA), o que impossibilitou a apresentação de curvas de polarização destes sistemas.

Na Figura 14b, nota-se que o alumínio recoberto pelo filme apresenta uma melhora na resistência à corrosão, com densidade de corrente anódica cerca de três ordens de grandeza menor. Esse comportamento sugere que as porosidades observadas no filme não são tão danosas quanto se poderia imaginar da observação inicial ao MEV. Observa-se que no alumínio nu ocorrem pites, como de se esperar em meio salino contendo cloretos, com aumento substancial de corrente. Este comportamento não ocorre com o material revestido.

A Figura 14c mostra que o comportamento da curva de polarização do substrato de alumínio anodizado (controle por queda ôhmica) sugere que o substrato por si só é bastante resistivo, e não apresenta pites nem mesmo com a aplicação de potenciais altamente anódicos. Ao depositar filme de carbono sobre o substrato de alumínio anodizado, a amostra apresenta uma piora da resistência à corrosão, com potencial de pite por volta de 0 mV (ECS). Esta ocorrência poderia ser devido à corrosão em fresta, induzida pela grande quantidade de defeitos no filme depositado.

Conclusões

Este trabalho mostrou a possibilidade de obtenção de filmes de carbono com propriedades benéficas sobre diversos metais por eletrodeposição em soluções orgânicas.

A morfologia do filme e sua resistência à corrosão variaram em função do substrato. No caso do substrato de alumínio, os defeitos do filme não prejudicaram significativamente sua resistência à corrosão. Para o substrato de alumínio anodizado, os defeitos acabaram possivelmente induzindo corrosão em fresta, piorando sensivelmente a corrosão do substrato.

Tabela 1. Parâmetros de preparação dos substratos

Amostra	Preparação	
	Lixas	Eletropolimento
Titânio	220 – 4000	Solução
		Parâmetros
		H ₂ SO ₄ : HF : glicerina (6:3:1)
		i = 0,22 A/cm ² e t = 1,5 min
Alumínio	400 – 1000	Solução
		Parâmetros
		2-etoxietanol : HClO ₄ (9:1)
		E = 30 V e t = 20 min
Silício	Limpeza RCA	
Alumínio anodizado	Solução	Parâmetro
	H ₂ SO ₄ 10%	E = 10 V (entre anodo e catodo) e t = 30 min

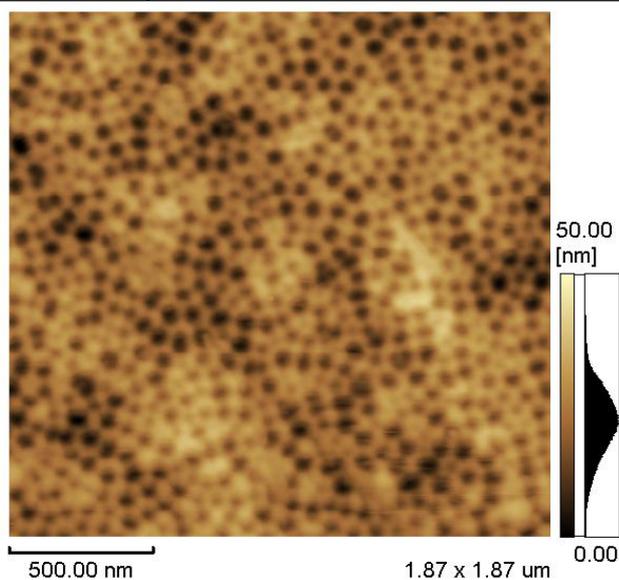


Figura 1. Imagem em AFM de uma amostra de Ti eletropolido.

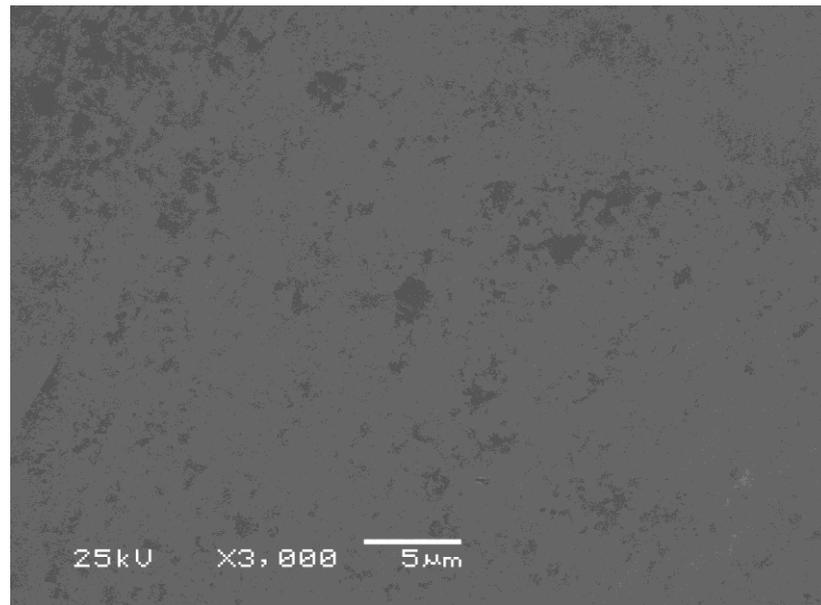


Figura 2. Imagem em MEV do substrato de Ti eletropolido, aumento de 3000x.

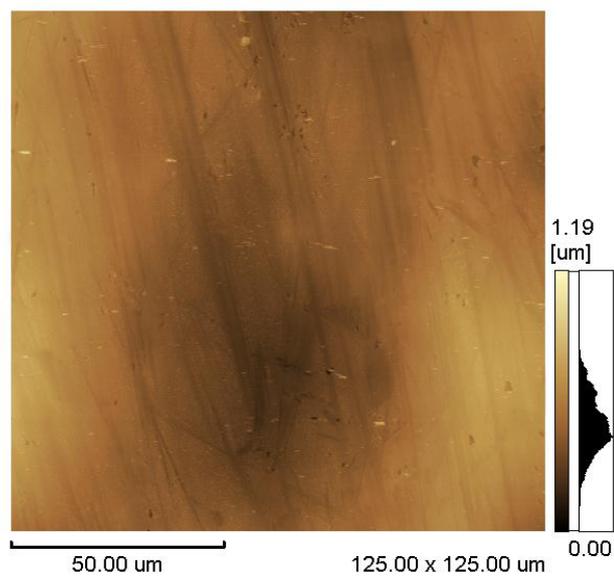


Figura 3. Imagem em AFM de uma amostra de Al comercial eletropolido

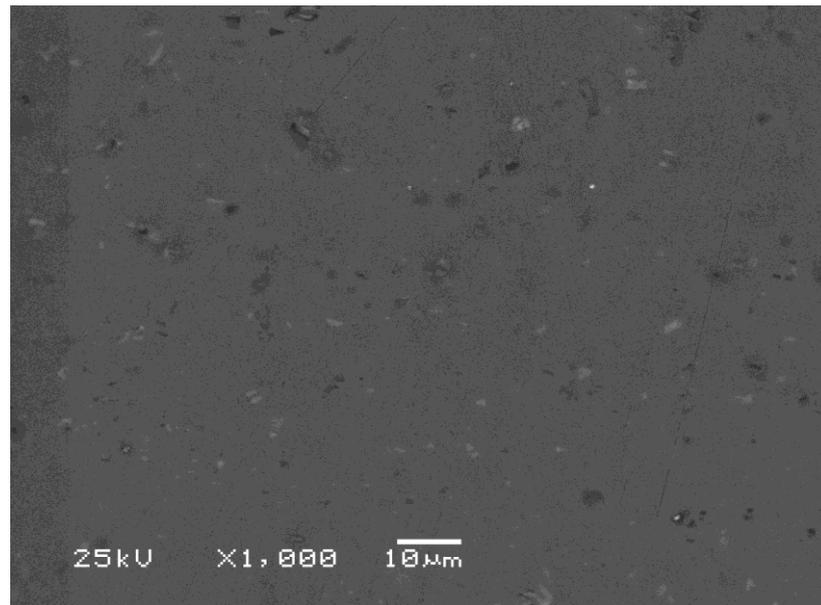


Figura 4. Imagem em MEV do substrato de Al eletropolido, aumento de 1000x.

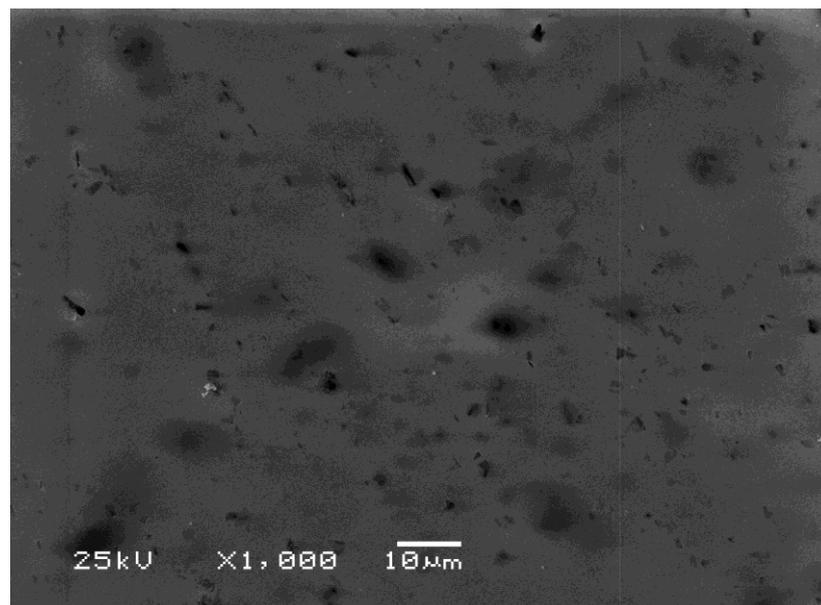


Figura 5. Imagem em MEV do substrato de Al anodizado, aumento de 1000x.

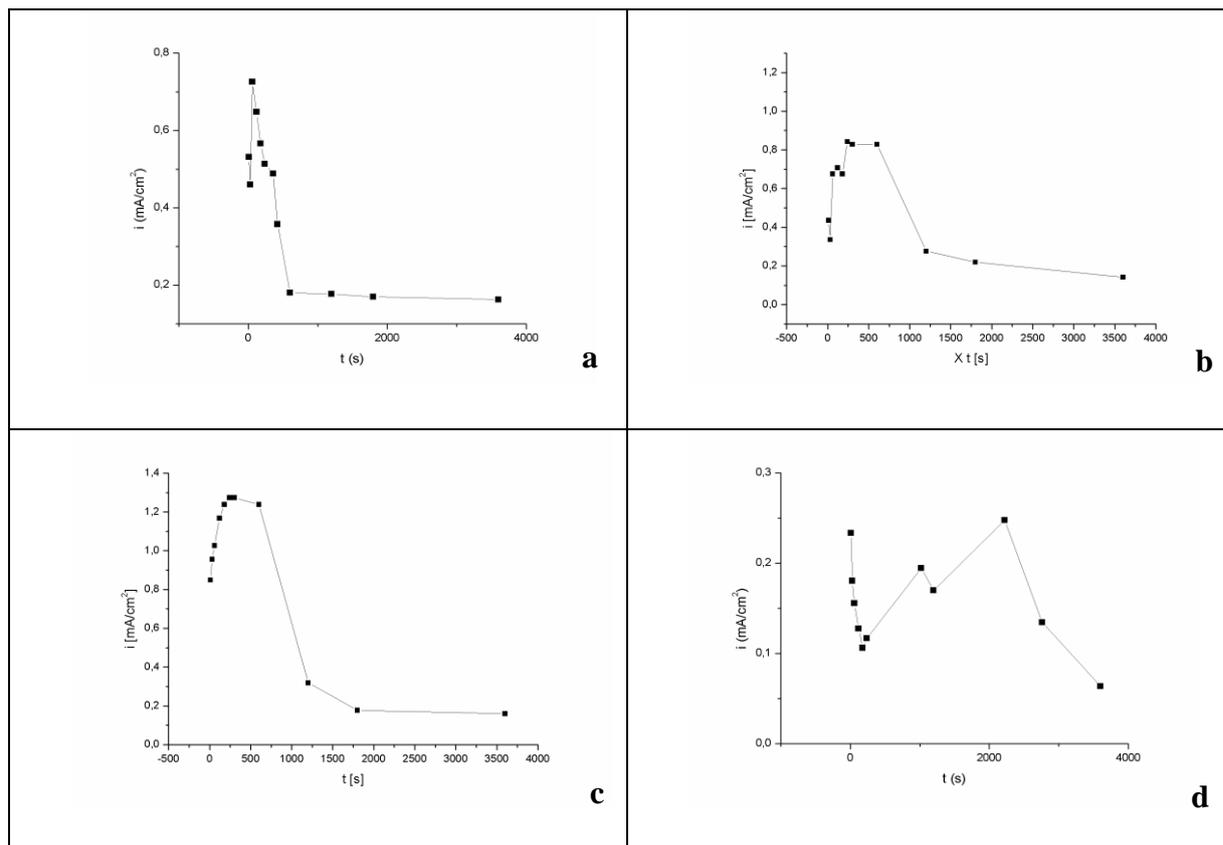


Figura 6. Transientes de corrente para eletrodeposição sobre substrato de: a) Titânio, b) Silício, c) Alumínio e d) Alumínio anodizado.

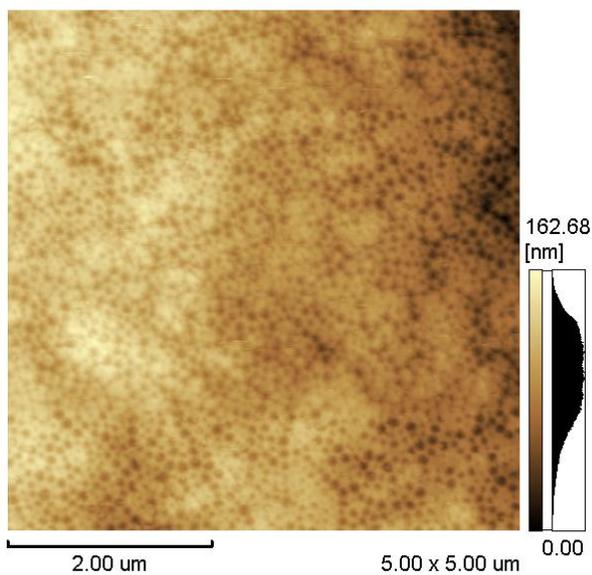


Figura 7. Imagem em AFM do filme formado sobre substrato de Ti eletropolido.

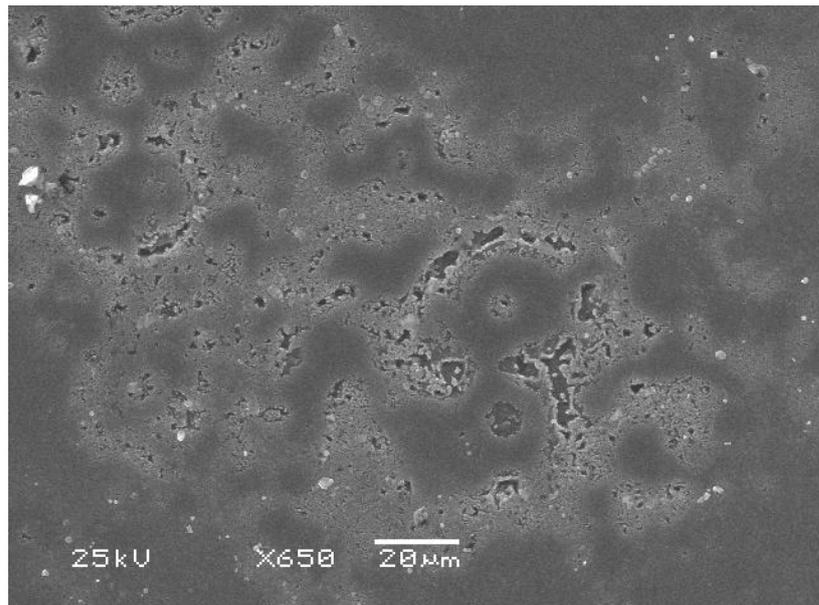


Figura 8. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Si, aumento de 650x.

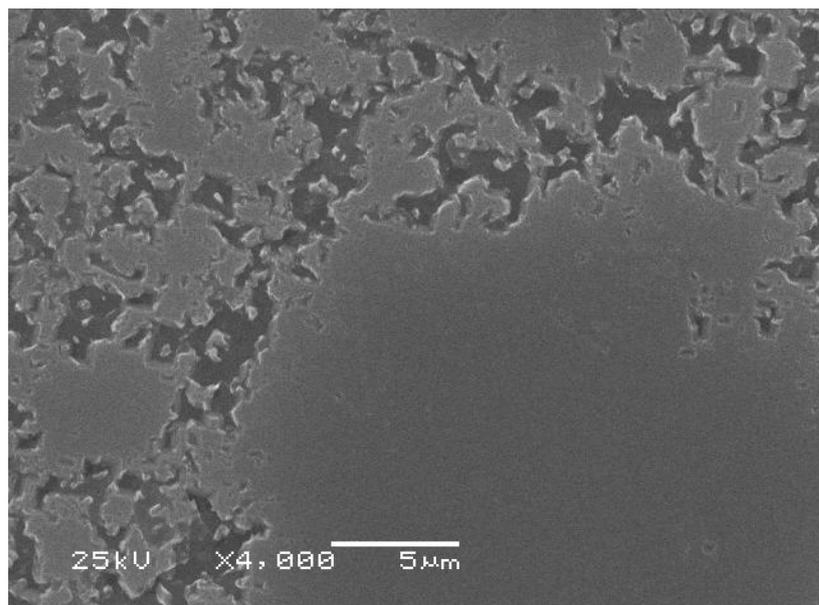


Figura 9. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Si, aumento de 4000x.

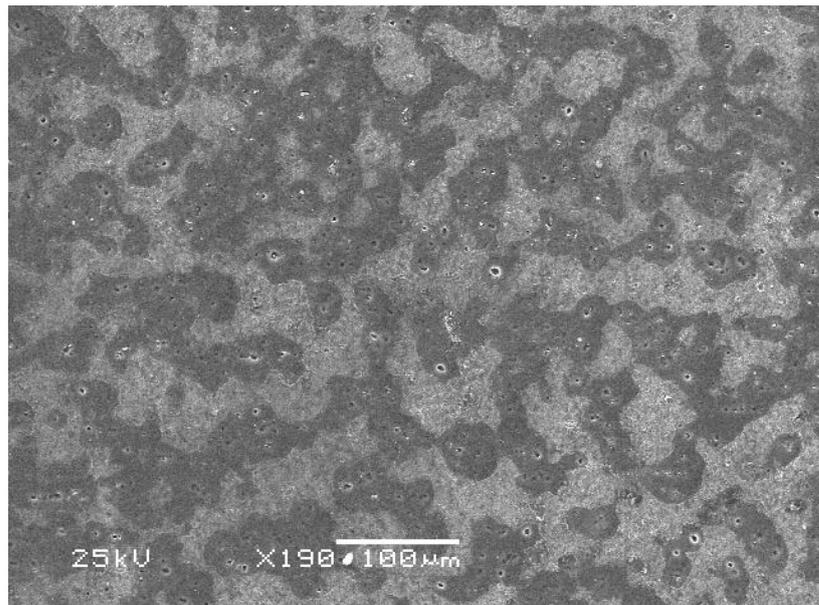


Figura 10. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al, aumento de 190x.

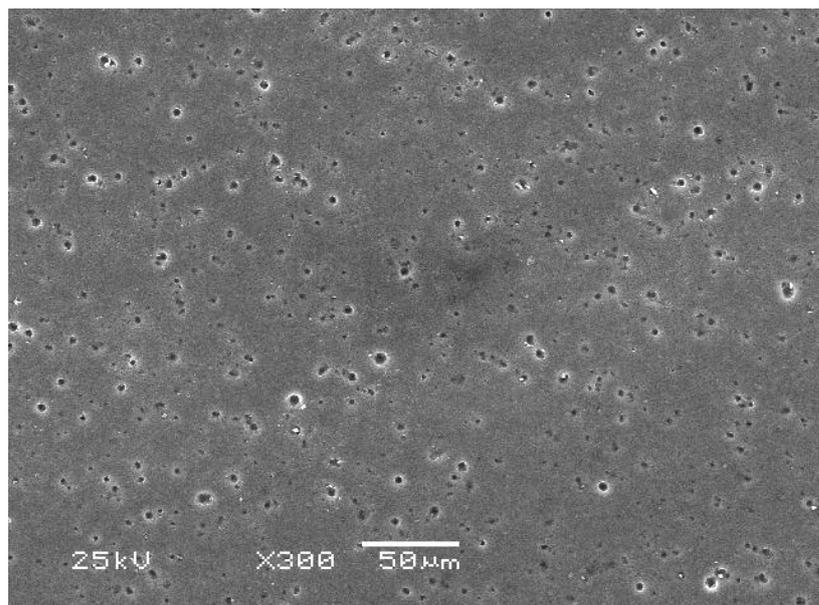


Figura 11. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al, aumento de 300x.



Figura 12. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al anodizado, aumento de 30x.

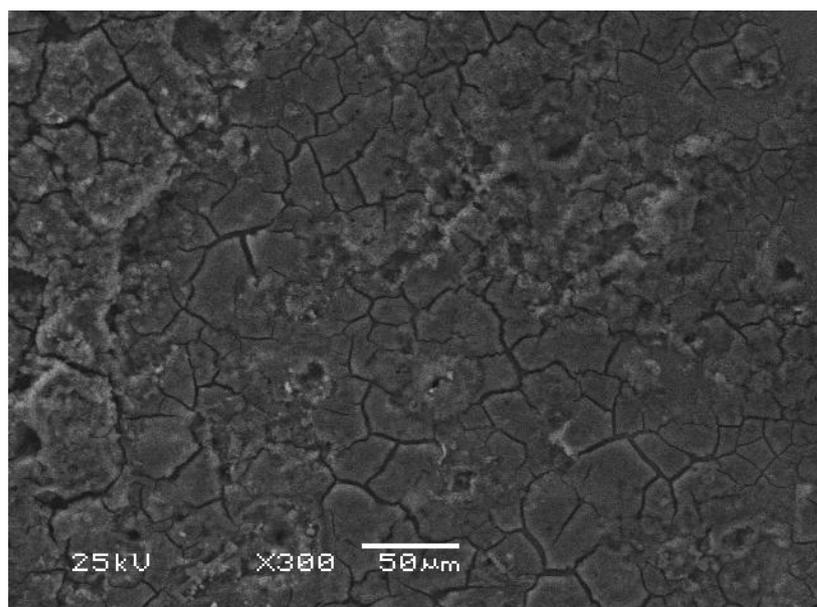


Figura 13. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al anodizado, aumento de 300x.

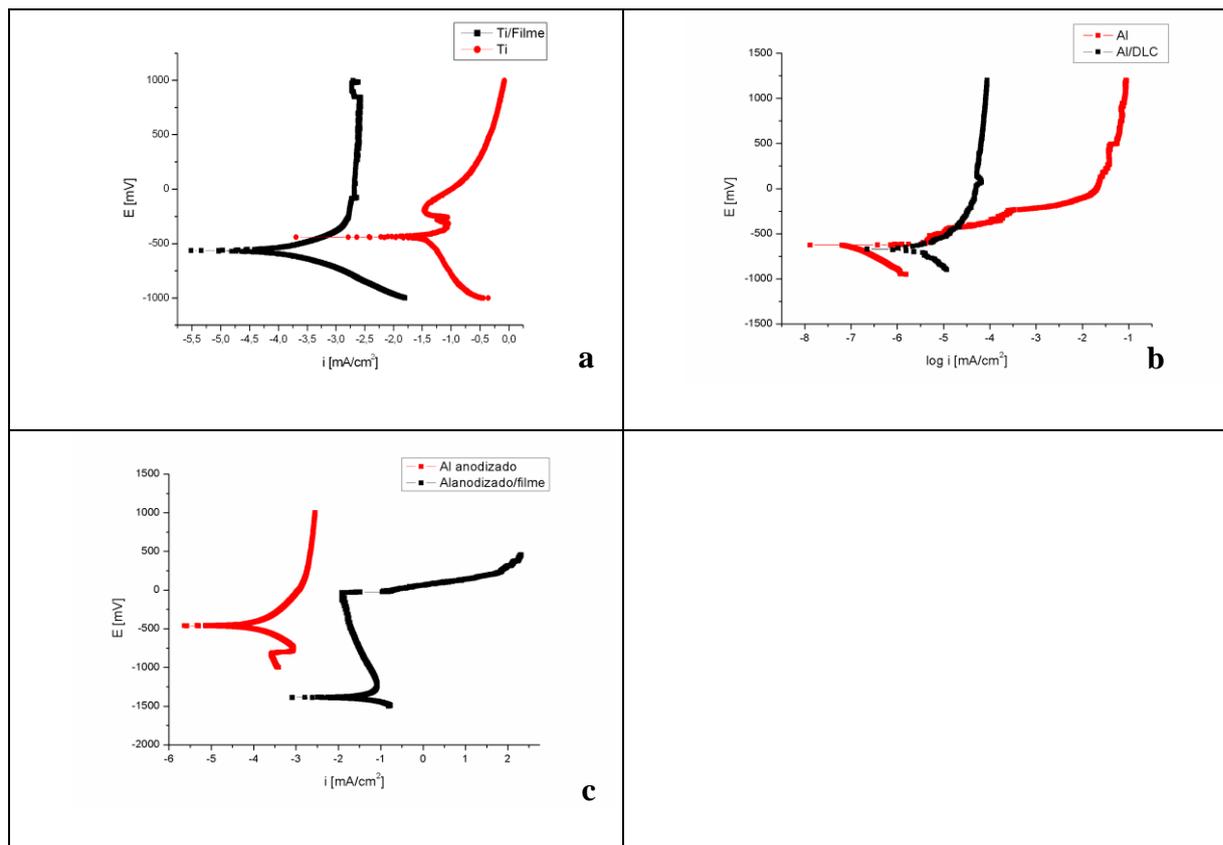


Figura 14. Curvas de polarização comparativas entre metal e filme. Solução NaCl 3 %, E vs SCE. a) Titânio eletropolido, b) Alumínio e c) Alumínio anodizado.

Agradecimentos

À FAPEMIG, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- [1] Cao, C.; Zhu, H.; Wang, H. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. **Thin Solid Films**, v. 368, p. 203-207, 2000.
- [2] W. He et al. Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes. **Carbon**, v. 43, p. 2000–2006, 2005.
- [3] M. Roy et al. Electrodeposition of adherent films of H₂-free quality diamond-like carbon materials on SS-304 substrates using nanocrystalline SnO₂ interlayer. **Diamond & Related Materials**, v. 14, p. 60–67, 2005.
- [4] Q. Fu et al. Electrodeposition of carbon films from various organic liquids. **Surface and Coatings Technology**, v. 124, p. 196–200, 2000.
- [5] Aisenberg, S.; Chabot, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond Like Carbon. **Journal of Applied Physics**, v. 42, p. 2953, 1971.
- [6] Hollman, P. et al. Tribological evaluation of thermally activated CVD diamond-like carbon (DLC) coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 25, p. 230-235.
- [7] Erdemir, A.; Eryilmaz, O.L.; Fenske, G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. **Journal of Vacuum Science Technology A**, v. 18, n. 4, p. 1987-1992, 2000.
- [8] Lee, Y.H.; Takashima, K.; Kwon, D. Micromechanical analysis on residual stress-induced nanoindentation depth shifts in DLC films. **Scripta Materialia**, v. 50, p. 1193–1198, 2004.
- [9] Chandra, L. et al. The effect of biological fluids on the adhesion of diamond-like carbon films to metallic substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 852-856, 1995.
- [10] Tabbal, M. et al. Graphitic nanoclustering in pulsed laser deposited diamond-like-carbon and carbon nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 453–454, p.234–238, 2004.
- [11] Freeman, J.H.; Temple, W.; Gard, G. The epitaxial synthesis of diamond by the deposition of low energy carbon ions. **Vacuum**, v. 34, p. 305-314, 1984.
- [12] Cho, N.H. et al. Chemical structure and physical properties of diamond-like amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering. **Journal of Materials Research**, v. 5, p. 2543-2554, 1990.
- [13] Savvides, N. Fourfold to threefold transition in diamondlike amorphous carbon films: A study of optical and electrical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 58, p. 518-521, 1985.
- [14] Ouyang, J.H.; Sasaki, S. Friction and wear characteristics of a Ti-containing diamond-like carbon coating with an SRV tester at high contact load and elevated temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, p. 234– 244, 2005.
- [15] Westergard, R.; Svahn, F.; Wiklund, U. Novel load-carrying layers to support low-friction PVD coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 176, p.14–22, 2003.

- [16] Lambertson, R.W. et al. A study of ultra-thin film ion beam deposited (IBD) hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) using atomic force microscopy (AFM) and transmission electron microscopy (TEM). **Diamond and Related Materials**, v. 7, p. 1054-1058, 1998.
- [17] J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 37, p. 129-281, 2002.
- [18] A. P. Mousinho, R. D. Mansano, M. Massi, and L. S. Zambom. High density plasma chemical vapor deposition of diamond-like carbon films. **Microelectronics Journal**, v. 34, p. 627-629, 2003.
- [15] A. Grill. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials-an overview. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p.166-170, 2003.
- [16] A. Grill. Plasma-deposited diamond like carbon and related materials. **Journal of Research and Development Plasma processing**, v. 43, p. 1-5, 1999.
- [17] Namba, Y. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 10, n. 5, p. 3368-3370, 1992.
- [18] Wang, H. et al. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 8, p. 1074-1076, 1996.