

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da resistência à corrosão de Ti6Al4V revestido com filme de carbono obtido por eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos

Tiago Falcade^a, Tobias Eduardo Schmitzhaus^b, Otávio Gomes dos Reis^c, Iduvirges Lourdes Müller^d,
Célia de Fraga Malfatti^e

Abstract

Carbon films have been studied as coatings for corrosion protection because they have excellent chemical inertness in infinity of traditional corrosive environments. Carbon films obtained by electrochemical deposition techniques have attracted great interest, in view of their potential in relation to the vapor phase deposition techniques, in particular as regards the dispensing of a vacuum system, operating at room temperature and technological transfer. At high electric fields, the organic molecules are polarized and react on the substrate surface, to form amorphous carbon films. The aim of this work was to obtain carbon films onto Ti6Al4V substrate using as electrolyte: acetonitrile (ACN) and N; N-dimethylformamide (DMF). The film morphology was characterized by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) and the corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization. The results show that these carbon films can improve, significantly, the corrosion resistance of titanium alloy Ti6Al4V, particularly those films obtained from acetonitrile.

Keywords: acetonitrile (ACN), N;N-dimethylformamide (DMF), electrodeposition, carbon Films

Resumo

Filmes de carbono vêm sendo estudados como revestimentos para proteção contra a corrosão por apresentarem excelente inércia química em uma infinidade de meios corrosivos tradicionais. A obtenção de filmes de carbono utilizando a técnica de deposição eletroquímica tem atraído enorme interesse, tendo em vista seu potencial em relação a técnicas de deposição em fase vapor, em especial no que diz respeito à dispensa de sistema de vácuo, operação em temperatura ambiente e transferência tecnológica. Em altos campos elétricos, as moléculas orgânicas polarizam e reagem sobre a superfície do eletrodo, formando filmes de carbono amorfo. Este trabalho tem por principal objetivo obter filmes de carbono sobre substrato de Ti6Al4V, utilizando como eletrólito: acetonitrila (ACN) e N-N dimetilformamida (DMF). Os filmes foram caracterizados quanto à morfologia, por microscopia de força atômica (AFM) e quanto à resistência a corrosão, por monitoramento do potencial de circuito aberto e polarizações potenciodinâmicas. Resultados mostram que os filmes de carbono podem melhorar significativamente a resistência à corrosão da liga de titânio Ti6Al4V, em especial aqueles filmes obtidos a partir de acetonitrila.

Palavras-chave: acetonitrila (ACN), N-N dimetilformamida (DMF), Eletrodeposição, Filmes de Carbono

^a MSc, Pesquisador – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^b Eng, Pesquisador – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^c Graduando, Pesquisador – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^d PhD, Professora – LAPEC/PPGEM/UFRGS

^e PhD, Professora – LAPEC/PPGEM/UFRGS

Introdução

O titânio e suas ligas têm sido altamente recomendados em aplicações aeroespaciais e na indústria naval, principalmente devido à sua excepcional relação resistência/peso, desempenho sob elevadas condições de temperatura, resistência ao escoamento e resistência à corrosão. Sendo empregados em palhetas de turbinas a vapor, conectores, eixos de transmissão, molas em motores de alto desempenho, estrutura de pequenas embarcações, navios e submarinos. [1,2, 3].

No que diz respeito a aplicações de alto desempenho, em que os componentes devem manter sua integridade estrutural mesmo quando submetidos a ambientes agressivos, a proteção contra à corrosão do titânio e de suas ligas torna-se um fator a ser considerado. Neste contexto, a aplicação de revestimentos protetores sobre ligas de titânio apresenta um enorme potencial, tendo em vista que está é uma técnica de proteção bastante estudada [4].

Filmes de carbono amorfo tornam-se particularmente apropriados para esta aplicação [5], devido à sua excelente estabilidade química, mesmo na presença de ambientes bastante agressivos, bem como a possibilidade de se obterem filmes de elevada dureza e baixo coeficiente de atrito, o que possibilita um efeito benéfico não só no que diz respeito a resistência à corrosão mas também a resistência ao desgaste [6,7,8].

Estes filmes podem ser obtidos por diversas técnicas. Métodos como *chemical vapor deposition* (CVD) [9], *plasma assisted chemical deposition* (PACVD) [10], *pulsed laser deposition* (PLD) [11], *sputtering* [12], *physical vapor deposition* (PVD) [13], já foram bastante estudados e estão num patamar de desenvolvimento científico bastante elevado.

No entanto estas técnicas de deposição ainda são muito dispendiosas e de difícil controle operacional, já que, em geral, necessitam a aplicação de altas temperaturas e sistemas de vácuo. Em virtude disto, estudam-se novas técnicas como alternativas à deposição de filmes de carbono. A eletrodeposição torna-se, portanto, um processo bastante propício na obtenção de filmes, já que podem ser aplicados aos mais diferentes substratos sem limitações de temperatura e vácuo.

Sabe-se que é possível obter através de fase líquida os mesmo filmes obtidos a partir de fase vapor é neste contexto que se baseiam as pesquisas de Namba e Wang, que utilizaram líquidos orgânicos como fontes de carbono, primeiramente soluções alcoólicas e mais recentemente outros líquidos orgânicos, como acetonitrila (ACN) ou N,N-dimetilformamida (DMF) na obtenção de filmes de carbono amorfo [14,15].

O objetivo do presente trabalho é explorar a potencialidade da eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos na obtenção de filmes de carbono, sobre substrato de Ti6Al4V, formando revestimentos protetores que auxiliem na resistência à corrosão do substrato quando exposto à ambientes contendo íons agressivos.

Metodologia

Amostras de Ti6Al4V circulares (ASTM F136) com diâmetro de 9,5 mm foram lixadas em lixas de SiC (#400 - #4000) e posteriormente polidas mecanicamente com pasta de diamante 1 μm .

Para a eletrodeposição foi utilizada uma fonte de alta tensão (2 kV, 1 A), um banho termostático com circulação externa de água e a célula de deposição, que contém o cátodo, o ânodo e o eletrólito. O cátodo consistiu da amostra sobre a qual se quer depositar o filme, no caso a liga de titânio, que está suportada em um porta-amostra de polietileno, o ânodo empregado foi uma placa de grafite distante 7 mm do cátodo. Como eletrólito, que é a fonte de carbono, foram estudadas duas soluções: acetonitrila (ACN) e N,N-dimetilformamida (DMF).

A temperatura da deposição foi mantida constante em 20 °C, através de circulação externa de água. Todos os ensaios foram executados com a aplicação de potenciais catódicos de 1200 V, entre os eletrodos. O tempo de deposição foi de 24 h. Após a deposição, as amostras foram limpas com água destilada.

Técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV - JEOL 6060, 20 kV) e microscopia de força atômica (AFM - Shimadzu SPM-9500J3, modo contato) foram utilizadas na caracterização morfológica do substrato e dos filmes, visando principalmente verificar a homogeneidade do filme, da localização de porosidades e defeitos, bem como avaliar a morfologia dos filmes. Técnica de perfilometria (perfilômetro CETR-PRO5003D) foi utilizada para estimar a espessura dos revestimentos.

A caracterização eletroquímica das amostras foi realizada por meio de curvas de polarização potencidonâmica (potenciostato EG&G PAR 273A). Para tal utilizou-se eletrodo de referência de calomelano saturado, contra eletrodo de platina e como eletrólito, solução de NaCl 5 %, os ensaios foram conduzidos desde 250 mV abaixo de OCP (potencial de circuito aberto) a 400 mV acima de OCP, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Resultados e discussão

Caracterização Morfológica

Análises do substrato polido mecanicamente mostram que a superfície é relativamente regular, livre de defeitos como mostra a imagem em AFM (Figura 1a) e comprovado pela imagem em MEV (Figura 1b), observa-se ainda que o substrato possui baixa rugosidade, tanto Ra (22 nm), quanto Rms (33 nm) e Ry (280 nm), como pode ser observado na Tabela 1.

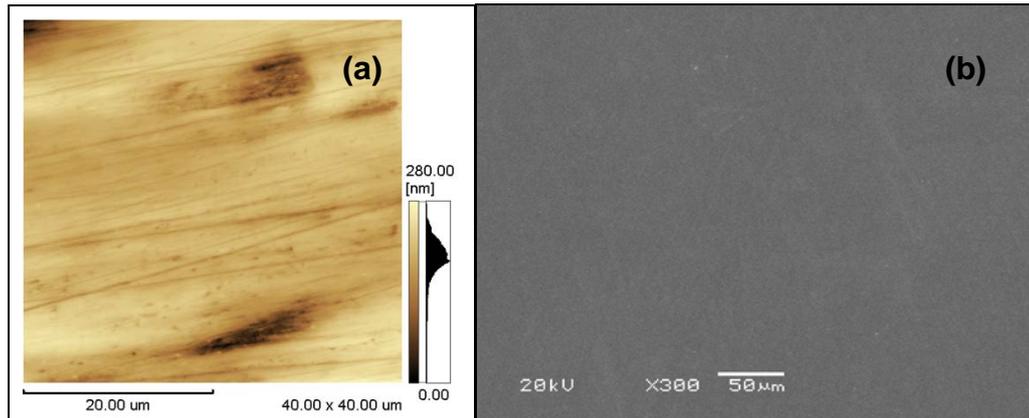


Figura 1 - Imagem do substrato de Ti6Al4V polido mecanicamente: (a) em AFM; (b) em MEV.

A Figura 2 mostra a imagem tridimensional da superfície do substrato, na qual se pode observar a distribuição de alturas dos picos, que se mostra bastante uniforme.

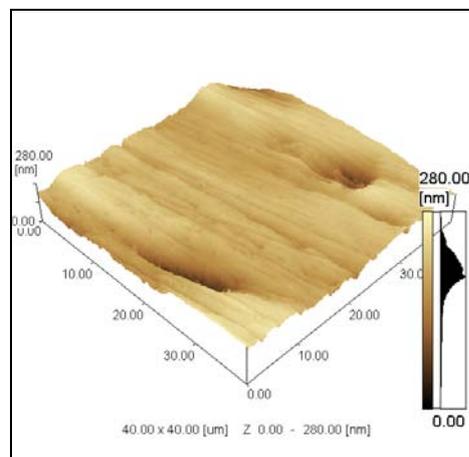


Figura 2 - Imagem tridimensional em AFM da superfície do substrato polido mecanicamente.

A Figura 3a mostra uma imagem em AFM do filme eletrodepositado a partir de ACN, que apresenta uma morfologia homogênea, livre de trincas e/ou porosidades. Este filme apresentou uma rugosidade Ra de 67 nm, Rms de 84 nm e Ry de 600 nm, como apresentado na Tabela 1, mostrando, desta maneira, que a eletrodeposição a partir de ACN não tem um efeito nivelador sobre o substrato, no entanto, este efeito não prejudicou a homogeneidade do filme. Do mesmo modo, a imagem em MEV apresentada na Figura 3b, apresenta superfície bastante regular e contínua.

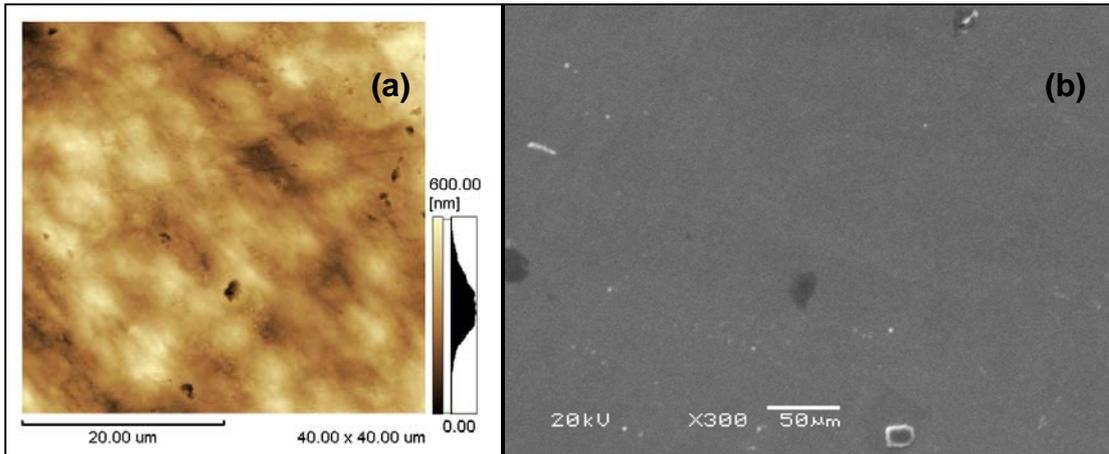


Figura 3 - Imagem do filme eletrodepositado a partir de ACN: (a) em AFM; (b) em MEV.

Na Figura 4 pode-se observar a imagem tridimensional do filme eletrodepositado a partir de ACN, que se mostram homogêneos, com pico máximo de 600 nm.

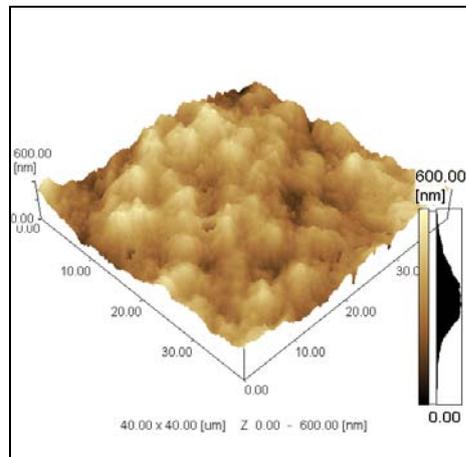


Figura 4 - Imagem tridimensional em AFM do filme eletrodepositado a partir de ACN.

A Figura 5a mostra uma imagem em AFM do filme eletrodepositado a partir de DMF, os filmes depositados a partir deste líquido orgânico possuem morfologia homogênea, livre de defeitos e descontinuidades. Percebe-se que a rugosidade média R_a destes filmes ($R_a = 10$ nm,) foi significativamente maior que os filmes obtidos a partir de ACN ($R_a = 67$ nm) tendo como maior distância entre pico e vale R_y de $1,20$ μm (Tabela 1).

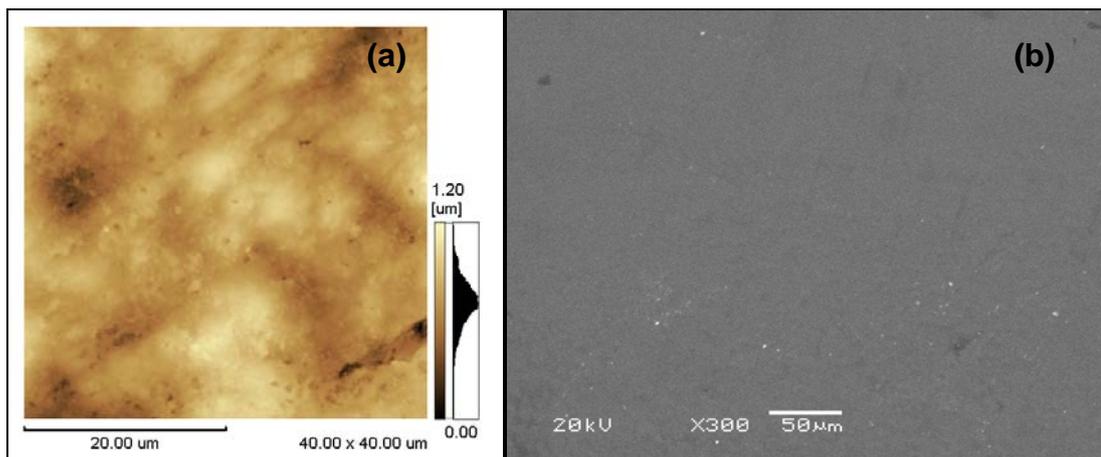


Figura 5 - Imagem do filme eletrodepositado a partir de DMF: (a) em AFM; (b) em MEV.

A Figura 6 mostra a imagem tridimensional em AFM do filme eletrodepositado a partir de DMF, que se mostra livre de quaisquer imperfeições.

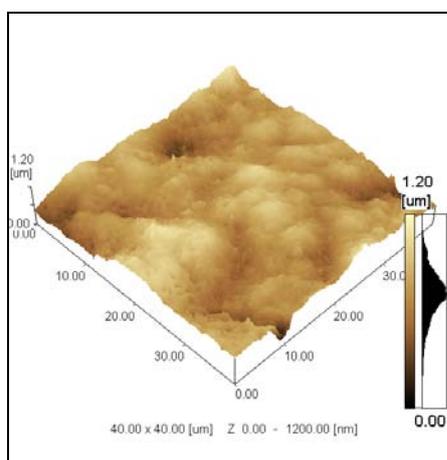


Figura 6 - Imagem tridimensional em AFM do filme eletrodepositado a partir de DMF.

A Tabela 1 mostra as rugosidades médias e a máxima distância entre pico e vale em cada um dos sistemas estudados (substrato, filme eletrodepositado a partir de ACN e filme eletrodepositado a partir de DMF).

Tabela 1. Tabela comparativa das rugosidades entre os sistemas estudados

	<i>Substrato</i>	<i>Filme a partir de ACN</i>	<i>Filme a partir de DMF</i>
<i>Ra [nm]</i>	22	67	107
<i>Rms[nm]</i>	33	84	139
<i>Ry [nm]</i>	280	600	1200

Avaliando a Tabela 1 percebe-se que o filme obtido a partir de ACN apresentou rugosidade maior que a do substrato polido, o que indica que o filme obtido não possui a característica de nivelamento.

Contudo, os filmes que apresentaram maior rugosidade foram aqueles obtidos a partir de DMF, que poderiam, em um primeiro instante, parecer um indicativo negativo de suas características eletroquímicas. No entanto pelo fato de sua rugosidade e, principalmente, seu pico máximo ter sido bem mais elevado comparativamente ao filmes obtidos com ACN, pode-se supor que um filme mais espesso foi obtido neste caso.

Por meio da técnica de perfilometria é possível obter uma estimativa da espessura dos filmes obtidos. A Figura 7 mostra a perfilometria do filme obtido a partir de ACN onde se percebe que o filme tem uma espessura de aproximadamente $3,5 \mu\text{m}$, por sua vez a Figura 8 mostra a espessura do filme obtido a partir de DMF que mantém sua espessura média por volta dos $6 \mu\text{m}$.

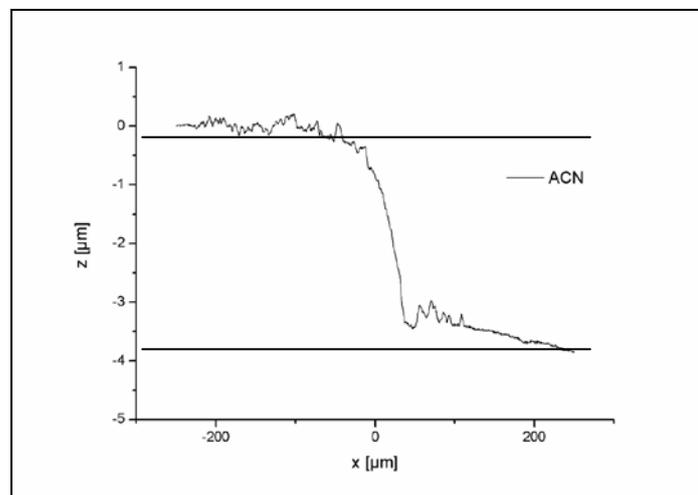


Figura 7 - Perfilometria da espessura de camada dos filmes obtidos a partir de ACN.

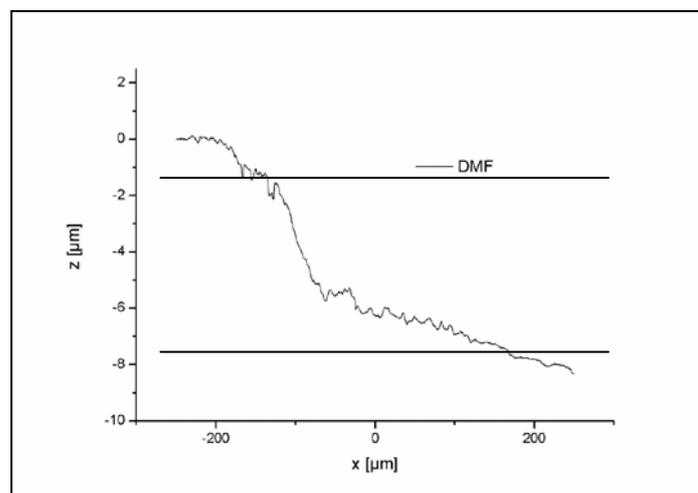


Figura 8 - Perfilometria da espessura de camada dos filmes obtidos a partir de DMF.

Caracterização eletroquímica

A partir dos ensaios eletroquímicos (Figura 9 e Tabela 2) é possível observar que o filme eletrodepositado a partir de ACN apresenta melhor resistência à corrosão do substrato, quando comparado à liga de titânio não revestida. Observa-se a diminuição da densidade de corrente anódica em uma ordem de grandeza e o deslocamento do potencial de corrosão no sentido de potenciais mais positivos evidenciando um efeito barreira desse filme sobre o substrato.

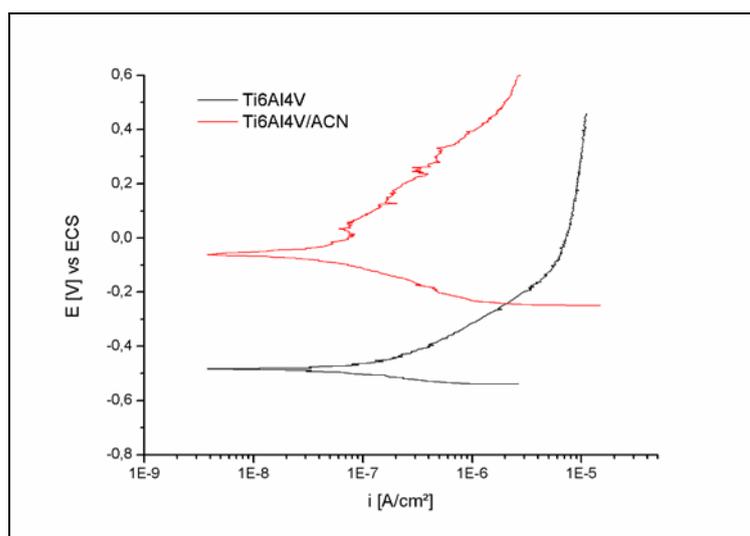


Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmicas comparativas entre substrato e filme eletrodepositado a partir de ACN. Solução NaCl 5 %.

O filme eletrodepositado a partir de DMF apresenta certa melhora quanto à resistência à corrosão quando comparado ao substrato não revestido. Observou-se o deslocamento do potencial no sentido de potenciais mais positivos (Figura 10 e na Tabela 2), comparativamente ao substrato. No entanto, em relação ao filme de carbono obtido com ACN, os filmes obtidos com DMF apresentaram maiores valores densidades de corrente anódica (Tabela 2). Isso pode estar associado à presença de descontinuidades no filme, como foi mencionado anteriormente. A espessura estimada para os revestimentos obtidos com DMF corresponde a praticamente o dobro da espessura obtida para os revestimentos elaborados com ACN, o que favoreceria o efeito barreira na ausência de imperfeições ou defeitos do revestimento (Figura 7 e Figura 8).

É importante considerar ainda, que os filmes obtidos com DMF apresentaram elevados valores de rugosidade, comparativamente aos filmes obtidos com ACN, como esses filmes são condutores eletrônicos, esse aumento da densidade de corrente pode estar também associado ao aumento da área superficial, como pode ser observado na Figura 11.

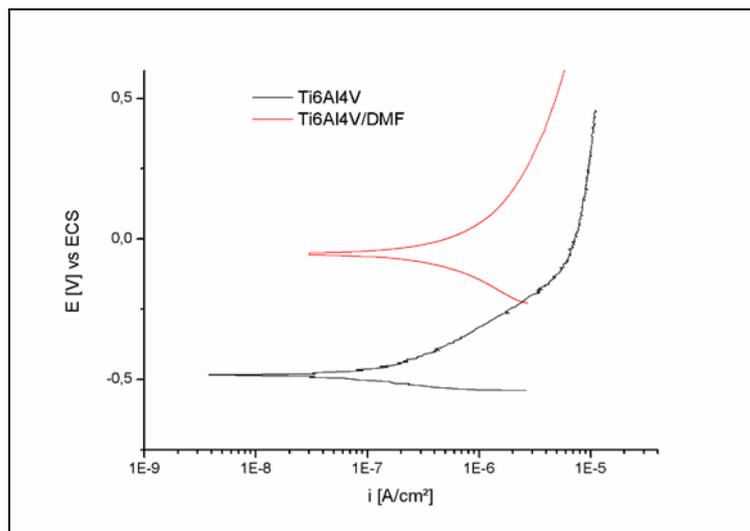


Figura 10 – Curvas de polarização potenciodinâmicas comparativas entre substrato e filme eletrodepositado a partir de DMF. Solução NaCl 5 %.

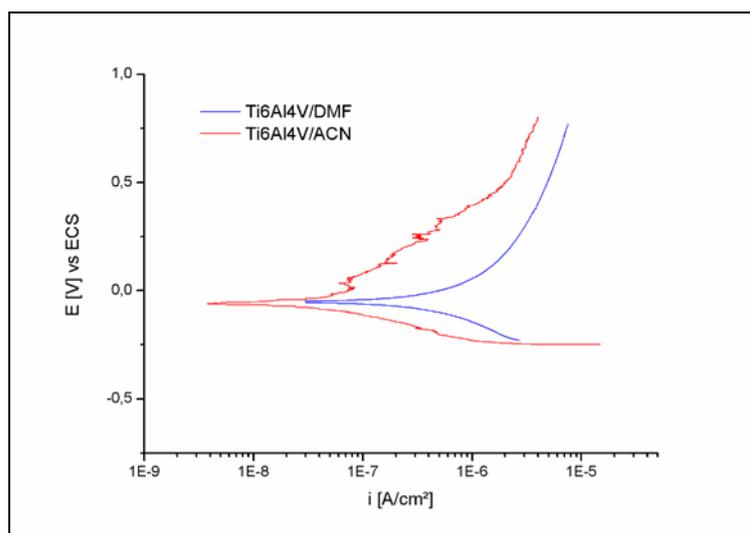


Figura 11 - Curvas de polarização potenciodinâmicas comparativas entre os filmes eletrodepositados a partir de ACN e DMF. Solução NaCl 5 %.

Tabela 2 - Comparativo entre características eletroquímicas dos sistemas estudados.

	Substrato (Ti6Al4V)	Filme ACN	Filme DMF
R_p [Ω/cm]	$7,02 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^8$	$3,58 \cdot 10^7$
i_{corr} [A/cm]	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$8,39 \cdot 10^{-8}$	$5,87 \cdot 10^{-7}$
E_{corr} [mV, ECS]	-484	-57,8	-52,0

Conclusões

Este trabalho mostrou ser possível obter filmes de carbono sobre substrato de Ti6Al4V utilizando a técnica de eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos, independente da natureza do líquido utilizado.

Contudo, as propriedades dos filmes de carbono obtidos foram, aparentemente, influenciadas pelo tipo de eletrólito empregado no processo de eletrodeposição.

Os filmes obtidos a partir de ACN mostraram-se regulares e aparentemente livres de defeitos, com características de filme barreira.

Os filmes obtidos a partir de DMF, mesmo mostrando-se regulares, apresentaram uma rugosidade superficial elevada, e desenvolveram maiores valores de densidade de corrente quando avaliados por polarização potenciodinâmica.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio do CNPq, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro da CAPES e da FAPERGS.

Referências bibliográficas

- [1] FANNING, J.-C. Properties of TIMETAL 555 (Ti-5.5Al-5Mo-5V-3Cr). **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, p. 788-791, 2005.
- [2] BOYER, R.R., BRIGGS, R.D. The use of beta titanium alloys in the aerospace industry. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 56, p. 681-685, 2004.
- [3] P.-J. ARRAZOLAA,*, A. GARAYA, L.-M. IRIARTE A, M. ARMENDIAA, S. MARYAB, F. LE MAÎTREC. Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3). **Journal of Materials Processing Technology**, v.209, p. 2223-2230, 2009.
- [4] BARDAL, E. Corrosion and Protection. 1ª Ed. Springer, Estados Unidos, 2004.
- [5] W. ENSINGER et al. Pitting corrosion of aluminum coated by ion beam assisted deposition of carbon with argon ions at different ion-to-atom arrival ratios. **Surface and Coatings Technology**. v. 158, p. 594, 2002.
- [6] Dechandt, S.T. Caracterização de filmes duros de carbono amorfo DLC depositados em polietileno de peso molecular ultra-alto empregado em próteses ortopédicas. **Dissertação de Mestrado**. Curitiba, 2005.
- [7] A. GRILL. Plasma-deposited diamond like carbon and related materials. **Journal of Research and Development, Plasma processing**, v. 43, p. 1-5, 1999.

-
-
- [8] TERESA OH, CHI KYU CHOI, KWANG-MAN LEE. Investigation of a-C:F films as hydrogenated diamond-like carbon and low-k materials. **Thin Solid Films**, v. 475, issues 1-2, p. 109-112, 2005.
- [9] HADLEY M. CAVE, SUSAN P. KRUMDIECK, MARK C. JERMY. Development of a model for high precursor conversion efficiency pulsed-pressure chemical vapor deposition. **(PP-CVD) processing**, v.135, p 1-2, 2008.
- [10] MUDI XIN, KUNWEI LI, HAO WANG. Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 1436, 2009.
- [11] QUANHE BAO, CHUANZHONG CHEN, DIANGANG WANG, QIANMAO JI, TINGQUAN LEI. Pulsed laser deposition and its current research status in preparing hydroxyapatite thin films. **Applied Surface Science** v. 252, p. 1538, 2005
- [12] A.A. DZHURAKHALOV. Sputtering of binary crystal surface under grazing ion bombardment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 216, p. 202, 2004
- [13] YUQING BAO, JIMING GAO, DAVID T. GAWNE. Crack formation and its prevention in PVD films on epoxy coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 15, 2010.
- [14] 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.
- [15] 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.