

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DLC OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO¹

Tiago Falcade²
Taise Matte Manhães³
Iduvirges Lourdes Müller⁴

Resumo

Filmes Diamond Like Carbon (DLC) foram depositados sobre substrato de titânio por eletrodeposição em acetonitrila e N,N-Dimetilformamida (DMF), à pressão ambiente e baixa temperatura. A voltagem aplicada entre os eletrodos foi 1200 V devido à utilização de líquidos orgânicos. O desempenho dos revestimentos frente à corrosão foi investigado por testes de polarização potenciodinâmica em phosphate buffer saline solution (PBS). A morfologia dos filmes foi adquirida por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se que os filmes de DLC tentam copiar a morfologia do substrato de titânio. Visualmente os filmes têm uma coloração amarronzada. Análises de espectroscopia Raman dos filmes revelaram duas amplas bandas a $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1599\text{ cm}^{-1}$, relacionadas às bandas D e G.

Palavras-chave: DLC; Eletrodeposição; Líquidos orgânicos; Titânio.

DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF THE DLC FILMS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION

Abstract

Diamond-like carbon films were deposited on titanium substrates in acetonitrile and N,N-dimethylformamide (DMF) liquids by the liquid-phase electrodeposition technique at ambient pressure and low temperature. The applied voltage between the electrodes was high (1200 V) due the use of organic liquids. Corrosion performance of the coatings was investigated by potentiodynamic polarization tests in phosphate buffer saline solution (PBS). The morphology of the films was acquired by atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). It was observe that the DLC films try to copy the titanium substrate morphology. Visually the films are brownish. Raman spectroscopy analysis of the films revealed two broad bands at $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ and 1599 cm^{-1} , related to D and G-band.

Key words: DLC, Electrodeposition, Organic Liquids, Titanium.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Graduando Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*

³ *Mestre em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*

⁴ *Profa. Dra. Titular, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.*

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a prática médica utiliza um grande número de dispositivos e implantes. Biomateriais na forma de implantes e dispositivos como biosensores, corações artificiais, próteses de quadril e joelho, são amplamente utilizados para substituir ou restaurar a função do tecido ou organismo que foi traumatizado ou degenerado.

Os materiais a serem implantados em um organismo necessitam além da biocompatibilidade ou tolerância tecidual, serem biofuncionais (características mecânicas adequadas para cumprir sua função), serem esterelizáveis e os tecidos não devem causar a degeneração deste material. Portanto, o material necessita que tanto suas propriedades de volume como as superficiais sejam bastante adequadas. Porém, é difícil que um biomaterial com boas propriedades de volume também possua características superficiais adequadas para aplicações clínicas.

Assim, modificações superficiais, sejam elas pelo tratamento superficial do material ou pela utilização de revestimentos, podem ser a chave para o aprimoramento dos biomateriais e dispositivos para aplicações médicas. Uma classe de revestimentos que vem despertando grande interesse na área médica são os filmes DLC (Diamond-like Carbon ou carbono tipo diamante), pois estes têm se mostrado excelentes candidatos para uso como revestimentos biocompatíveis em implantes biomédicos, não apenas pelas suas boas propriedades mas também pela sua composição química, contendo apenas carbono e hidrogênio, os quais são biologicamente compatíveis.^[1-3]

O presente trabalho propõe a obtenção de filmes DLC através da eletrodeposição, a partir de líquidos orgânicos sobre titânio, dado que este processo é de mais fácil execução e necessita de equipamentos mais simples que os processos envolvendo técnicas de vácuo e plasma como Physical Vapor Deposition (PVD – deposição física por vapor) e Chemical Vapor Deposition (CVD – deposição química por vapor).^[2,4-6]

2 MATERIAL E MÉTODOS

Como substrato foram usadas placas circulares de titânio puro (ASTM F67 – Grau 1) com diâmetro de 9,51 mm. As amostras foram lixadas com lixas de SiC até grana 2500. Posteriormente as amostras foram eletropolidas em solução de 60 ml H₂SO₄, 30 ml HF e 10 ml glicerina a uma densidade de corrente de 0,29 A/cm² durante 2 minutos com temperatura controlada entre 5°C e 7°C. Após o término, a peça era lavada com água bidestilada e colocada em álcool etílico durante algumas horas para evitar o manchamento da superfície. Finalmente, as amostras eram limpas com água bidestilada e armazenadas em dessecador sob vácuo relativo.

A célula utilizada durante as eletrodeposições possuía circulação externa de água para manter a temperatura de deposição de 25°C constante. Um termômetro auxiliar foi colocado para garantir que a temperatura do eletrólito fosse a requerida. A amostra de titânio era colocada em um suporte de teflon que se situava a uma distância de 4 mm do contra-eletródo de grafite. As correntes de deposição desenvolvidas durante o processo e o potencial aplicado foram externamente controlados por um microamperímetro e um voltímetro. Para a eletrodeposição dos filmes de carbono, duas diferentes fontes de carbono foram utilizadas: DMF e acetonitrila. Os revestimentos avaliados foram depositados a um potencial catódico de 1200 V durante 4 horas.

Curvas de polarização foram obtidas com um potenciostato EG&G PAR Modelo 273. A solução PBS (phosphate buffer saline solution) composta de 8 g/l NaCl; 0,2 g/l KCl; 0,594 g/l Na_2HPO_4 e 0,2 g/l KH_2PO_4 , foi utilizada nos experimentos eletroquímicos. Como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo, platina. Espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização dos filmes obtidos com laser azul (488 nm) de alta resolução através do equipamento NTEGRA Spectra Nanofinder (firma NT-MDT), o qual associa um espectrômetro Raman com um microscópio AFM.

A morfologia dos depósitos foi verificada por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica operando no modo contato.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta imagem de microscopia de força atômica da superfície do titânio após o eletropolimento. Verifica-se uma estrutura em forma hexagonal característica de óxido que se forma possivelmente devido ao processo de eletropolimento.

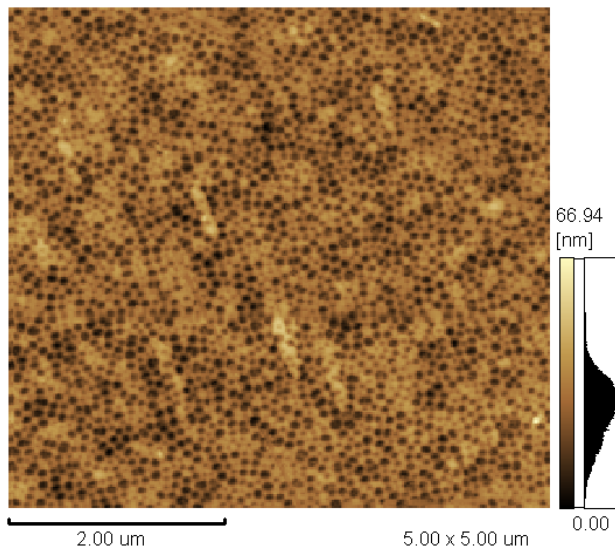


Figura 1. Imagem AFM, modo contato, de titânio eletropolido em solução contendo H_2SO_4 , HF e glicerina.

No processo de deposição o potencial aplicado foi rapidamente elevado até o potencial de deposição de 1200 V e assim mantido constante durante 4 horas. Altos potenciais são necessários para que as moléculas polarizem e reajam com a superfície do eletrodo, formando assim os filmes DLC. Os transientes de corrente para as deposições a partir de DMF e acetonitrila estão apresentados na Figura 2.

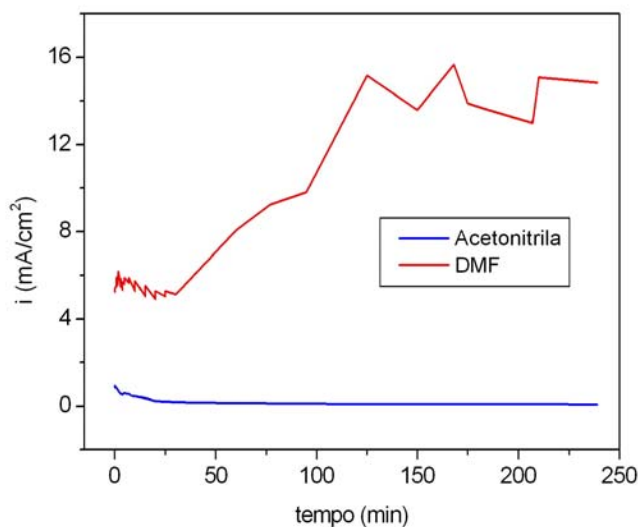


Figura 2. Transientes de corrente obtidos a partir de líquidos orgânicos DMF e acetonitrila a um potencial de 1200 V. Temperatura de 25 °C e substrato de titânio puro.

Durante a deposição dos filmes a partir de acetonitrila verifica-se que a corrente decresce de 0,9 mA/cm² para 0,1 mA/cm² em aproximadamente 120 min e posteriormente altera-se muito pouco indicando que a taxa de crescimento satura com o tempo. Este fato é também reportado por outros autores^[7,8] e deve estar relacionado à alta resistividade do filme depositado sobre o titânio já que após a deposição de uma monocamada de DLC a efetiva interface será a interface líquido orgânico-filme de carbono. Para a deposição dos filmes a partir de DMF, nos primeiros 25 minutos de deposição ocorre um decréscimo da densidade de corrente que torna a aumentar atingindo valores em torno de 16 mA/cm². Com o passar do tempo e com o aumento de densidade de corrente, ocorre evolução gasosa que poderia ser devido à liberação de hidrogênio ou gases de carbono.

A Figura 3 apresenta imagem de filme DLC obtido a partir de DMF. Os filmes depositados são bastante planos, com estrutura em forma hexagonal e com uma rugosidade média quadrática (rms) em torno de 20nm, calculado para a Figura 3. Como o substrato de titânio após o eletropolimento (Figura 1) já apresenta esta estrutura com forma hexagonal, imagina-se que os filmes DLC eletrodepositados tenham uma tendência a copiar a estrutura do substrato (epitaxia), fato muito reportado na eletrodeposição de filmes metálicos.^[9,10] Cabe ressaltar que os depósitos obtidos a partir de acetonitrila também apresentam esta estrutura.

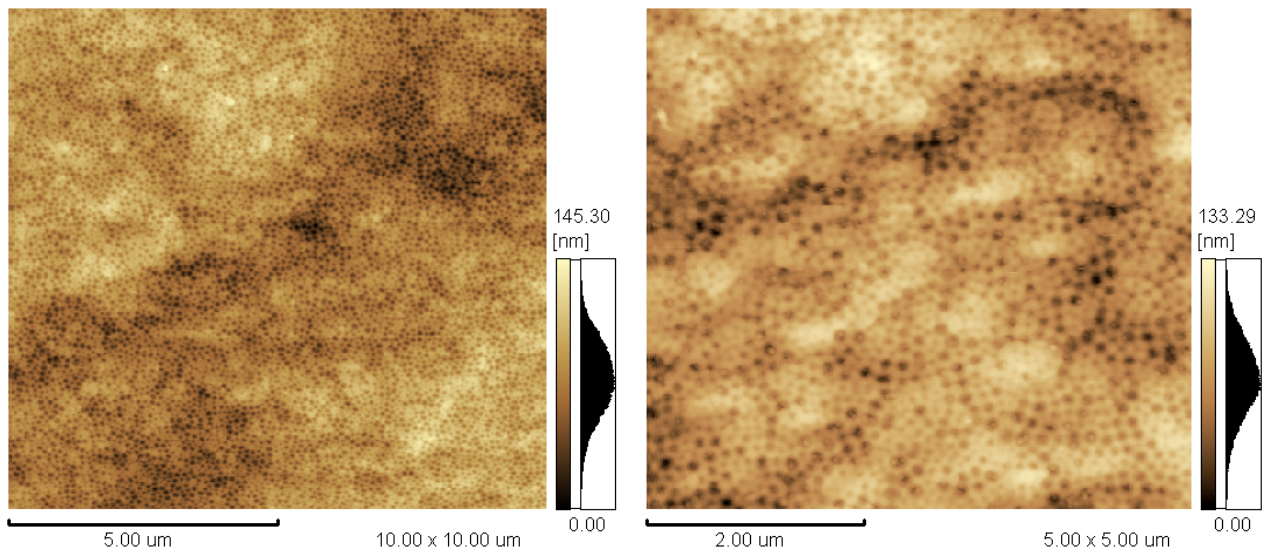


Figura 3. Imagem AFM, modo contato, de filme DLC eletrodepositado a potencial catódico de 1200 V a partir de DMF. Tempo de deposição de 4 horas e temperatura de 25 °C.

As características de resistência dos revestimentos e do substrato à corrosão foram avaliadas através de polarização potenciodinâmica em solução PBS (pH = 7,1) a uma velocidade de varredura de 0,166 mV/s e estão apresentadas na Figura 4.

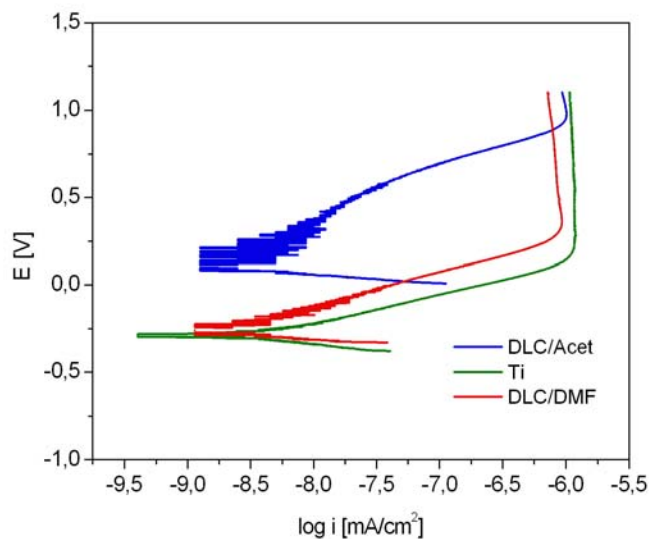


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica em solução PBS (pH = 7,1). Velocidade de varredura 0,166 mV/s.

Segundo apresentado nas curvas, os filmes DLC obtidos a partir de DMF não conduziram a uma melhora na resistência à corrosão do Ti se comparado ao comportamento do metal nu, o que pode estar associado a uma parcial cobertura do substrato pelo filme e/ou presença de porosidade ou trincas. Já os filmes obtidos a partir da acetonitrila levaram a um comportamento mais nobre, com potencial de corrosão em torno de 0,1 V (acima do valor correspondente ao Ti), e densidades de

corrente anódica inferiores às desenvolvidas pelo substrato até aproximadamente 0,9 V.

A Figura 5 apresenta espectros Raman para filmes depositados a partir de DMF e acetonitrila. Em ambos os espectros pode-se identificar duas bandas em aproximadamente 1360 cm^{-1} e 1599 cm^{-1} , as quais podem ser relacionadas à banda D e à banda G respectivamente, que tem sido identificadas em materiais a base de carbono,. A banda G é devida à presença de regiões tipo grafite de microdomínios sp^2 , enquanto que a banda D é atribuída à desordem angular da ligação em microdomínios sp^2 tipo grafite induzida por ligação com átomos sp^3 assim como ao tamanho finito dos microdomínios sp^2 .^[11]

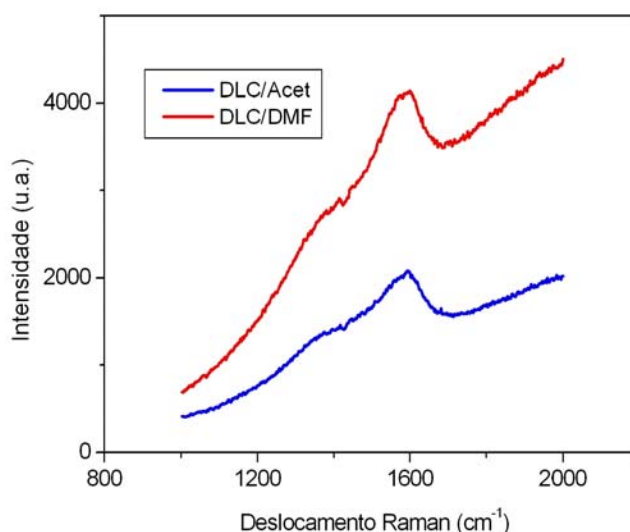


Figura 5. Espectro Raman para filmes depositados a partir de DMF e acetonitrila a 1200 V durante 4 h a 25°C.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos confirmam a possibilidade de obtenção de filmes DLC diretamente sobre substrato de titânio através da técnica de eletrodeposição, com o sistema de deposição operando à temperatura ambiente.

Morfologicamente, os filmes tendem a copiar a estrutura do substrato de titânio eletropolido.

Filmes obtidos a partir de acetonitrila apresentam uma resistência à corrosão superior àqueles obtidos a partir de DMF. Filmes DLC depositados a partir de DMF têm uma resistência à corrosão comparável à do titânio puro e que pode estar ligado à presença de trincas e/ou poros no filme, assim como regiões com ausência de filme.

A presença de filme DLC, contendo ligações sp^2 e sp^3 , foi confirmada pelos espectros Raman.

REFERÊNCIAS

- 1 M. Brizuela, A. Garcia-Luis, J.L. Viviente, I. Braceras, J.I. Onate. Tribological study of lubricious DLC biocompatible coatings, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v 13, n 12, p. 1129-1133, 2002.
- 2 A. Bendavid, P.J. Martin, C Comte, E.W. Preston, A.J. Haq, F.S. Magdon Ismail, R.K. Singh. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*, v 16, n 8, p. 1616-1622, 2007.
- 3 A. Alanazi, C. Nojiri, T. Noguchi, T. Kido, Y. Komatsu, K. Hirakuri, A. Funakubo, K. Sakai, Y. Fukui. Improved blood compatibility of DLC coated polymeric material, *ASAIO Journal*, v 46, n 4, p. 440-443, 2000.
- 4 D.P. Liu, Y.H. Liu, B.X. Chen. Surface properties of diamond-like carbon films prepared by CVD and PVD methods, *Chinese Physics*, v 15, n 3, p. 575-579, 2006.
- 5 S. Zhang, B. Wang, J.Y. Tang. Processing and characterization of diamondlike carbon films, *Surface Engineering*, v 13, n 4, p. 303-309, 1997.
- 6 H.Y. Ueng, C.T. Guo. Diamond-like carbon coatings on microdrill using an ECR-CVD system, *Applied Surface Science*, v 249, n 1-4, p. 246-256, 2005.
- 7 C. Cao, H. Zhu, H. Wang. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids, *Thin Solid Films*, 368, p. 203-207, 2000.
- 8 Q. Fu, J.T. Jiu, C.B: Cao, H. Wang, H.S. Zhu. Electrodeposition of carbon films from various organic liquids, *Surface and Coatings Technology*, 124, 196-200, 2000.
- 9 M. Takahashi, M. Todorobaru, K. Wakita, K. Uosaki. Heteroepitaxial growth of CdTe on a p-Si(111) substrate by pulsed-light-assisted electrodeposition, *Applied Physics Letters*, v. 80, p. 2117-2119, 2002.
- 10 H. NAKANO, K. NAKAHARA, S. KAWANO, S. OUE, T. AKIYAMA, H. FUKUSHIMA. Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, n 43-48, p. 43, 2002.
- 11 R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Katkanant. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films, *Physical Review B*, v. 29, p. 3483-3489, 1984.