

ESTUDOS DE CORROSÃO DE NANOFILMES DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR PVD SOBRE SUPERFÍCIES DE VIDRO¹

Carlos Alberto Picon²
Maximo Siu Li³
Amadeu Lombardi Neto⁴
Sérgio Antonio Spinola Machado⁵
Germano Tremiliosi Filho⁵
Luiz Carlos Casteletti⁶

Resumo

Foram depositados nanofilmes de titânio por PVD sobre superfícies de vidro. Os ensaios de corrosão potenciodinâmica nos meios de água do mar natural (AMN), ácido sulfúrico, água do mar natural com adição de ácido sulfúrico (pH=3.00) e hidróxido de sódio, forneceram os parâmetros eletroquímicos: potencial de corrosão, densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização do vidro e dos nanofilmes de titânio. A comparação do comportamento dos dois materiais nesses meios mostra que o vidro tem maior resistência à corrosão em hidróxido de sódio e menor em água do mar, e os nanofilmes de titânio têm maior resistência à corrosão em ácido sulfúrico e menor em hidróxido de sódio.

Palavras-chave: Corrosão; Nanofilmes de Titânio; PVD; Vidro.

CORROSION STUDIES OF PVD DEPOSITED TITANIUM NANO FILMS OVER GLASS SURFACES

Abstract

Titanium nano-films were deposited by PVD (Physical Vapor Deposition) on glass plates. Corrosion testing in natural sea-water, sulfuric acid, natural sea water with additions of sulfuric acid (pH=3.00) and sodium hydroxide yielded the electrochemical parameters: corrosion potential, corrosion current density and polarization resistance of the titanium nano-films and glass. The comparison of the corrosion performance of these two materials shows that glass has a superior corrosion resistance in sodium hydroxide and inferior in seawater. The titanium nano-films have improved corrosion resistance in sulfuric acid and low when exposed to sodium hydroxide.

Key words: Corrosion; Titanium nano films; PVD; Glass.

¹ Contribuição técnica ao 68^o Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Físico. Prof. Dr., Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), DFQ, Unesp, Ilha Solteira, SP, Brasil.

³ Físico. Prof. Dr., Instituto de Física de São Carlos (IFSC), USP, São Carlos, SP, Brasil.

⁴ Engenheiro de materiais. Doutor, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), USP, São Carlos, SP, Brasil.

⁵ Químico. Prof. Dr., Instituto de Química de São Carlos, (IQSC), USP, São Carlos, SP, Brasil.

⁶ Engenheiro de materiais. Prof. Dr., Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), USP, São Carlos, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O titânio é um elemento de transição metálico, de número atômico 22, com PF = 1.688°C e PE = 3.280°C, com densidade de 4,51 g.cm⁻³, foi descoberto por Gregor em 1789. O teor de titânio existente na crosta terrestre é bastante elevado (0,6%), quando comparado com diversos outros metais.⁽¹⁾ As principais fontes são rutilo (TiO₂) e em menor extensão a ilmenita (FeTiO₃). O elemento também ocorre em muitos outros minerais. É obtido por aquecimento do óxido com carbono e cloro para dar TiCl₄ que é reduzido no processo Kroll. A principal aplicação é em grande número de ligas fortes, resistentes à corrosão, para aeronaves, navios, indústria química. O fato de esse metal exercer um alto potencial de eletrodo é devido à formação de um filme de óxido passivante sobre sua superfície. A estabilidade desta cobertura protege o metal de posteriores deteriorações.⁽¹⁻¹¹⁾

O processo PVD (Physical Vapor Deposition) é uma forma de deposição física de vapor, obtido quando um ânodo alvo é bombardeado por um feixe de elétrons emitido por um filamento de tungstênio sob alto vácuo. O material do ânodo sofre evaporação, depositando-se sobre um substrato como uma fina camada de revestimento. Esse filme fino tem aplicação na área de semicondutores, materiais eletrônicos, na indústria aeroespacial etc.⁽¹²⁻¹⁵⁾

Nesse trabalho foi verificado o comportamento em relação à corrosão em meio ácido, básico e salino, da superfície do vidro e dos nanofilmes de titânio depositados sobre essas superfícies de vidro pela Técnica de evaporação por feixe de elétrons, conhecida também por PVD (Physical Vapor Deposition).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas laminas de vidro (Ca, Si, O e Na) para a deposição por sputtering (evaporação por feixe de elétrons)⁽¹⁶⁾ de titânio metálico. A resistência à corrosão em água do mar natural da praia de Ponta Negra – Natal- Rio Grande do Norte, pH = 8,14, T = 21,6°C, ácido sulfúrico (0.5 M) pH= 0,36, T= 21,6°C, hidróxido de sódio (0.5M) pH= 13,7 , T = 21,6°C e a mesma água do mar com adição de ácido sulfúrico, com pH = 3,00, T = 21,6°C foi investigada empregando-se um Potenciostato-Galvanostato – Autolab – 302. Célula Eletroquímica com compartimento de 50 mL de eletrólito, eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e eletrodo auxiliar de platina. A velocidade de varredura empregada em nossos ensaios de corrosão foi de 1mVS⁻¹. Empregou-se o software GPES e o Aplicativo Origin 6.0 Professional para o tratamento das curvas de polarização potenciodinâmicas.

Para a obtenção da Microscopia Eletrônica de Varredura- M.E.V. e Energia Dispersiva de Raios-X-EDX, foi empregado um Microscópio Eletrônico de Varredura, com microsonda acoplada, modelo Zeiss-Leica/440 com filamento de tungstênio (CAQI-IQSC-USP).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de Energia Dispersiva de Raios-X para o titânio depositado sobre a lâmina de vidro está ilustrado na Figura 1. Neste se observam picos característicos representativos de cada elemento que constitui o material e a área do pico representa a proporção em que estes se encontram.

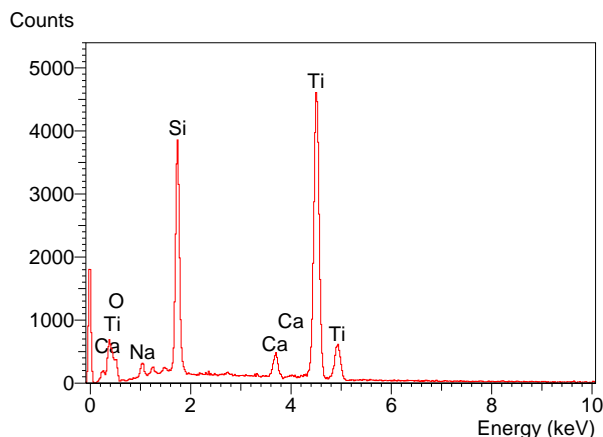


Figura 1. Espectro de Energia de Raios-X da superfície do vidro com filme de titânio- CAQI-IQSC-USP.

A composição semi-quantitativa dos elementos obtida por EDX, está inserida na Tabela 1.

Tabela 1. Composição semi-quantitativa dos elementos constituintes do filme de titânio sobre vidro

Materiais	% atômica
Oxigênio	26,08
Sódio	2,40
Silício	20,99
Cálcio	2,76
Titânio	47,77

Pode-se verificar através do Espectro de Energia Dispersiva de Raios-X e da composição semi-quantitativa, que o filme de titânio por possuir pouca espessura, permite que sejam detectados os outros elementos componentes do vidro. A análise do filme sobre a superfície do vidro, utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura, mostrou que o mesmo possui em média 450 nm, conforme mostrado na Figura 2.

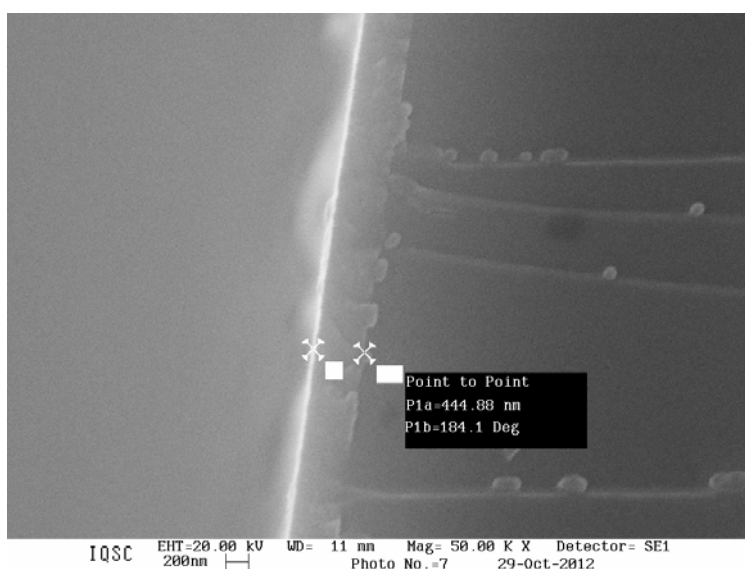


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do vidro com filme de titânio. Aumento 50.000X. CAQI-IQSC-USP.

A Microscopia Eletrônica de Varredura - M.E.V., obtida sobre a superfície do vidro com o filme de titânio, após os ensaios de corrosão, está inserida na Figura 3.

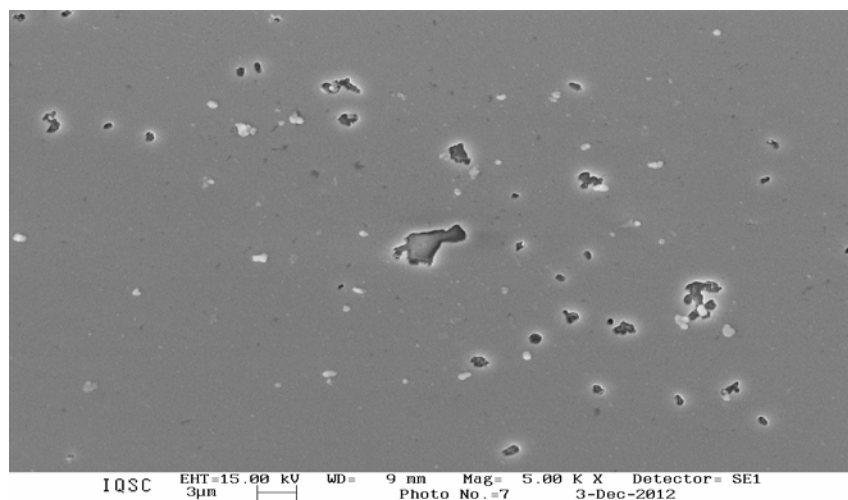


Figura 3. Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície do vidro com filme de titânio. Aumento 5.000X. CAQI-IQSC-USP. (03/12/2012).

Na Figura 3 é mostrada a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, obtida sobre a superfície do filme de titânio depositado sobre o vidro. Observam-se regiões não uniformes na superfície do filme, com porosidades e núcleos com maior espessura. As regiões claras são oriundas do papel utilizado para envolver as lâminas.

A Figura 4 ilustra as curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas sobre as superfícies do vidro utilizado como substrato, para a deposição dos nanofilmes de titânio.

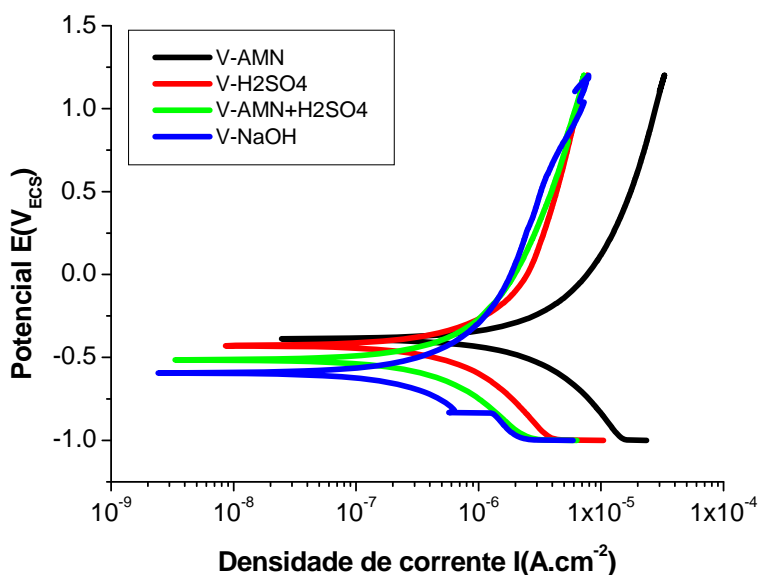


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas sobre a superfície do vidro sem filme.

Tabela 2. Parâmetros Eletroquímicos para a superfície do vidro

VIDRO/Meio	E _{corr} (mV)	I _{corr} (nA.cm ⁻²)	R _p (KΩ.cm ²)
V/AMN	-387	24,60	95,66
V/H2SO4	-429	8,60	324,60
V/AMN+H2SO4	-515	3,33	474,50
V/NaOH	-594	2,42	600,90

Observando os parâmetros eletroquímicos para o vidro, verifica-se que a comparação do potencial de corrosão (o qual indica de um modo geral, o início da corrosão para cada material e em cada meio) do vidro nos quatro meios examinados, mostra que o início da corrosão segue a seguinte seqüência em ordem decrescente, NaOH, água do mar com adição de H₂SO₄, H₂SO₄ e a seguir água do mar natural (AMN). No caso da densidade de corrente, a deterioração sofrida nesses meios, para o vidro, segue a seguinte seqüência em ordem decrescente: (AMN), H₂SO₄, AMN com adição de H₂SO₄ e NaOH.

Uma informação importante e que deveria constar das normas técnicas é a resistência de polarização que indica a agressividade do meio sobre o material em estudo.^(4,11) Desse modo, optamos por sugerir como parâmetro eletroquímico. Assim, quanto à resistência de polarização, nota-se que a agressividade do meio sobre o vidro segue a ordem decrescente: água do mar, ácido sulfúrico, água do mar com adição de ácido sulfúrico e finalmente, NaOH.

Para a superfície do filme nos quatro meios ensaiados foram obtidas as curvas de polarização potenciodinâmicas inseridas na Figura 5.

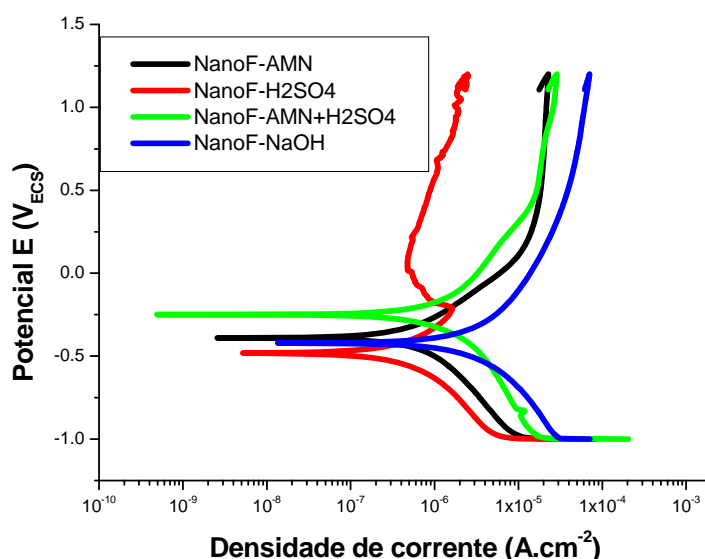


Figura 5. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas sobre a superfície do filme de titânio.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas sobre a superfície do filme de titânio estão inseridos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos sobre a superfície do filme de titânio

Filme/Meio	E _{corr} (mV)	I _{corr} (nA.cm ⁻²)	R _p (KΩ.cm ²)
NF/AMN	-390	2,56	227,50
NF/H ₂ SO ₄	-481	5,19	312,30
NF/AMN+H ₂ SO ₄	-249	0,59	146,10
NF/NaOH	-420	13,49	61,97

Observando os parâmetros eletroquímicos para o filme, verifica-se que a comparação do potencial de corrosão nos quatro meios examinados, mostra que o início da corrosão segue a ordem decrescente: H₂SO₄, NaOH, AMN e finalmente água do mar com adição de H₂SO₄. No caso da densidade de corrente, a deterioração sofrida pelo filme nesses meios segue a seguinte seqüência em ordem decrescente: água do mar com adição de ácido sulfúrico, água do mar, ácido sulfúrico e finalmente NaOH. Quanto à resistência de polarização, nota-se que a

agressividade do meio sobre o filme segue a ordem decrescente: NaOH, água do mar com adição de ácido sulfúrico, água do mar e a menor agressividade em ácido sulfúrico.

4 CONCLUSÃO

- A comparação do comportamento dos dois materiais (vidro e nonofilme) nesses meios mostra que o vidro tem maior resistência à corrosão em hidróxido de sódio e menor em água do mar, e os nanofilmes de titânio têm maior resistência à corrosão em ácido sulfúrico e menor em hidróxido de sódio; e
- os nanofilmes de titânio fornecem um revestimento com excelente resistência à corrosão, no meio ácido e salino, melhores do que o vidro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FAPESP, LAQ (EESC-USP), GMEME e CAQI (IQSC-USP) e (IFSC-USP).

REFERÊNCIAS

- 1 UHLIG, H.H., *Metals Handbook, Ninth Edition v.13. Corrosion*. ASM INTERNATIONAL- Metals Park, 1987.
- 2 PICON, C.A., *Estudos Químicos e Físicos do Ti c.p. e da liga Ti-6Al-4V, antes e após fusão odontológica*. São Carlos, 2000. 171p. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química)- Instituto de química de São Carlos- IQSC-USP, São Carlos, 2000.
- 3 GENTIL, V., *Corrosão*, Rio de Janeiro: Brasil, LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., pp. 43-70, 2007.
- 4 WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em corrosão*, São Paulo: Brasil, Edusp – Editora da Universidade de São Paulo., pp. 87-146, 2003.
- 5 WINSTON REVIE, R. *Uhlig's Corrosion Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., 2ed. 2000.
- 6 POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria*. CEBELCOR, Brussels, 1974.
- 7 SHREIR, L.L., JARMAN, R.A., BURSTEIN, G.T. *Corrosion: Metal/Environment Reactions*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2000.
- 8 PEREZ, N. *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- 9 BABOIAN, R. et al. *Corrosion Engineer's Reference Book* -.NACE Houston, Texas, 2002.
- 10 ROBERGE, P.R. *Corrosion Basics: An Introduction*. NACE International 2nd ed. Houston, Texas, USA, 2006.
- 11 L.L. Shreir, R.A. Jarman, and G.T. Burstein, Vol.1, *Corrosion: Metal- Environment Reactions*. 3^a ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, p.22-23. 1994.
- 12 GEMELLI, Enori. *CORROSÃO de materiais metálicos e sua caracterização*. Sc: Ltc, 2001.

- 13 VICENTE, F S ; BERNARDINI, M I B ; Siu Li, M. ; HERNANDES, A C . Deposição e caracterização filmes de TiO IND.2' nanoestruturados por evaporação com feixe de elétrons . In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada ENFMC, 2005, Santos. Anais/Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada ENFMC, p. 460. 2005.
- 14 Wolfe, D.; J. Singh. Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam–physical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*. 124. p. 142–153. 2000.
- 15 Movchan, B.A.. Inorganic materials and coatings produced by EBPVD. *Surface Engineering*, 22. p.35 – 46. 2006.
- 16 VICENTE, F S ; BERNARDINI, M I B ; Siu Li, M. ; HERNANDES, A C . Deposição e caracterização filmes de TiO IND.2' nanoestruturados por evaporação com feixe de elétrons . In: Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada ENFMC, 2005, Santos. Anais/Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada ENFMC, p. 460. 2005.