

CARACTERIZAÇÃO QUANTO À CORROSÃO E AO DESGASTE DE FILMES DE CARBONO OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE SUBSTRATO DE LIGA TITÂNIO¹

Otavio Gomes dos Reis²
Tobias Eduardo Schmitzhaus³
Tiago Falcade⁴
Iduvirges Lourdes Müller⁵
Célia de Fraga Malfatti⁵

Resumo

A deposição de filmes de carbono usando deposição eletroquímica tem atraído grande interesse já que o processo de deposição apresenta vantagens como a de poder ser realizada a temperatura ambiente, não necessitar de sistema de vácuo e ser uma técnica relativamente simples e de fácil transferência tecnológica. Aplicações nobres do titânio, como na indústria naval e aeroespacial levam ao desenvolvimento de revestimentos que possibilitem aumentar sua resistência a ambientes corrosivos e a solicitações mecânicas, em especial ao desgaste. O objetivo deste trabalho é desenvolver revestimentos de carbono amorfo sobre substrato de titânio e avaliar seu desempenho frente à corrosão e ao desgaste. Para tanto, filmes de carbono foram eletrodepositados sobre substrato de titânio, utilizando como fonte de carbono N,N- dimetilformamida (DMF). Os filmes foram avaliados quanto a resistência à corrosão por ensaios de polarização potenciodinâmica e quanto ao desgaste abrasivo por ensaios tribológicos do tipo ball-on-plate e perfilometria. Os resultados mostraram que os filmes de carbono possibilitam uma melhora tanto na resistência à corrosão quanto na resistência ao desgaste em comparação com o substrato sem revestimento.

Palavras-chave: Ti6Al4V; Filmes de carbono; Corrosão; Desgaste.

WEAR AND CORROSION CHARACTERIZATION OF CARBON FILMS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION ON TITANIUM ALLOY SUBSTRATE

Abstract

The carbon film deposition using electrochemical deposition have attracted great interest since the deposition process has advantages such as, it can be carried out at room temperature, does not require a vacuum system and it is relatively simple and easy for technological transfer. Some kind of application of titanium and titanium alloys requires the development of coatings to improve the corrosion and wear resistance. The objective of this work was to develop amorphous carbon films on titanium alloy (Ti6Al4V) substrate and evaluate their performance against corrosion and wear. Therefore, carbon films were electrodeposited on titanium substrate, using as electrolyte N,N-dimethylformamide (DMF). The corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization and the wear resistance was determined by the tribological tests type ball-on-plate and profilometry. The results showed that the carbon films allow an improvement in both corrosion and wear resistance compared to the uncoated titanium alloy substrate.

Key words: Ti6Al4V; Carbon Films; Corrosion; Wear

¹ *Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

² *Graduando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC LAPEC/PPGE3M/UFRGS*

³ *Mestrando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC LAPEC/PPGE3M/UFRGS*

⁴ *Doutorando – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC LAPEC/PPGE3M/UFRGS*

⁵ *Professora – Laboratório de Pesquisa em Corrosão - LAPEC LAPEC/PPGE3M/UFRGS*

1 INTRODUÇÃO

Devido ao crescente aumento na utilização de titânio e suas ligas em diferentes setores de consumo, não só no que diz respeito à aplicação como bio-materiais, onde já são largamente empregados, mas também na indústria aeroespacial e naval, em especial na fabricação de componentes que estejam sujeitos a condições de temperatura, resistência ao escoamento e resistência à corrosão.⁽¹⁻³⁾

Nestas aplicações de alta performance, em que os componentes devem manter sua integridade estrutural mesmo quando submetidos a ambientes agressivos e carregamentos cíclicos de desgaste e atrito, a proteção contra à corrosão e a avaliação do comportamento tribológico do titânio e de suas ligas torna-se um fator a ser considerado.

Revestimentos são muito utilizados tanto na proteção contra corrosão como controle da fricção e desgaste. Os processos corrosivos podem ser reduzidos ou atenuados pela formação de uma barreira efetiva entre o substrato e o meio corrosivo, imposta pelo revestimento protetor.⁽⁴⁾ O processo tribológico em superfícies com recobrimento envolve diversas variáveis, sendo quatro as principais: a relação entre a dureza do revestimento e do substrato, a espessura do revestimento, a rugosidade superficial e as partículas formadas no contato.⁽⁵⁾

Devido às suas propriedades, como excelente resistência à corrosão e ao desgaste, os filmes de carbono, em especial os do tipo Diamond-like Carbon (DLC) têm atraído muito interesse nos últimos anos. No entanto, técnicas comumente usadas em sua produção, como: *chemical vapor deposition* (CVD),⁽⁶⁾ *plasma assisted chemical deposition* (PACVD),⁽⁷⁾ *pulsed laser deposition* (PLD),⁽⁸⁾ *sputtering*,⁽⁹⁾ *physical vapor deposition* (PVD)⁽¹⁰⁾ são relativamente caras e complexas, principalmente por operarem em alta temperatura e exigirem sistemas de vácuo.

A técnica de eletrodeposição torna-se uma interessante alternativa aos métodos físicos e químicos citados, visto que deixa de estar atrelada a processos de vácuo e altas temperaturas, além de ter maior liberdade quanto aos parâmetros operacionais, como eletrólito, substrato, potencial, temperatura e tempo, além de ser um processo relativamente simples, se comparado com as técnicas convencionais. A eletrodeposição tem como última vantagem a redução dos custos, a qual está diretamente relacionada com todas as características anteriores.

Inicialmente as pesquisas de Namba⁽¹¹⁾ e Wang et al.⁽¹²⁾ utilizaram líquidos orgânicos como fontes de carbono na eletrodeposição e filmes de carbono, em especial os do tipo DLC, primeiramente soluções alcoólicas e mais recentemente outros líquidos orgânicos, como acetonitrila (ACN) ou N,N-dimetilformamida (DMF).

O objetivo deste trabalho é estudar a eletrodeposição de filmes de carbono utilizando como fonte de carbono N,N-dimetilformamida (DMF), diretamente sobre substrato de Ti6Al4V, visando melhorar as características do substrato em relação à resistência à corrosão e ao desgaste.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Uma barra de Ti6Al4V, F136, foi cortada em amostras cilíndricas, com 9,6 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura, as mesmas passaram por um processo de preparação que consistiu em lixá-las com lixas de SiC de grana 600 até grana 2.500, utilizando detergente neutro como lubrificante. As amostras lixadas passaram por uma etapa de polimento, que consistiu em um polimento mecânico manual, empregando-se pasta de diamante 1 µm, sua lubrificação foi realizada com álcool

etílico. Depois de polidas as amostras foram lavadas com água deionizada, álcool etílico e armazenadas envoltas em algodão em dessecador para os ensaios posteriores.

Na eletrodeposição foi utilizada uma fonte de alta tensão, com capacidade de 2 kV/1 A. A temperatura do sistema foi mantida em 20°C através de um banho termostático com circulação externa de água. A célula de deposição é formada pelo substrato de Ti6Al4V (cátodo), afixado em um suporte de polipropileno, distante 7 mm de uma barra de grafita (ânodo). Tendo como eletrólito a fonte de carbono, neste caso DMF. Todos os ensaios foram executados com a aplicação de um potencial catódico de 1200 V entre o cátodo e o ânodo. O tempo de deposição foi de 24 horas. Após a deposição, as amostras foram limpas com água deionizada e armazenadas envoltas em algodão em dessecador para posterior caracterização.

A morfologia superficial do substrato polido mecanicamente e dos filmes de carbono eletrodepositados foi avaliada por microscopia de força atômica (AFM- Shimadzu SPM-9500J3, modo contato). Para a caracterização eletroquímica dos sistemas estudados foram realizadas polarizações potenciodinâmicas (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 a 400 mV acima de OCP, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Os ensaios tribológicos de desgaste foram realizados com um tribômetro, controlado computacionalmente, com a configuração do tipo *ball-on-plate* (CETR). O desgaste foi realizado com movimento linear recíproco por uma esfera de alumina com diâmetro de 7,75 mm. Como configuração de carga foi utilizada força constante de 2 N, frequência de 1 Hz e comprimento da trilha de 1,5 mm. A análise das trilhas de desgaste foi feita através de perfilometria (CETR-PRO5003D) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol 6060, 20 kV).

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as imagens em AFM do substrato polido mecanicamente, através destas imagens é possível avaliar a morfologia da superfície do substrato.

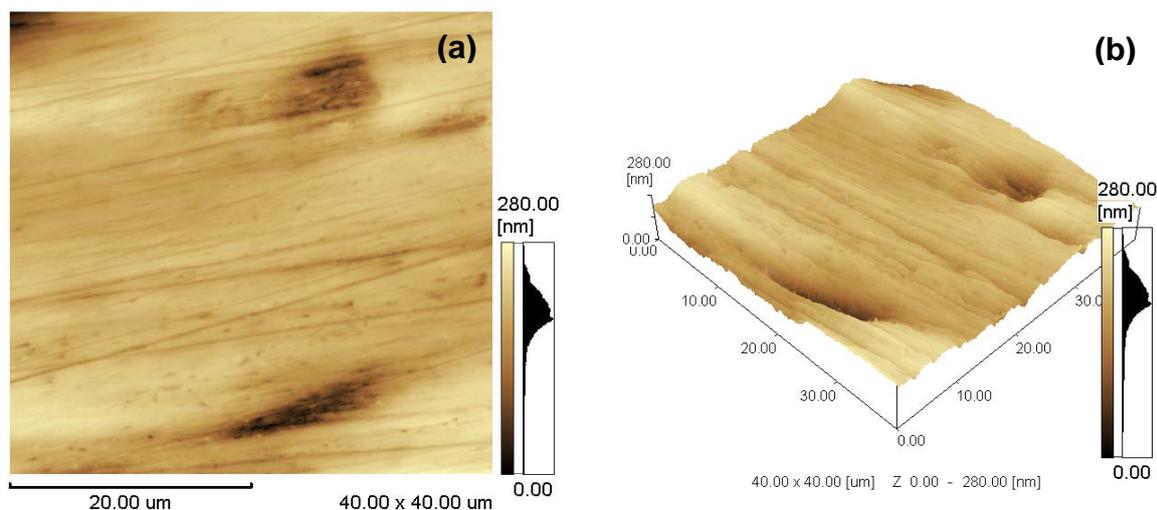


Figura 1. Imagens em AFM da morfologia superficial do substrato de Ti6Al4V polido mecanicamente: (a) 2D; (b) 3D.

A Figura 2 apresenta as imagens em AFM do filme de carbono eletrodepositado sobre o substrato de Ti6Al4V, através destas imagens é possível verificar as modificações superficiais geradas pela deposição do filme no substrato polido.

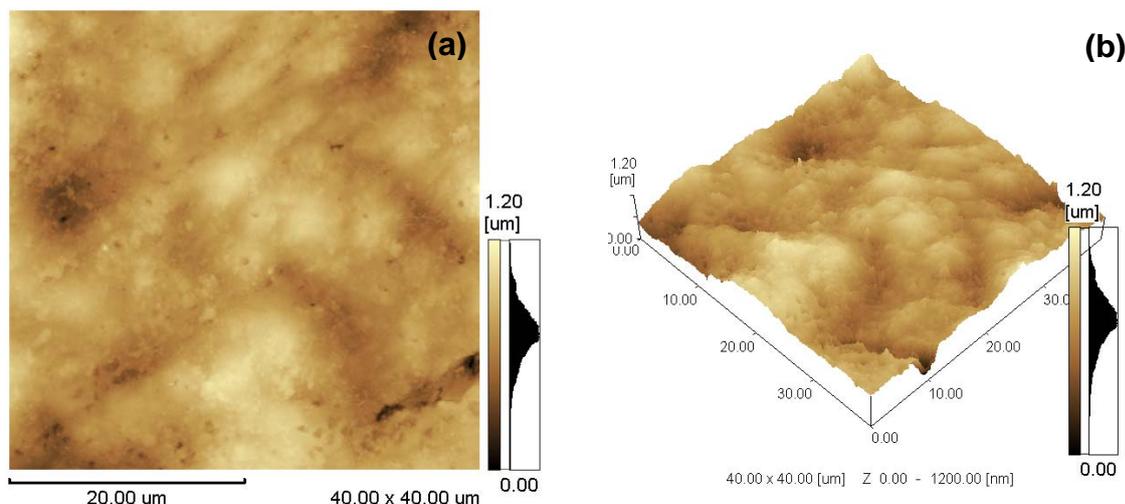


Figura 2. Imagens em AFM da morfologia superficial do filme de carbono eletrodepositado a partir de DMF: (a) 2D; (b) 3D.

A Tabela 1 mostra os valores de rugosidade média (R_a), rugosidade média quadrática (R_{ms}) e rugosidade máxima (R_y) tanto do substrato polido quanto do filme eletrodepositado, permitindo comparar as características morfológicas dos dois sistemas.

Tabela 1. Valores de rugosidade obtidas por AFM

	Ti6Al4V	Ti6Al4V/DMF
R_a [nm]	22	107
R_{ms} [nm]	33	139
R_y [nm]	280	1200

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas do substrato e do filme, que juntamente com a Tabela 2 que mostra as características eletroquímicas dos dois sistemas, possibilitam avaliar o comportamento dos revestimentos frente a resistência à corrosão.

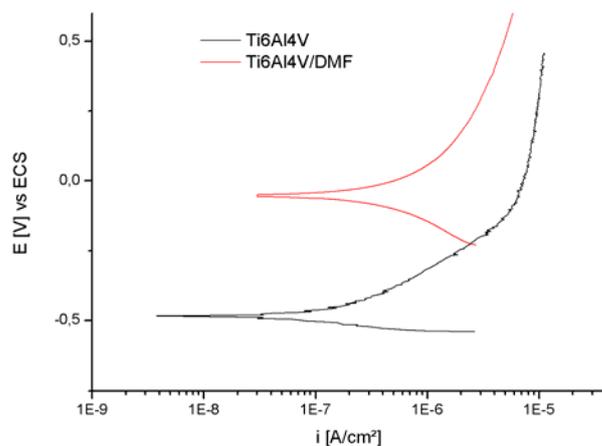


Figura 3. Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para a liga Ti6Al4V com e sem o filme de carbono eletrodepositado a partir de DMF. (Solução NaCl 5%,

Tabela 2. Dados obtidos para os sistemas estudados a partir da extrapolação por retas de Tafel das curvas de polarização

	Ti6Al4V	Ti6Al4V/DMF
R _p [Ωcm ⁻²]	7,02 10 ⁷	3,58 10 ⁷
i _{corr} [Acm ⁻²]	3,00 10 ⁻⁷	5,87 10 ⁻⁷
E _{corr} [mV]	-484	-52,0

A Figura 4 mostra a variação do coeficiente de atrito em relação ao número de ciclos de desgaste, permitindo comparar o comportamento do filme e do substrato.

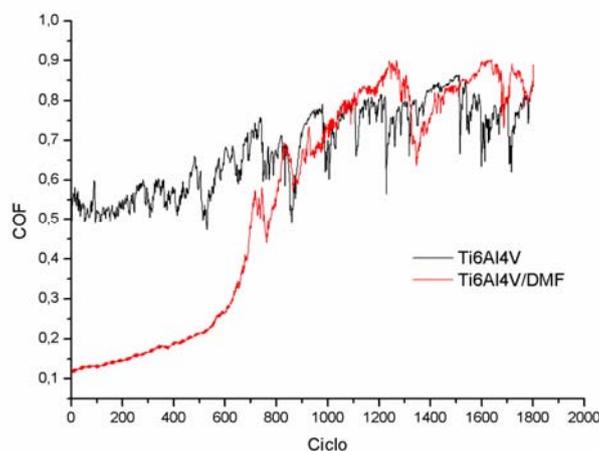


Figura 4. Variação do coeficiente de atrito em relação ao número de ciclos de desgaste comparativo entre substrato e filme eletrodepositado a partir de DMF.

A partir da Figura 5 é possível observar o perfil das trilhas de desgaste dos dois sistemas, evidenciando as diferenças entre o perfil da trilha proveniente do desgaste do substrato e do substrato revestido.

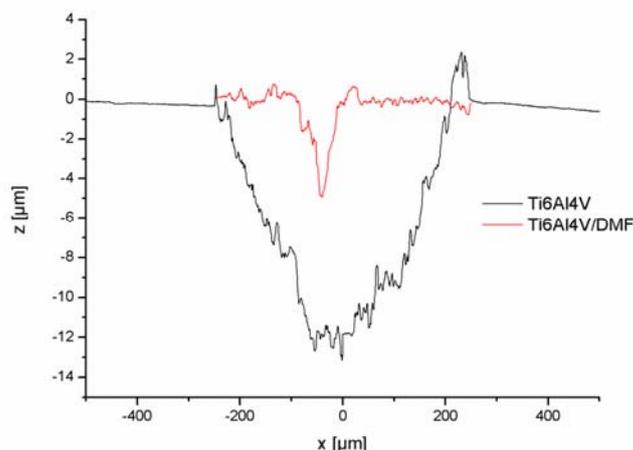


Figura 5. Perfilometrias das trilhas de desgaste obtidas para a liga Ti6Al4V com e sem o filme de carbono eletrodepositado a partir de DMF

A Figura 6 mostra as imagens em MEV das trilhas de desgaste, onde é possível observar as diferenças morfológicas quando o desgaste ocorre sobre o substrato e quando o desgaste se desenvolve sobre o substrato revestido.

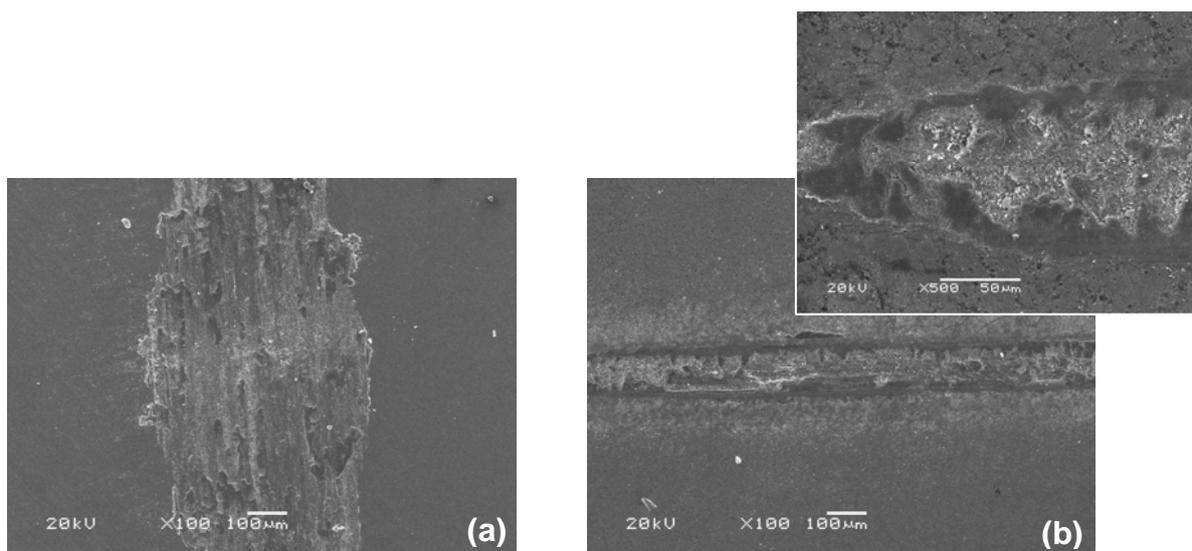


Figura 6. Imagem em MEV da trilha de desgaste: (a) substrato; (b) filme obtido a partir de DMF.

4 DISCUSSÃO

A avaliação, através de AFM, da superfície do substrato polido mecanicamente (Figura 1) mostra que o processo de polimento mecânico possibilita a obtenção de uma morfologia bastante regular, com rugosidade média (R_a) de 22 nm, rugosidade média quadrática (R_{ms}) de 33 nm e rugosidade máxima (R_y) de 280 nm, como pode ser observado na Tabela 1.

A Figura 2 mostra uma imagem em AFM do filme eletrodepositado a partir de DMF. Os filmes depositados a partir deste líquido orgânico apresentaram morfologia homogênea, livre de defeitos e descontinuidades. Percebe-se que as rugosidades destes filmes foram significativamente maiores que aquelas obtidas pelo substrato sem revestimento, atingindo valores de R_a de 107 nm, R_{ms} de 139 nm e R_y de

1,2 μm . Este comportamento mostra que os filmes eletrodepositados a partir de DMF não apresentam efeito nivelador do substrato, ao contrário, aumentam a rugosidade superficial.

A partir dos ensaios eletroquímicos (Figura 3 e Tabela 2) é possível observar que o filme eletrodepositado a partir de DMF apresenta certa melhora quanto a resistência à corrosão quando comparado ao substrato não revestido. Observou-se o deslocamento do potencial de corrosão no sentido de potenciais mais positivos, comparativamente ao substrato, o que sugere a formação de um filme barreira na superfície do substrato.

No entanto os valores de densidade de corrente de corrosão e resistência de polarização não apresentaram variações significativas em relação ao substrato sem revestimento, este comportamento não é o esperado para um filme barreira efetivo. Entretanto, este efeito pode estar associado à característica condutora eletrônica do filme, que aliada ao aumento da área superficial, proveniente da elevada rugosidade, pode acarretar um aumento dos valores de densidade de corrente reais.

Observou-se que para o coeficiente de atrito do substrato existe a ocorrência de um período inicial, onde superfícies polidas iniciam o contato deslizante sem a presença de particulados, seguido de um período com valores oscilando ao redor de um valor médio. Esta oscilação é devida à formação e injeção de uma grande quantidade de particulados (terceiro corpo) na região de contato entre os corpos.

A remoção dos particulados durante o experimento promove uma queda no coeficiente de atrito que retorna à medida que novas partículas são formadas e injetadas no contato, como evidenciado na Figura 4 este mecanismo já foi estudado por Jost.⁽⁵⁾

No sistema eletrodepositado a partir de DMF pode-se observar uma significativa melhora quanto a resistência ao desgaste. Um menor coeficiente de atrito será proporcional a uma menor força de atrito, ou uma menor força terá que ser suplantada para o movimento de deslizamento, o que corresponderá a um menor desgaste tanto da amostra como da contraparte de desgaste.⁽⁵⁾

Desta maneira evidencia-se na Figura 4 que o coeficiente de atrito do sistema substrato revestido com filme obtido a partir de DMF apresentou valores iniciais de coeficiente de atrito sensivelmente menores que os do substrato sem revestimento, variando em torno de 0,15. Este comportamento se mantém até aproximadamente 600 ciclos de desgaste, quando se dá início o rompimento do filme e os valores de coeficiente de atrito aumentam pra valores semelhantes aos do substrato.

A Figura 5 apresenta os perfis das trilhas de desgaste, onde é clara a melhora no aspecto da trilha. É possível perceber que a trilha desgastada na amostra que contém o filme é consideravelmente menor, tanto em sua profundidade (que fica por volta de 5 μm) quanto em sua largura (que não passa de 200 μm).

As imagens em MEV das trilhas de desgaste (Figura 6) concordam com os resultados de perfilometria, onde pode ser observado que mesmo após o rompimento do filme, a porção restante do mesmo absorve a carga imposta pela contra parte, o que resulta em uma trilha com largura e profundidade menores.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que é possível obter filmes de carbono através da técnica de eletrodeposição a partir de soluções orgânicas, neste caso DMF, apresentando morfologia regular e livre de defeitos.

Contudo, os filmes obtidos apresentaram uma rugosidade superficial elevada.

Não foi observada uma diminuição importante dos valores de densidade de corrente, no entanto, o substrato revestido com o filme de carbono apresentou o deslocamento de potencial no sentido de potenciais mais positivos, indicando que estes revestimentos auxiliam de certo modo na resistência à corrosão do substrato. Quanto a resistência ao desgaste, os filmes apresentaram um comportamento muito superior ao substrato sem revestimento, apresentando não só um coeficiente de atrito menor por um longo período de ciclos de desgaste, como também trilhas de desgaste menos pronunciadas, mesmo após o rompimento do filme.

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

- 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*. 1^a Ed. Springer, Estados Unidos, 2004.
- 5 JOST, H. P., 1990, *Tribology-origin and future Wear Mechanisms*, *Modern Tribology Handbook*, Ed. CRC Press LLC Vol.2, Wear, 2001.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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
- 9 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
- 10 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.
- 11 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, 1992.
- 12 WANG, H. et al. Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution. *Applied Physics Letters*. v. 69, n. 8, p. 1074, 1996.