

ELETRODEPOSIÇÃO DE FILMES DE CARBONO SOBRE SUBSTRATO DE ALUMÍNIO¹

Sara Matte Manhobosco²
Tiago Falcade³
André Jarenkow⁴
Taíse Matte Manhobosco⁵
Iduvirges Lourdes Müller⁶

Resumo

O trabalho tem por objetivo obter filmes de carbono sobre substrato de alumínio, buscando em especial filmes tipo diamond-like carbon (DLC), através da eletrodeposição a partir de líquidos orgânicos. Os filmes foram depositados a partir de acetonitrila e N,N,dimetil-formamida (DMF) a um potencial aplicado de 1200 V, durante 24 horas. As deposições foram realizadas a temperatura ambiente. Os filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). A resistência à corrosão foi verificada através de polarização potenciodinâmica em solução NaCl 3%. Os resultados mostram a formação de filmes de carbono a partir de acetonitrila, com considerável ganho na resistência à corrosão, sugerindo filmes resistentes, contínuos e homogêneos.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Alumínio; Filmes de carbono; Líquidos orgânicos.

ELECTRODEPOSITION OF CARBON FILMS OVER ALUMINIUM SUBSTRATE

Abstract

The purpose of the present work is to obtain carbon films, mainly diamond-like carbon (DLC), by liquid-phase electrodeposition onto aluminum substrates. The films were deposited from acetonitrile and N,N-dimethylformamide (DMF) organic liquids at an applied voltage of 1200 V during 24 hours. The depositions were realized at room temperature. The films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The corrosion performance of the coatings was investigated by potentiodynamic polarization tests in NaCl 3% solution. Films obtained from acetonitrile showed a better corrosion resistance suggesting that the films are resistant, continuous and homogeneous.

Key words: Electrodeposition; Aluminum; Carbon films; Organic liquids.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Graduanda. ELETROCORR/DEMET/UFRGS*

³ *Mestrando. DEMET/PPGEM/UFRGS*

⁴ *Graduando. LAPEC/DEMET/UFRGS*

⁵ *Doutoranda. LAPEC/PPGEM/UFRGS*

⁶ *Professora. LAPEC/DEMET/PPGEM/UFRGS*

1 INTRODUÇÃO

Em 1971, Aisenberg e Chabot,⁽¹⁾ 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),⁽²⁾ plasma assisted chemical vapor deposition (PACVD),⁽³⁾ pulsed laser deposition (PLD),⁽⁴⁾ sputtering,⁽⁵⁾ physical vapor deposition (PVD),⁽⁶⁾ além, é claro, do IBD, já citado, 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. Devido às suas propriedades, como excelente resistência à corrosão, estes filmes vêm atraindo muito interesse nos últimos anos, no entanto as técnicas comumente usadas em sua produção são relativamente complexas e onerosas, o que motiva o desenvolvimento de técnicas mais simples e baratas para a obtenção destes filmes.

A eletrodeposição torna-se, portanto, um processo bastante propício na obtenção de filmes DLC, já que podem ser aplicados aos mais diferentes substratos condutores e semicondutores sem a utilização de sistemas de vácuo e aplicação de altas temperaturas. Namba,⁽⁷⁾ 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 os primeiros resultados da obtenção de DLC via eletrodeposição. Seu trabalho propunha a utilização de etanol como eletrólito e fonte de carbono. Mais tarde, em 1995, Suzuki et al.⁽⁸⁾ utilizaram uma solução de água e etilenoglicol como solução eletrolítica e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafítico desordenado. Um ano mais tarde, Wang et al.⁽⁹⁾ apresentaram pela primeira vez, resultados de filmes DLC produzidos a partir de metanol, todos eles utilizaram silício como substrato.

As pesquisas tentam melhorar parâmetros operacionais visando a obtenção de filmes com melhores propriedades. Um ponto crítico nesse desenvolvimento é o líquido orgânico utilizado, bons resultados estão sendo obtidos com o uso de acetonitrila e N-N dimetilformamida,^(10,11) que são os líquidos utilizados neste trabalho.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras foram cortadas de uma chapa de alumínio comercialmente puro, com dimensões de 9,60 mm de diâmetro e 0,60 mm de altura. Posteriormente elas são lixadas em lixas de SiC de grana 400 até grana 1000, depois são conectadas a fios de cobre e a união é isolada. Quando secas as amostras são eletropolidas em solução de 90 ml 2-etoxietanol e 10 ml ácido perclórico a potencial de 30 V, temperatura de 0°C durante 20 minutos e lavadas.

No alumínio, quase instantaneamente se forma uma camada de alumina pela reação espontânea do alumínio com o oxigênio livre do ar. Para os ensaios de eletrodeposição foram utilizadas amostras de alumínio com este acabamento e com camadas de alumina mais espessas, as quais foram obtidas por anodização em ácido sulfúrico 10%, aplicando-se um potencial de 10V, durante 30 minutos.

Na eletrodeposição foi utilizada uma fonte de alta tensão, com capacidade de 10.000 V, com sistema integrado de visualização de tensão e corrente, um banho termostático com circulação externa de água e a célula de deposição, que contém o cátodo, o ânodo e o eletrólito. O cátodo consiste da amostra sobre a qual se quer depositar o filme, que está montada em um suporte de teflon, o ânodo é uma placa

de grafite distante 7 mm do cátodo e o eletrólito é a fonte de carbono, no caso, acetonitrila ou N,N-dimetilformamida.

A temperatura da deposição é mantida constante em 25°C, através de circulação externa de água. Todos os ensaios foram executados com a aplicação de potenciais catódicos de 1.200 V, entre os eletrodos, aos quais estão associadas densidades de corrente que variam com o tempo de deposição. Depois de um ajuste de parâmetros, optou-se por um tempo de deposição de 24 horas, tempo necessário para a produção de filmes interessantes. Após a deposição, as amostras foram limpas com água bidestilada, numeradas e armazenadas para posterior caracterização.

Técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM) foram utilizadas na caracterização morfológica dos substratos e dos filmes, visando principalmente a verificação da homogeneidade do filme, da localização de porosidades e defeitos, bem como ter uma idéia da rugosidade e da espessura dos filmes.

Ensaio de polarização potenciodinâmicos foram feitos com o intuito de obter curvas de polarização dos materiais antes e depois da eletrodeposição dos filmes e, através delas, avaliar se houve melhora quanto à corrosão. Os ensaios foram executados com um potenciostato EG&G PAR 273A, com aquisição digital de dados. Como eletrodo de trabalho temos a amostra a ser testada, como eletrodo de referência, um eletrodo de calomelano saturado e como contra-eletrodo uma placa de grafite.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Morfologia dos Substratos

A análise da morfologia do substrato através de imagens de MEV e AFM permite identificar possíveis defeitos e/ou descontinuidades que possam influenciar diretamente no processo de deposição dos filmes, bem como avaliar a rugosidade do substrato.

Esta análise é muito importante, visto que se deseja obter filmes bastante contínuos e homogêneos que possibilitem resistência à corrosão satisfatória. Sendo os filmes depositados muito finos, uma formação contínua e homogênea é dificultada sobre substratos que tenham uma diferença muito grande entre picos e vales, alta rugosidade. Também há a influência de outros defeitos do substrato, como inclusões e porosidades.

3.1.1 Alumínio

Como pode ser visto na Figura 1, o alumínio apresenta superfície irregular, com presença de marcas provenientes dos processos de preparação e pequenas regiões onde parece haver 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, a qual foi realizada com auxílio de um agitador magnético com o movimentador colocado dentro da solução.

Nota-se ainda que a distribuição das alturas varia em torno 0,30 µm a 1,00 µm, como pode ser melhor visualizado na Figura 2. Nesta, é possível ver melhor as inclusões que se distribuem na amostra.

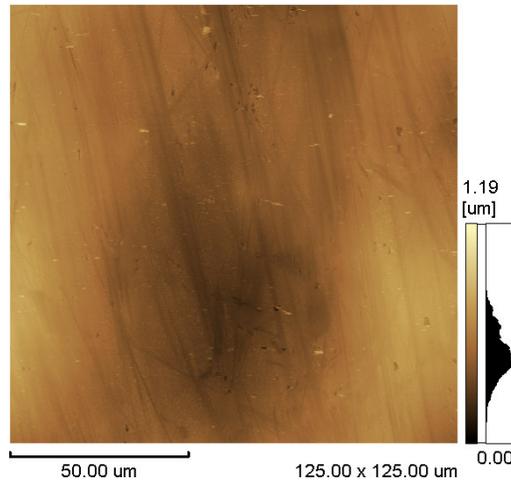


Figura 1. Imagem em AFM de uma amostra de Al comercial eletropolido, tamanho 125 x 125 μm, altura 0,00 – 1,19 μm.

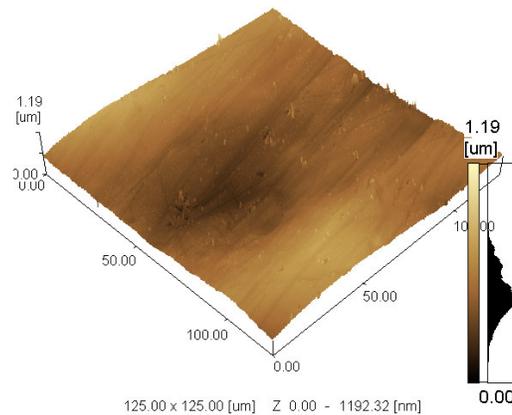


Figura 2. Imagem tridimensional em AFM da superfície do substrato de Al eletropolido, tamanho 125 x 125 μm, altura 0,00 – 1,19 μm.

3.1.2 Alumínio anodizado

O substrato de alumínio anodizado apresenta estrutura porosa, com distribuição pouco homogênea dos poros, como pode ser visto na Figura 3.

Os poros tendem, de certa forma, a se alinharem em certas direções, provavelmente essas direções são determinadas por marcas do eletropolimento.

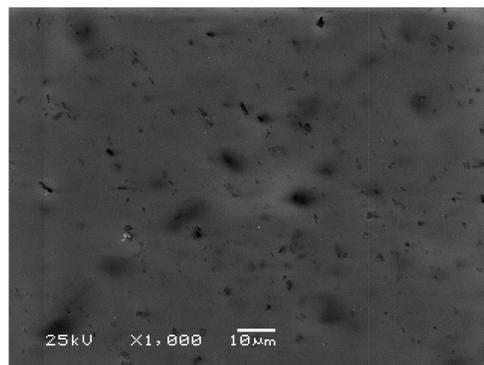


Figura 3. Imagem em MEV do substrato de Al anodizado, aumento de 1.000x.

3.2 Transientes de Corrente

Gráficos que relacionam a densidade de corrente com o tempo de eletrodeposição trazem informações do comportamento do filme durante sua deposição.

As densidades de corrente catódica de deposição dos filmes obtidos sobre alumínio, a partir de acetonitrila, crescem nos primeiros minutos do processo e depois começam a decair até um valor aproximadamente constante, como mostra a Figura 4.

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.

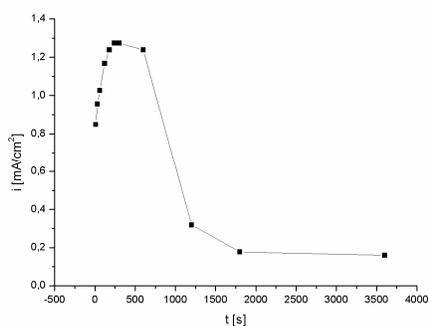


Figura 4. Transientes de corrente para eletrodeposição sobre substrato de Al.

Na Figura 5 estão mostrados os transientes de corrente para a eletrodeposição sobre substrato de alumínio anodizado. Notá-se que as densidades de corrente variam muito com o tempo, o que sugere a formação de filmes descontínuos e com presença de defeitos.

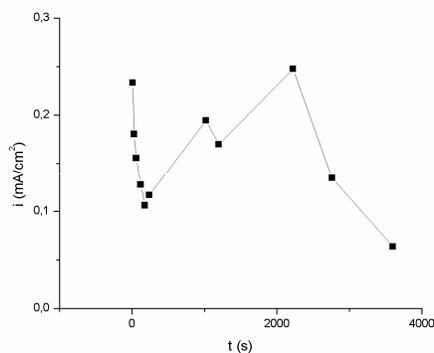


Figura 3.5 Transientes de corrente para eletrodeposição sobre substrato de Al anodizado.

3.3 Morfologia dos Filmes

3.3.1 Sobre alumínio a partir de acetonitrila

O filme sobre o substrato de alumínio apresenta regiões heterogêneas, correspondentes na Figura 6 a regiões claras e escuras; ambas representam formação de filme, pois mostram morfologia bastante diferente do substrato. As diferenças de tonalidade sugerem que o filme se forma com diferentes espessuras

ao longo do depósito. Além disso, na Figura 7 pode ser vista a grande porosidade do filme distribuída de forma relativamente homogênea. Como dito anteriormente, se esperava um filme contínuo e homogêneo. Entretanto, o filme é bastante poroso e estes poros poderiam influenciar negativamente na resistência à corrosão, o que, no entanto, 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.

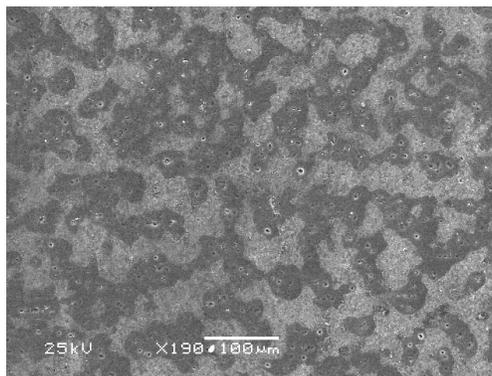


Figura 6. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al, aumento de 190x.

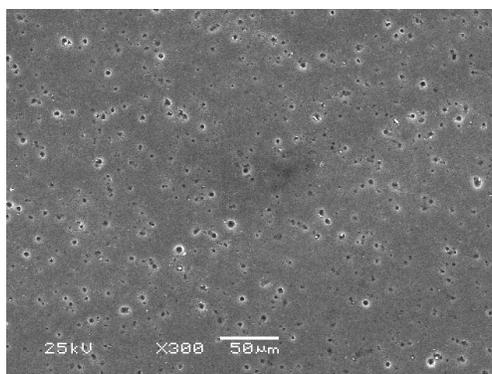


Figura 7. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al, aumento de 300x.

3.3.2 Sobre alumínio anodizado a partir de acetonitrila

O filme formado sobre alumínio anodizado é frágil e visivelmente mais espesso que sobre alumínio. Na Figura 8 pode ser visto este filme quebradiço. Sob este filme altamente frágil há formação de outra camada de filme, como pode se visto na Figura 9.

Evocando a presença de possíveis tensões residuais 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 fissiona, sem descolar do substrato.

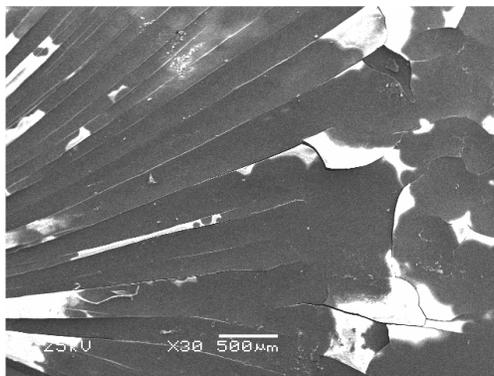


Figura 8. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al anodizado, aumento de 30x.

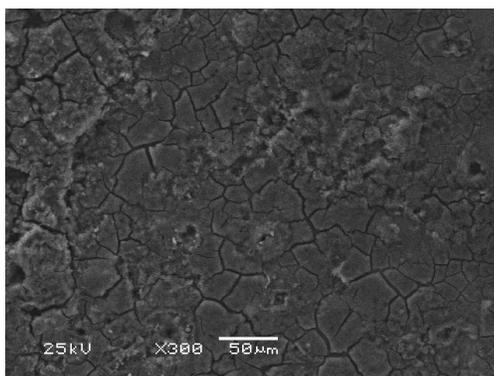


Figura 9. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al anodizado, aumento de 300x.

3.3.3 Sobre alumínio a partir de N-N Dimetilformamida

Os filmes obtidos sobre substrato de alumínio a partir de DMF são bastante quebradiços e descolam do substrato, como pode ser visto na Figura 10.

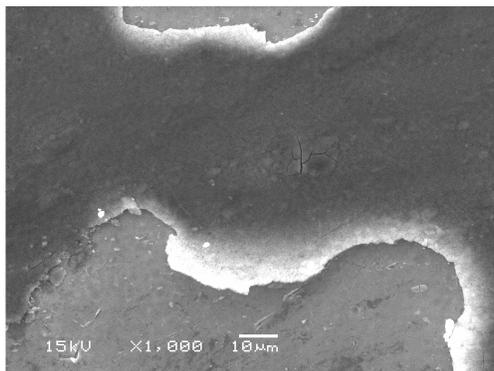


Figura 10. Imagem em MEV do filme depositado sobre substrato de Al a partir de DMF, aumento de 1000x.

3.3.4 Resistência à corrosão

Na Figura 11, nota-se que o alumínio recoberto pelo filme formado a partir de acetonitrila apresenta uma melhora na resistência à corrosão, a densidade de corrente anódica chega a ser três ordens de grandeza menores. Esse comportamento sugere que as porosidades observadas no filme não são tão danosas quanto se poderia imaginar inicialmente. Observa-se que no Al nu ocorrem pites, como é de se esperar em meio salino, com aumento substancial de corrente. No caso do alumínio recoberto por filme depositado a partir de DMF não ocorre mudança substancial na resistência à corrosão.

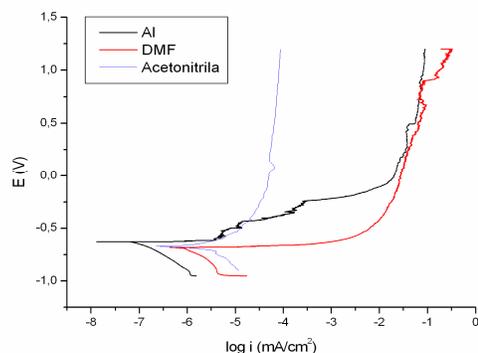


Figura 11. Curvas de polarização comparativas entre Al e filme depositado sobre Al, a partir de acetonitrila e DMF. Solução NaCl 3%, E vs SCE.

A Figura 12 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.

O filme depositado sobre o substrato de alumínio anodizado possui grande quantidade de defeitos, o que poderia facilitar a corrosão por fresta, o que de fato ocorre. Ao contrário do substrato nu, que não pica, o substrato recoberto pelo filme tem potencial de pite por volta de 0 mV, além de apresentar densidades de corrente anódicas bem maiores que as do substrato nu.

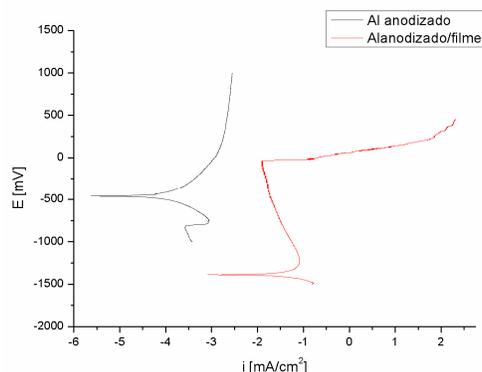


Figura 12. Curvas de polarização comparativas entre Al anodizado e filme depositado sobre Al anodizado. Solução NaCl 3%, E vs SCE.

4 CONCLUSÕES

Pode-se obter filmes carbonáceos sobre alumínio por eletrodeposição em soluções orgânicas. Os filmes crescem relativamente bem sobre finas camadas de óxidos, produzindo filmes bastante finos. Enquanto que sobre camadas maiores de óxidos ele é mais espesso e frágil.

No caso do substrato de alumínio e utilizando acetonitrila como fonte de carbono, os defeitos do filme não prejudicaram sua resistência à corrosão. No caso em que se usou N-N dimetilformamida, o filme formado possui grande quantidade de defeitos e não houve melhora na resistência à corrosão.

Para o substrato de alumínio anodizado, os defeitos acabaram induzindo corrosão por fresta, piorando sensivelmente a corrosão do substrato.

Os processo de deposição é reprodutivo, visto que tanto as características morfológicas dos filmes, quanto a resistência à corrosão apresentam um comportamento típico.

REFERÊNCIAS

- 1 Aisenberg, S.; Chabot, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamond Like Carbon. *Journal of Applied Physics*, v. 42, p. 2953, 1971.
- 2 Hollman, P. et al. Tribological evaluation of thermally activated CVD diamond-like carbon (DLC) coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 25, p. 230-235.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 Westergard, R.; Svahn, F.; Wiklund, U. Novel load-carrying layers to support lowfriction PVD coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 176, p.14–22, 2003.
- 7 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.
- 8 Suzuki, I. et al. Deposition of Carbon-Films by Electrolysis of a Water-Ethylene Glycol Solution. *Journal of Materials Science*. v. 30, p. 2067-2069, 1995.
- 9 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.
- 10 Cao, C.; Zhu, H.; Wang, H. Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids. *Thin Solid Films*. v. 368, p. 203-207, 2000.
- 11 W. He et al. Electrodeposition mechanism of hydrogen-free diamond-like carbon films from organic electrolytes. *Carbon*. v. 43, p. 2000–2006, 2005.