



# ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE ALUMÍNIO REVESTIDO COM FILMES DE CARBONO OBTIDOS POR ELETRODEPOSIÇÃO<sup>1</sup>

Tobias Eduardo Schmitzhaus<sup>2</sup>

Tiago Falcade<sup>3</sup>

André Jarenkow<sup>2</sup>

Taíse Matte Manhobosco<sup>4</sup>

Iduvirges Lourdes Müller<sup>5</sup>

## Resumo

Filmes de carbono foram eletrodepositados sobre substrato de alumínio a partir de líquido orgânico (Acetonitrila) através da aplicação de um alto potencial elétrico entre o substrato e um contra eletrodo de grafita. A morfologia das amostras foi analisada por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resistência à corrosão foi avaliada por monitoramento do potencial de circuito aberto e curva de polarização potenciodinâmica. Os filmes mostraram-se interessantes para aplicação como revestimento, visto que promoveram uma melhora na resistência à corrosão do alumínio.

**Palavras-chave:** Eletrodeposição; Alumínio; Filmes de carbono.

## STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF THE ALUMINUM COATED WITH CARBON FILMS OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION

### Abstract

Carbon films were electrodeposited on aluminum substrates in organic liquid (Acetonitrile) by applying high electric potential between the substrate and the graphite counter electrode. The morphology of samples was analyzed by atomic force microscopy (AFM) and scanning electronic microscopy (SEM). The corrosion resistance was evaluated by monitoring the open circuit potential and potentiodynamic polarization curve. The films showed to be interesting for application as coating, whereas they promote an improvement in corrosion resistance of aluminum.

**Key words:** Electrodeposition; Aluminum; Carbon films.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando. LAPEC/UFRGS

<sup>3</sup> Mestrando. LAPEC/UFRGS

<sup>4</sup> Professora. UFOP

<sup>5</sup> Professora. LAPEC/UFRGS



## 1 INTRODUÇÃO

A utilização do alumínio excede a utilização de qualquer outro metal, com a exceção do ferro, tendo uma enorme importância na economia mundial.<sup>(1)</sup> O alumínio e suas ligas são largamente utilizados em aplicações industriais que requeiram materiais resistentes, leves e facilmente moldáveis. Com a expansão da utilização do alumínio em aplicações cada vez mais nobres, como a aeronáutica e aeroespacial,<sup>(2)</sup> surge uma preocupação ainda maior em relação à baixa resistência à corrosão do alumínio. Como exemplo, podemos citar os meios contendo íons cloreto que causam um ataque localizado ao óxido de alumínio, provocando a formação de pites.<sup>(3)</sup>

Este problema pode ser minimizado pela aplicação de um revestimento protetor ou modificação superficial, como a implantação iônica.<sup>(4)</sup> Natishan e Rangel estudaram a implantação de íons de Mo ou Cr para proteção contra pites no alumínio.<sup>(4,5)</sup> Outro exemplo é o tratamento de ligas de Al com implantação de íons de Mg e misturas de Cr, Si e Zr para uma redução da corrosão por pite e corrosão sob tensão.<sup>(6)</sup>

Alternativamente à implantação iônica, é possível depositar camadas protetoras sobre o alumínio, impedindo a ação dos íons agressivos. Devido à sua excelente estabilidade química, o carbono torna-se particularmente apropriado para esta aplicação.<sup>(7)</sup> Filmes de carbono amorfo podem ser formados por diversas técnicas. Métodos como Chemical Vapor Deposition (CVD),<sup>(8)</sup> Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (PACVD),<sup>(9)</sup> Pulsed Laser Deposition (PLD),<sup>(10)</sup> Sputtering,<sup>(11)</sup> Physical Vapor Deposition (PVD),<sup>(12)</sup> 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 pode ser aplicado aos mais diferentes substratos condutores e semicondutores sem limitações de temperatura e vácuo.

Namba et. al., embasados em evidências experimentais de que a maioria dos materiais passíveis de serem depositados a partir de fase vapor também podem ser depositados a partir de fase líquida expôs os primeiros resultados da obtenção de filmes de carbono amorfo, no caso tipo *diamond-like carbon* (DLC), via eletrodeposição.<sup>(13)</sup> Seu trabalho propunha a utilização de etanol como eletrólito e fonte de carbono. Mais tarde, em 1995, Suzuki et al.<sup>(14)</sup> utilizaram uma solução de água e etilenoglicol como solução eletrolítica e obtiveram carbono vítreo ou carbono grafítico desordenado.

Com este trabalho almeja-se explorar a potencialidade da eletrodeposição na obtenção de filmes de carbono, sobre substrato de alumínio, formando revestimentos protetores que auxiliem na resistência à corrosão do substrato quando exposto à ambientes contendo íons agressivos.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de alumínio comercialmente puro, com dimensões de 15 mm de lado e 0,60 mm de espessura. Foram lixadas em lixas de SiC, de grana 220 até grana 2500, e posteriormente eletropolidas em solução de 8:1 de álcool:ácido perclórico a potencial de 10 V, temperatura de 4°C durante 7 min utos.

Para a eletrodeposição foi utilizada uma fonte de alta tensão, 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, no caso o alumínio eletropolido, que está suportada 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.

A temperatura da deposição foi 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. O tempo de deposição foi de 24 horas, tempo necessário para a produção de filmes com características satisfatórias. Após a deposição, as amostras foram limpas com acetona, metanol e água destilada.

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.

A caracterização eletroquímica das amostras foi realizada através do monitoramento do potencial de circuito aberto, tanto durante a primeira hora de imersão para todas as amostras, com e sem filme, quanto para tempos de imersão de 1 hora, 1 dia e 3 dias e curvas de polarização potenciodinâmica. Em ambas as técnicas utilizou-se eletrodo de referência de calomelano, contra eletrodo de platina e como meio corrosivo, solução NaCl 5%. Ensaios de polarização foram realizados após 1h, 1 dia e 3 dias de imersão para avaliar se houve melhora quanto a resistência à corrosão pelo revestimento do substrato com filme de carbono. Todos os ensaios foram executados com um potenciostato EG&G PAR 273A, com aquisição digital de dados.

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Morfologia do Substrato**

Como pode ser visto na Figura 1, o alumínio apresenta superfície relativamente irregular, com presença de marcas provenientes dos processos de preparação e pequenas regiões onde parece haver inclusões. Nota-se ainda que a distribuição das alturas varia em torno 0,30 µm a 1,00 µm. A Figura 2 confirma estas colocações, mostrando uma superfície aparentemente homogênea, com presença de 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.

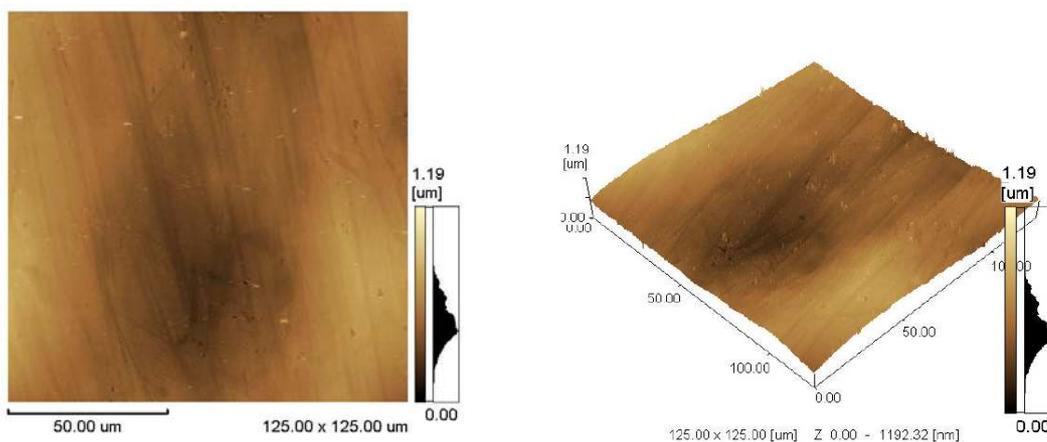


Figura 1. Imagem em AFM de uma amostra de Al comercial eletropolido.

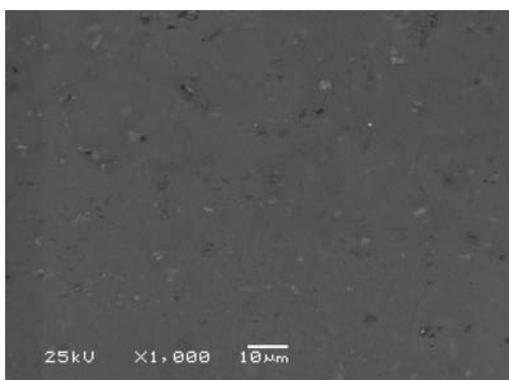


Figura 2. Imagem em MEV do substrato de Al eletropolido, aumento de 1.000x.

### 3.2 Transientes de Corrente

As densidades de corrente catódica desenvolvidas na deposição dos filmes obtidos sobre alumínio, a partir de acetonitrila, apresentam um crescimento nos primeiros minutos do processo e depois começam a decair até um valor aproximadamente constante, como mostra a Figura 3.

O aumento inicial da densidade de corrente pode representar o início da nucleação do filme. Quando ocorre a formação de uma camada de filme homogênea e suficientemente resistiva, a densidade de corrente começa a cair até um valor onde o filme para de nuclear e apenas cresce em espessura.

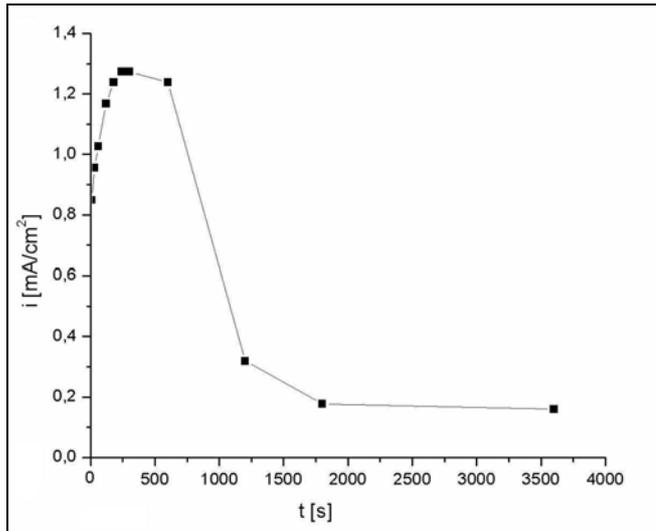


Figura 3. Transientes de corrente para eletrodeposição sobre substrato de Al.

### 3.3 Morfologia do Filme

A Figura 4 mostra o filme depositado sobre o substrato de alumínio eletropolido, pode-se observar que o filme depositado não é homogêneo, com muitas irregularidades na superfície. A distribuição de alturas fica em torno de 1 µm e fornece uma idéia da rugosidade do filme.

A Figura 5, que mostra, através de MEV, o filme depositado, onde podem ser vistos muitos defeitos, como poros e inclusões. Como os filmes apresentam uma morfologia pouco uniforme, seu efeito de barreira protetora ao eletrólito fica reduzido. Estes resultados são um indicativo da melhora pouco pronunciada na resistência a corrosão.

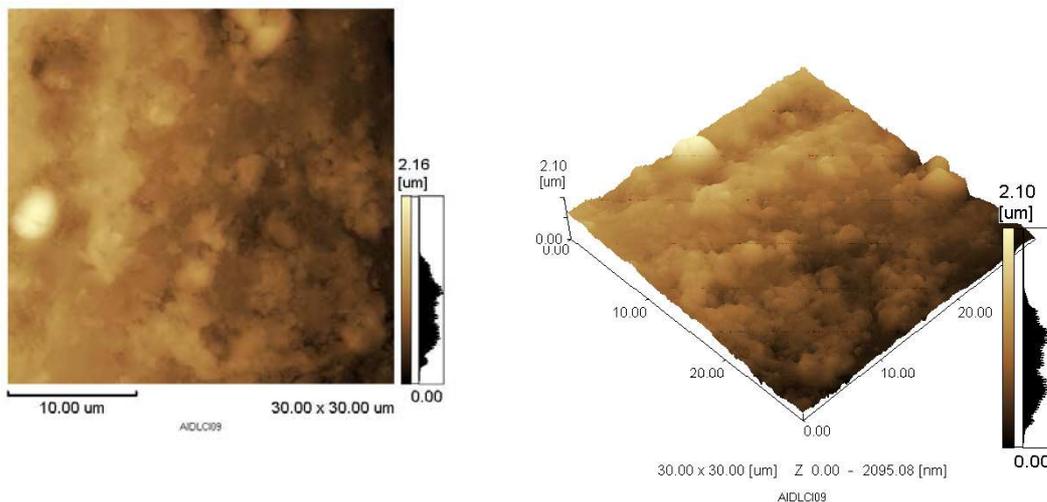
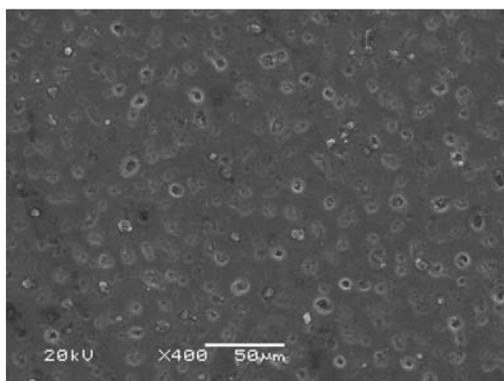


Figura 4. Imagem em AFM de uma amostra de Al com filme.

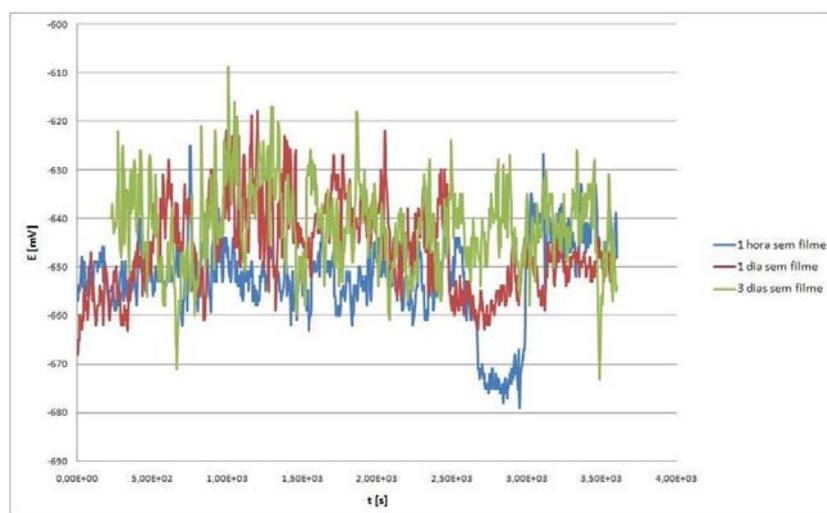


**Figura 5.** Imagem em MEV de uma amostra de Al com filme, aumento de 400x.

### 3.4 Caracterização Eletroquímica

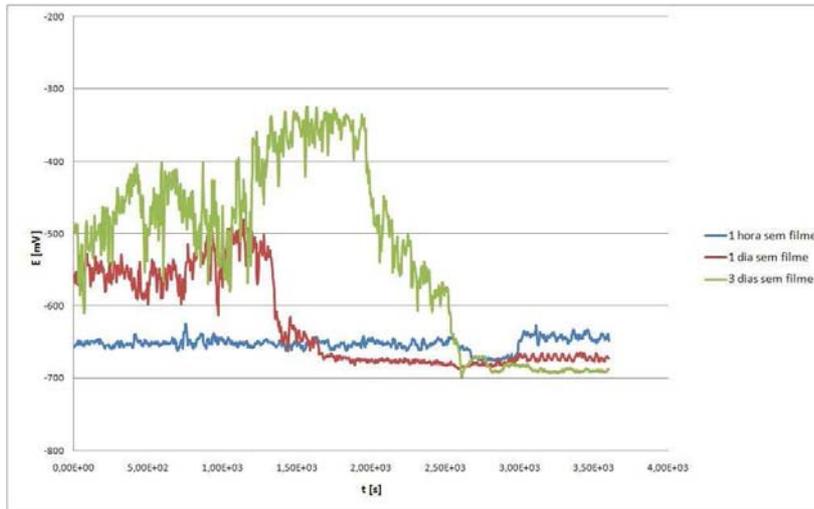
#### 3.4.1 Monitoramento de OCP

Pelo monitoramento de OCP das amostras sem filme, durante a primeira hora de imersão, observou-se valores de potencial bastante semelhantes entre as três amostras, como pode ser visto na Figura 6. Logicamente este resultado era esperado, visto que as amostras encontram-se nas mesmas condições. O valor do OCP durante este monitoramento variou entre -620 mV e -660 mV, desvios maiores desta faixa podem estar associados a imperfeições superficiais provenientes da preparação das amostras e/ou possibilidade da existência de inclusões.



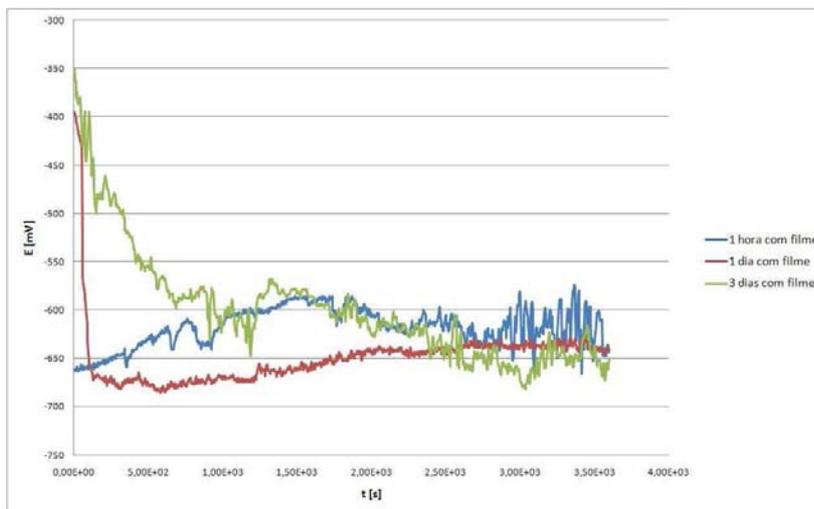
**Figura 6.** Comparativo entre o OCP das amostras sem filme, durante a primeira hora de imersão.

Após diferentes tempos de imersão, o monitoramento de OCP das amostras sem filme mostrou um comportamento bastante interessante. Para uma hora de imersão o OCP manteve-se na faixa de -650 mV. No entanto para a amostra com um dia de imersão, o OCP iniciou por volta de -550 mV caindo para a faixa de -650 mV após algum tempo, o mesmo ocorre para a amostra com três dias de imersão, que inicia com OCP próximo a -500 mV e após reduz para próximo a -650 mV. Este comportamento está mostrado Figura 7 e pode estar associado à formação de um produto de corrosão parcialmente protetor sobre a superfície do alumínio, que se forma durante imersões por tempos mais longos e acaba levando o OCP a valores mais nobres, no entanto, este produto acaba dissolvendo-se na solução, o que faz com que o alumínio mantenha o OCP final praticamente constante.



**Figura 7.** Comparativo entre o OCP das amostras sem filme, após diferentes tempos de imersão.

O monitoramento de OCP das amostras com filme de carbono durante a primeira hora de imersão, mostrado na Figura 8, apresenta valores iniciais mais positivos que as amostras sem filme, na faixa de -350 mV e -400 mV, dando um indicativo da melhora na resistência à corrosão. No entanto após algum tempo os valores de OCP caem e passam a oscilar na faixa de -550 mV a -650 mV, este fato pode estar relacionado a propagação de defeitos ou discontinuidades no filme ou penetração dos íons agressivos através de trincas existentes no filme.



**Figura 8.** Comparativo entre o OCP das amostras com filme de carbono, durante a primeira hora de imersão.

A Figura 9 apresenta os resultados da variação do OCP após diferentes tempos de imersão. O comportamento é bastante parecido com aquele obtido na primeira hora de imersão, com OCP final variando em torno de -600 mV.

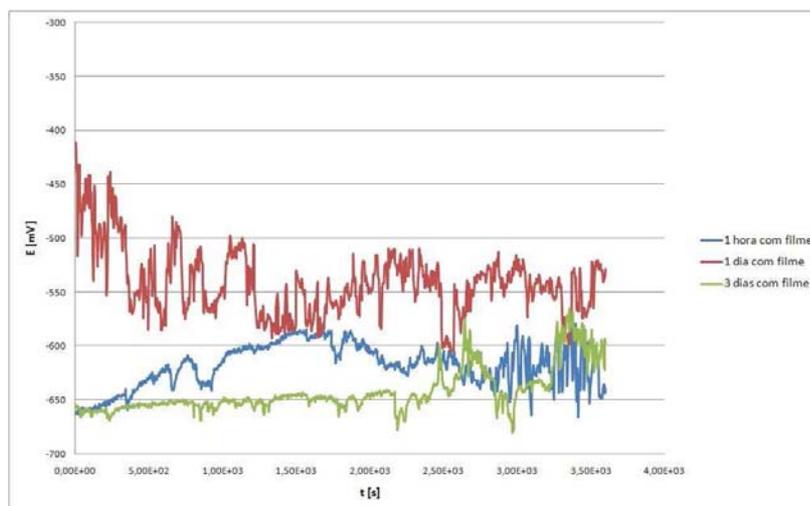


Figura 9. Comparativo entre o OCP das amostras com filme, após diferentes tempos de imersão.

### 3.4.2 Curvas de polarização

As curvas polarização das amostras com e sem filme, após uma hora de imersão podem ser vistas na Figura 10. Tanto a amostra com filme, quanto a sem filme apresentaram potencial de corrosão muito parecido, com um comportamento levemente mais nobre da amostra revestida.

A amostra de alumínio sem revestimento, após o potencial de 200 mV no sentido anódico, apresenta aumentos abruptos da densidade de corrente, seguidos de uma diminuição do valor. Este evento pode estar relacionado a formação de produtos de corrosão que ao ser formarem fornecem uma pequena proteção ao substrato e, ao serem removidos possibilitam a passagem de uma maior densidade de corrente anódica.

A curva que representa a amostra revestida com o filme apresentou valores de densidade de corrente anódica inferiores aos desenvolvidos pela amostra sem filme, o que representa uma melhora na resistência à corrosão do substrato quando revestido com os filmes de carbono.

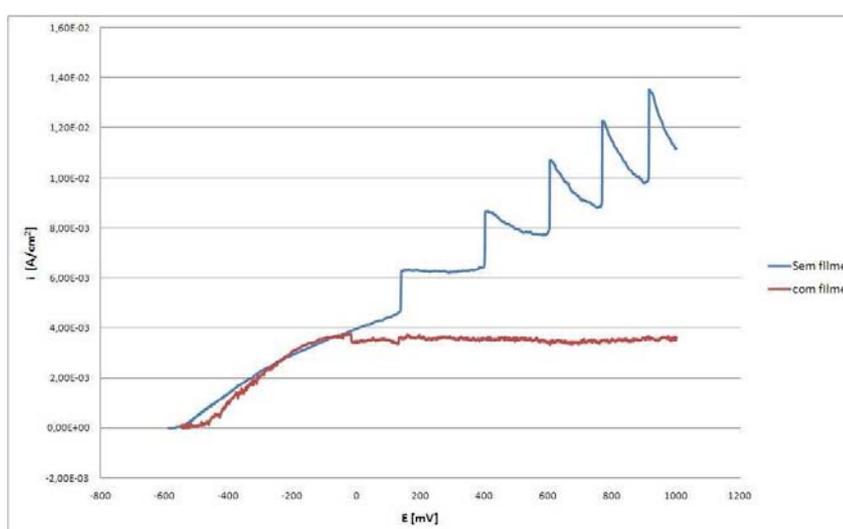
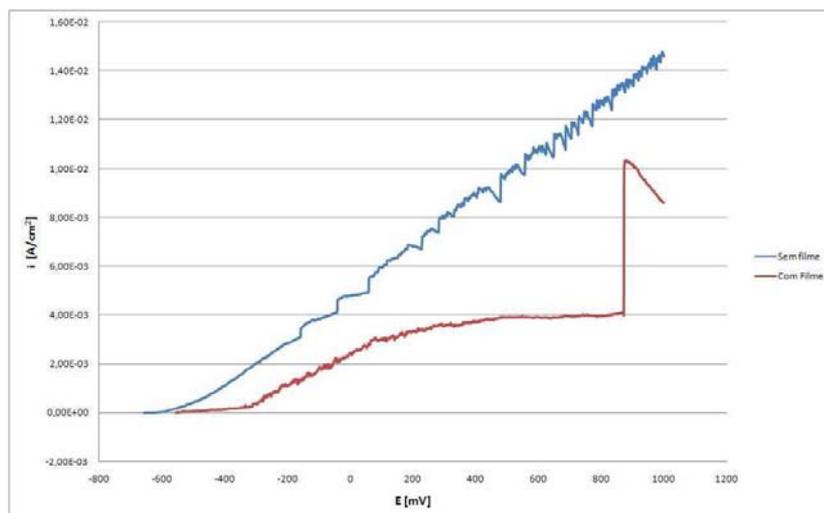


Figura 10. Curvas de polarização das amostras com e sem filme após uma hora de imersão.

A Figura 11 apresenta o comportamento da amostras após um dia de imersão, em que ocorre um comportamento um pouco mais nobre da amostra revestida, levando

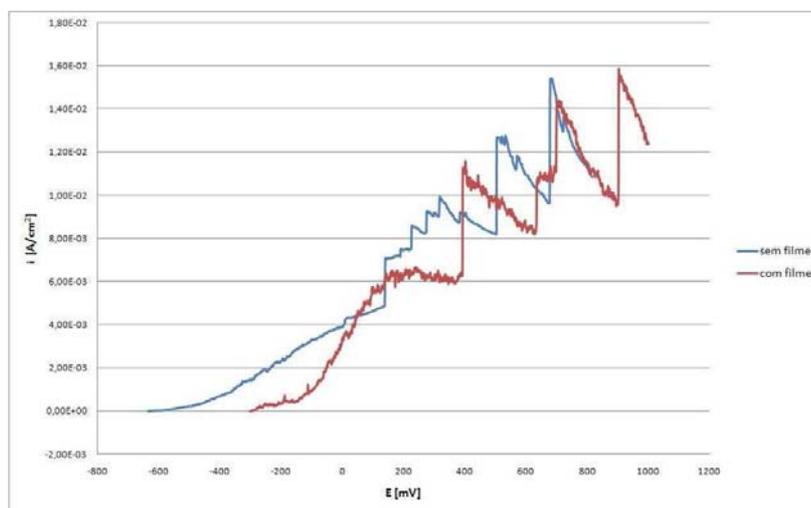


em conta o potencial de corrosão e a diferença entre as densidades de corrente anódicas, que é bastante pronunciado até por volta de 900 mV, quando a densidade de corrente da amostra revestida tem um aumento brusco, isto pode estar relacionado ao aumento das falhas e descontinuidades do filme, deixando à mostra o alumínio.



**Figura 11.** Curvas de polarização das amostras com e sem filme após um dia de imersão.

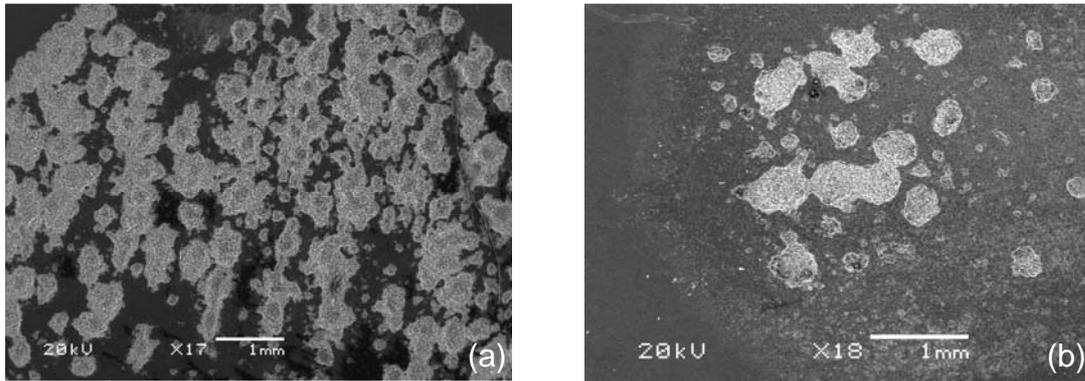
Após três dias de imersão, mesmo a amostra com filme apresentando um potencial de corrosão mais nobre que a amostra sem filme, não houve melhora significativa na resistência à corrosão, visto que não há redução das densidades de corrente anódicas (Figura 12). Este comportamento mostra que o filme torna-se instável quando submetido a tempos de imersão elevados.



**Figura 12.** Curvas de polarização das amostras com e sem filme após três dias de imersão.

### 3.4.3 Morfologia das amostras após os ensaios de polarização

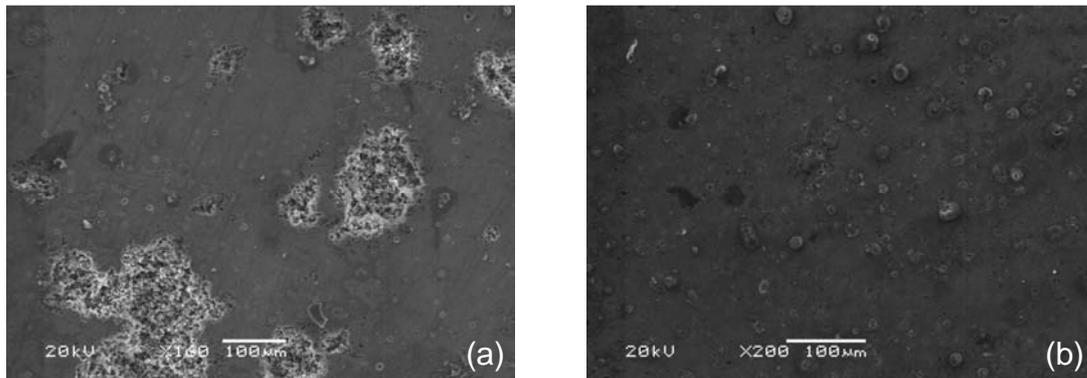
A amostra sem filme (Figura 13 (a)) apresenta corrosão por quase toda a superfície da amostra, enquanto a amostra revestida com filme de carbono (Figura 13 (b)) apresenta regiões onde há corrosão e regiões onde o filme está intacto, para a situação de uma hora de imersão e subsequente polarização.



**Figura 13.** Morfologia após uma hora de imersão seguida de polarização: (a) sem filme (b) com filme.

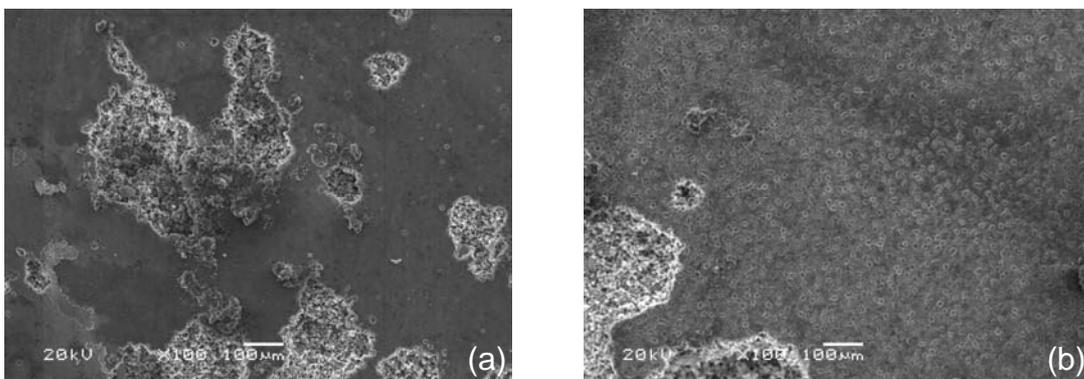
Após um dia de imersão e posterior polarização a amostra sem filme (Figura 14 (a)) apresentou efeito bastante pronunciado de corrosão com regiões onde houve corrosão mais superficial apresentando pequenos pites e regiões onde houve uma corrosão mais profunda, com áreas maiores.

Por outro lado, na amostra revestida com filme (Figura 14 (b)), houve um efeito menos pronunciado da corrosão, apresentando pites de menor tamanho.



**Figura 14.** Morfologia após um dia de imersão e polarização: (a) sem filme (b) com filme.

Após três dias de imersão e polarização as amostras apresentaram comportamento semelhante ao de um dia de imersão, no entanto com efeito mais pronunciado. A amostra sem filme (Figura 15 (a)) mostrou corrosão bastante elevada em algumas regiões e corrosão mais leve em outras enquanto a amostra com filme (Figura 15 (b)) mostrou uma corrosão leve em toda a extensão da amostra e corrosão elevada em pontos mais esparsos.



**Figura 15** Morfologia após três dias de imersão e polarização: (a) sem filme (b) com filme.

## 4 CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou a possibilidade de se obter filmes de carbono sobre substrato de alumínio, utilizando a técnica de eletrodeposição a partir de uma solução orgânica rica em carbono.

Os filmes obtidos se mostram relativamente homogêneos, o que acarretou uma melhora na resistência à corrosão em algumas situações. Aparentemente os filmes perdem estabilidade quando expostos por muito tempo a soluções contendo ânions agressivos. Contudo, as imagens da morfologia das amostras, após os ensaios de polarização, mostraram que as recobertas com filmes de carbono têm uma diminuição do efeito da corrosão.

## REFERÊNCIAS

- 1 C.D. Klaassen. Casarett & Doull's Essentials of Toxicology. McGraw-Hill, 2003.
- 2 Fundamentos e aplicações do alumínio. ABAL, 2007.
- 3 Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminum. Corrosion Science. v. 41, p. 1743, 1999.
- 4 P.M. Natishan et. al. The corrosion behavior of Mo-Al, Cr-Al and Cr-Mo-Al surface alloys produced by ion beam mixing and ion implantation. Corrosion Science. v.32, p. 721, 1991.
- 5 C.M. Rangel et. al. Chromium ion implantation for inhibition of corrosion of aluminium. Surface and Coatings Technology. v. 83, p. 194, 1996.
- 6 R. Emmerich et. al. On the influence of ion-induced surface modification on localized corrosion of aluminium. Surface and Coatings Technology. v. 74, p. 1043, 1995.
- 7 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.
- 8 P. Hollman et al. Tribological evaluation of thermally activated CVD diamond-like carbon (DLC) coatings. Surface and Coatings Technology. v. 96, p. 230, 1997.
- 9 Erdemir et. al. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties. Journal of Vacuum Science Technology A. v. 18, p. 1987, 2000.
- 10 M. Tabbal et al. Graphitic nanoclustering in pulsed laser deposited diamond-like-carbon and carbon nitride thin films. Thin Solid Films. v. 453, p. 234, 2004.
- 11 N.H. Cho 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, 1990.
- 12 R. Westergard et. al. Novel load-carrying layers to support low-friction PVD coatings. Surface and Coatings Technology. v. 176, p.14, 2003.
- 13 Y. Namba et. al. Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution. Journal of Vacuum Science and Technology A. v. 10, p. 3368, 1992.
- 14 I. Suzuki et al. Deposition of carbon films by electrolysis of a water-ethylene glycol solution. Journal of Materials Science. v. 30, p. 2067, 1995.