

PROTEÇÃO DA SUPERFÍCIE DA LIGA Ti6Al4V POR FILMES DE CARBONO AMORFO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING*

*Fernando Fernandes Pereira***

RESUMO

As superfícies metálicas expostas ao tempo estão muito suscetíveis à ação da atmosfera circundante, o contato com o oxigênio do ar vai paulatinamente provocando a deterioração dos materiais. Neste trabalho, estudou-se uma forma de proteger a liga Ti6Al4V, material de muitas utilidades em uma infinidade de campos, criando um filme fino que isola a superfície do meio circundante. Apesar de apresentarem uma ótima resistência à corrosão, a oxidação do elemento forma um produto de características indesejáveis.

Neste trabalho, foram depositados filmes de carbono amorfo sobre a liga Ti6Al4V com o objetivo de protegê-la contra a corrosão e aumentar sua durabilidade. As deposições foram realizadas através da técnica de sputtering com o auxílio de campo magnético. Um alvo de carbono de elevada pureza foi utilizado para formar espécies de carbono.

A avaliação da eficácia dessas proteções foi feita pelos métodos analíticos de voltametria cíclica e Raman. Também foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura, MEV, para comparação da superfície antes e depois do teste destrutivo de voltametria cíclica.

Palavras-chave: ligas de titânio, corrosão, filmes de carbono amorfo, Magnetron Sputtering, voltametria cíclica, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

The action of the surrounding atmosphere over a metallic surface (the contact with oxygen) gradually provoke its deterioration. We have studied how to protect the Ti6Al4V alloy, a material that has many utilities in a great number of areas; the aeronautics is one of them. This material presents an excellent resistance against corrosion, but its oxidation results in a product with undesirable characteristics.

We have created a fine amorphous carbon film that isolates the metallic surface of the surrounding atmosphere, protecting it against the corrosion and increasing its durability. The depositions were done using the technique of sputtering, with the aid of a magnetic field - Magnetron Sputtering. A carbon target of high pureness was used to form carbon species.

For evaluating the effectiveness of these protectors we employed the analytical methods of cyclical voltametry and Raman spectroscopy.

Key-words: titanium alloys, amorphous carbon films, corrosion, films, cyclic voltametry, Magnetron Sputtering, Raman spectroscopy.

* Este trabalho é uma compilação do relatório desenvolvido pelo autor para a disciplina de projeto de pesquisa do curso de mestrado do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

** Fernando Fernandes Pereira é mestrando do Curso de pós-graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A CORROSÃO

A corrosão pode ser entendida como a degradação de materiais pela ação química ou eletroquímica do meio e está quase sempre associada a esforços mecânicos. É o resultado da tendência dos metais de se converterem em sua forma mais estável¹.

A maioria deles é encontrada na natureza sob a forma de compostos estáveis como óxidos, sulfetos, silicatos e outras.

Para extrair o metal do mineral de ocorrência natural, adiciona-se uma certa quantidade de energia ao minério, possibilitando o aparecimento de forças capazes de reverter o metal em sua forma primitiva. O produto de corrosão tem propriedades diferentes do material original, pois este, quando corroído, perde suas características essenciais, como resistência mecânica, elasticidade e ductibilidade.

1.2. O TITÂNIO

O titânio é um elemento branco-prateado de número atômico 22 que pertence ao grupo dos elementos de transição da tabela periódica. A sua descoberta ocorreu em 1791 por William Gregor. Mas somente três anos mais tarde o elemento recebeu o nome de titânio, quando Klaproth, químico alemão, passou a chamá-lo assim, que, em latim, significa filho da terra. O elemento dissolve alguns outros metais: prata, alumínio, arsênio, cobre, ferro, gálio, urânio, vanádio e zinco para formar ligas, melhorando significativamente as propriedades químicas do titânio puro. A liga Ti6Al4V, por possuir propriedades como resistência mecânica, leveza e alta resistência à fadiga, torna adequado o seu uso nos setores naval e aeronáutico. As ligas usadas no setor aeronáutico devem suportar as altas temperaturas dos motores dos aviões (Muller, 1967).

Depois da segunda guerra mundial, o advento de mísseis e aviões supersônicos fez crescer a procura por materiais com boa resistência à fadiga e também a altas temperaturas. O titânio surgiu como liga 45% mais leve do que o aço, porém mais forte e resistente (Watanabe, 1998). Com a exposição ao ar, no entanto, ocorre a oxidação do titânio, dando origem a um produto de propriedades indesejáveis. Relativamente abundante, o metal é o nono elemento mais encontrado na crosta terrestre, representando, em massa, cerca de 0,4 % dela. Possui alto ponto de fusão e alta reatividade em temperaturas elevadas, dificultando sua extração (Watanabe, 1998).

¹ **ABRACO**: Associação Brasileira da Corrosão.

Endereço: www.abraco.org.br/index.html Acessado em maio de 2004.

Verificou-se experimentalmente que a liga Ti6Al4V não é atacada por ácido forte mesmo a quente. Num tubo de ensaio limpo e seco, a liga foi colocada juntamente com ácido nítrico concentrado, 18 M, e uma mistura dos ácidos clorídrico e nítrico também de concentração elevada. O sistema foi aquecido por 3 horas em chapa elétrica, mas não houve reação mesmo após o aquecimento. A liga, entretanto, sofreu escurecimento.

1.3. PLASMAS

Em 1830, Michael Faraday realizando estudos sobre descargas elétricas em gases, descobriu o que ficou conhecido como quarto estado da matéria, o plasma².

Em diversos experimentos, se verifica a passagem de corrente elétrica sob altas tensões em certos meios isolantes, que, quando submetidos à ação de um campo elétrico intenso, tornam-se condutores.

A palavra plasma significa material moldável, mas em física seu significado mais correto é gás ionizado, embora seja macroscopicamente neutro. Qualquer desbalanceamento de cargas resulta em campos elétricos que tendem a restabelecer o equilíbrio. Quando se adiciona energia de ionização à matéria no estado gasoso, ela se transforma no estado plasma. A determinação de sua composição química é tarefa bastante difícil devido à grande quantidade de radicais e outros componentes presentes. O plasma é hoje identificado como o quarto estado da matéria, representando 99,99 % da matéria visível do Universo².

As principais características dos plasmas são (Chian & Reusch, 1979):

1. Todas as espécies químicas do plasma, elétrons, íons e átomos neutros, têm distribuição de velocidades segundo o diagrama de Maxwell em certa temperatura.
2. A porção de partículas no estado excitado segue a distribuição de energia de Boltzmann.
3. Possuem alta densidade de energia, 10^7 a 10^9 J.m⁻³, que é originada a partir da ionização e dissociação de suas partículas.
4. Alta luminosidade causada pela alta população de espécies no estado excitado e a boa condução de eletricidade e calor, devido à mobilidade de seus elétrons.

² Site de Física de plasmas da UnB

Endereço: <http://alunos.fis.unb.br/~lpea/historico.htm>

Acessado em outubro de 2003.

1.4. FILMES DE CARBONO AMORFO

1.4.1. FORMAS DE CARBONO

O fenômeno da alotropia ocorre quando um elemento químico se apresenta sob mais de uma forma. As diferenças podem estar na disposição dos átomos em suas estruturas cristalinas ou no número de átomos que compõem suas moléculas. O carbono é encontrado em estado livre na natureza, principalmente sob três formas alotrópicas: duas cristalinas, o diamante e a grafita, e uma pseudo-amorfa, o carvão. A grafita é um sólido cinza, opaco e mole, que deixa marcas ao riscar qualquer superfície; pode, por isso, ser usado em lápis de escrever. Conduz bem o calor e a eletricidade; em suas muitas funções, existem aplicações em eletrodo de pilhas eletroquímicas, lubrificante e moderador em reatores nucleares (Robertson, 2002).

Já o diamante, a substância mais dura conhecida, 10 na escala de Mohs, é incolor e transparente e um mau condutor de eletricidade. Quando aquecido a 1000 °C em atmosfera inerte, converte-se lentamente em grafite; é utilizado industrialmente por sua dureza e propriedades abrasivas. A enorme diferença em aspecto e propriedades deve-se ao fato de apresentarem estruturas cristalinas completamente diferentes. Assim, um cristal de grafite consiste em um empilhamento de camadas paralelas de átomos de carbono, sendo cada camada constituída por anéis hexagonais de átomos de carbono ligados entre si e que se estendem infinitamente (Robertson, 2002).

Entre as camadas, a distância é suficientemente grande e não permite nenhuma ligação localizada. As camadas são mantidas por forças fracas de van der Waals, o que facilita o deslizamento de umas sobre outras, possibilitando seu uso como lubrificante e marcador de superfícies, lápis. A estrutura cristalina do diamante é completamente diferente. Cada átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos, aos quais está fortemente ligado, formando o conjunto uma estrutura tridimensional extremamente dura e resistente (Robertson, 2002).

1.4.2. OBTENÇÃO E CARACTERÍSTICAS DE FILMES DE CARBONO AMORFO

Os filmes de carbono foram obtidos pela primeira vez em 1971 por Aisenberg e Chabot através de um feixe de íons de carbono, C⁺, acelerados em vácuo (10⁻⁶ torr) por uma tensão negativa (bias) aplicada no substrato. Posteriormente, foram estudados, entre outros, pela General Electric. As deposições à baixa pressão se intensificaram ainda mais em 1986 com a descoberta do papel do hidrogênio atômico no processo de síntese por Deryagin e colaboradores. Posteriormente, houve uma intensificação das pesquisas na área de deposição e caracterização desses filmes devido às suas propriedades. As propriedades físicas e químicas dos materiais estão intimamente relacionadas com sua estrutura. Os filmes apresentam uma maior banda de gap, diferença de potencial entre as bandas de valência e de condução, cerca de 5,5 eV, sua densidade atômica é alta e seu coeficiente de expansão

térmica baixo. Sabe-se que o diamante possui alta inércia química, resiste ao ataque de todos os ácidos em qualquer temperatura, mas pode ser atacado por bases e óxidos³.

Em temperatura ambiente, os filmes de DLC são inertes quimicamente a qualquer solvente e não são atacados por bases (relata-se que o material foi exposto à solução básica a 85 °C por 7 horas), ácidos (mesmo uma mistura de ácidos fortes como a de ácido nítrico e ácido fluorídrico em proporção de 7:2), ou solventes orgânicos, possuindo, portanto, aplicação como revestimentos anticorrosivos. A resistividade elétrica dos filmes é alta, variando de valores de 10^2 a 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$, dependendo de suas condições de deposição⁴.

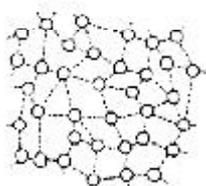


Figura 1: Estrutura de um sólido amorfo⁵

1.4.3. APLICAÇÕES DE FILMES DE CARBONO AMORFO

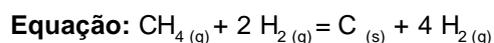
Os recobrimentos de carbono amorfo têm o potencial de melhorar o rendimento de ferramentas como brocas e peças usadas em máquinas industriais, aumentando sua durabilidade e produtividade. Possuem também a função de proteger recipientes de armazenamento de certos produtos químicos. Apresentam ainda aplicações em memórias de computadores, cabeças de vídeo cassetes, lâminas de barbear, e como guias de onda ótica. A rápida evolução nas técnicas de deposição de filmes em fase gasosa se confirmava com o desenvolvimento de processos de alta pressão por General Electric, Bundy e colaboradores. Os filmes finos de materiais semicondutores amorfos e suas ligas, bem como filmes orgânicos, são materiais adequados para confecção de células solares, além de desempenharem função especial em circuitos integrados. Devido à sua transparência ótica, o seu uso é indicado como recobrimento de lentes e janelas; é também transparente à radiação infravermelha.

³ Site Jornal de pesquisa da IBM. Endereço: www.research.ibm.com/journal/rd/431/grill.html Acessado em outubro de 2003.

⁴ Site de pesquisa da IBM. Endereço: www.research.ibm.com/journal/rd/431/grill.html Acessado em setembro de 2003.

⁵ LACERDA, Rodrigo Gabriel. **Propriedades filmes finos de carbono amorfo hidrogenado**. Arquivo retirado do site **Gleb Wataghin**: Biblioteca do Instituto de Física da Unicamp.

O papel do hidrogênio é tanto desidrogenar o metano quanto manter a hibridização sp^3 do carbono, para que este se cristalice como diamante (hibridização sp^3) e não como grafite (hibridização sp^2). Acredita-se, hoje em dia, que o hidrogênio atômico é o componente mais crítico da mistura e, certamente, conduz todo o sistema de reação. A equação de desidrogenação do metano é mostrada a seguir. Pequenas proporções de outros gases como oxigênio, O_2 , tetraflúor metano, CF_4 , e o ajuste dos parâmetros do processo, permitem obter velocidades de deposição maiores, além de menores temperaturas de trabalho⁶.



Os filmes de carbono amorfo são compostos por pequenos cristais de configuração atômica local sp^2 , planar, ou sp^3 , tetraédrica, embora o exame por difração de raios-X revele que são amorfos, pois seus cristais formadores são muito pequenos. Comumente, este é o método mais utilizado industrialmente nas deposições, devido à sua versatilidade e uso muito difundido. Nos últimos anos, obteve-se considerável aumento no conhecimento da estrutura e propriedades dos filmes e seus parâmetros de deposição. Ficou claro que a energia dos íons que bombardeiam a superfície do filme em crescimento é um parâmetro muito importante. É ele que determina sua mais importante característica estrutural, a razão entre as ligações sp^2 e sp^3 estabelecidas pelos átomos de carbono.

Os filmes de DLC apresentam em sua estrutura uma fração considerável de ligações do tipo sp^3 , possuindo características semelhantes às do diamante. Os filmes de DLC são amorfos e contêm algumas estruturas micro ou nanocristalinas incluídas numa matriz amorfa. Tipicamente, esses filmes contêm átomos de carbono com hibridização sp^2 e sp^3 coordenados numa matriz amorfa, podendo ser divididos em duas categorias, os não hidrogenados, a-C, e os hidrogenados, a-C:H⁶.

1.4.4. MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS FILMES

Normalmente, os filmes são formados pela condensação de partículas de um vapor sobre o substrato. Esse processo tem início pela formação de pequenos aglomerados de materiais que se espalham aleatoriamente sobre o substrato. Forças de atração eletrostática são responsáveis pela fixação de partículas na superfície. As propriedades dos filmes de DLC são atribuídas às suas bandas sp^3 cuja maior fração é formada a partir de íons C^+ com energia de cerca de 100 eV.

Sugeriu-se que tais bandas são formadas pela colisão e deslocamento de íons em cascata. Considerando um íon de carbono incidindo no filme em crescimento,

⁶ DA SILVA, Bento, Carlos Alberto. **Estudo da interface Ti6Al4V – TiO₂ por microscopia eletrônica de varredura** Universidade de São Paulo, 2000. **Endereço:** www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-13122001-151942/. Acessado em setembro de 2003.

se a partícula não tiver energia suficiente não penetra na superfície, formando um sítio sp^2 , somente espetando a mesma⁷.

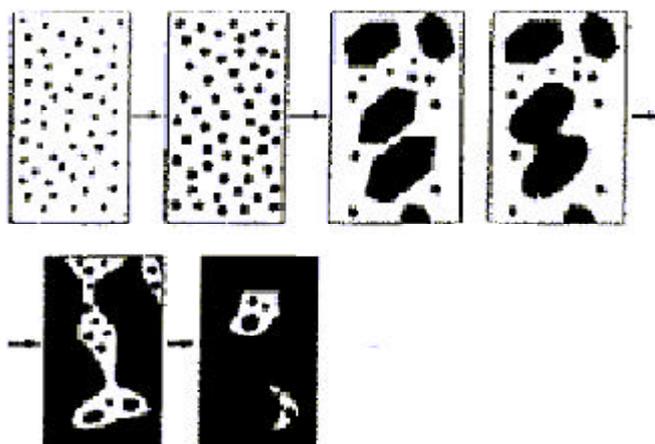


Figura 2: Etapas de crescimento de filmes

De 10 a 1000 eV, os íons de carbono têm um campo de alguns nanômetros e perdem energia nas colisões elásticas com o alvo, que podem ser simplesmente simplificadas por colisões binárias, ocorrendo em seqüência independente. A seção de choque das colisões cresce com o aumento da energia. Um íon de energia zero que incide sobre a superfície do alvo enxerga uma parede impenetrável, mas com energias maiores ele pode penetrá-la e essa energia recebe o nome de energia limite de penetração, E_p (Vieira, 2002).

A energia associada com limite de deslocamento é denotada por E_D , energia mínima necessária para deslocar permanentemente um átomo e criar uma lacuna no alvo. Definiu-se, então, a energia de penetração, E_D , como sendo a diferença entre E_B e E_D (Vieira, 2002).

⁷ TASTSCH, Peter J.. **Deposição de filmes finos.** Endereço: <http://fisicanet.terra.com.br/electronica/Deposi%E7%E3o%20de%20Filmes%20Finos.pdf>. Acessado em outubro de 2003.

2. EXPERIMENTAL

2.1. DEPOSIÇÕES REALIZADAS

Neste trabalho de pesquisa, a deposição do filme de carbono amorfo foi feita em amostra da liga Ti6Al4V, que recebeu uma interface de silício, para melhorar a aderência do filme de carbono amorfo, devido à melhor aderência do silício à liga de titânio e ao carbono.

3. RESULTADOS

Através de um voltamograma cíclico podemos obter informações de natureza cinética e termodinâmica para um processo redox. Para a obtenção dos voltamogramas cíclicos, foi utilizado um sistema de três eletrodos, a velocidade de varredura foi de 1 mV.s^{-1} e o potencial variado de 2,0 v a - 2,0 v. O eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações de interesse, era um meio círculo de 1 cm de diâmetro. O de referência é não polarizável para garantir que o potencial esteja relacionado somente a processos relativos ao de trabalho e foi utilizado o de prata – cloreto de prata, $\text{AgCl, Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$; o auxiliar, um fio de platina. O eletrólito, uma solução que simula o fluido corporal.

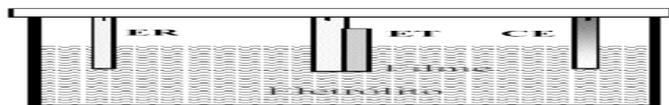


Figura 3: Esquema da cela eletroquímica (Souza Cruz, 2002).

Legenda

ER = eletrodo de referência

ET = eletrodo de trabalho

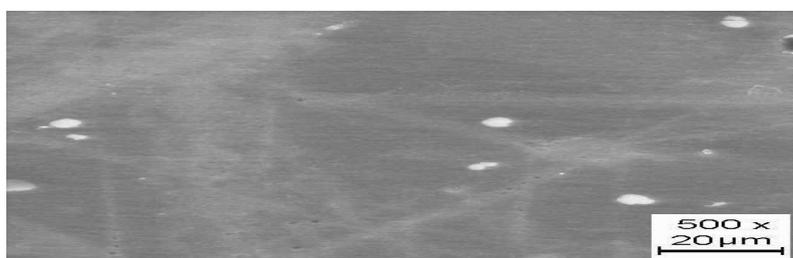
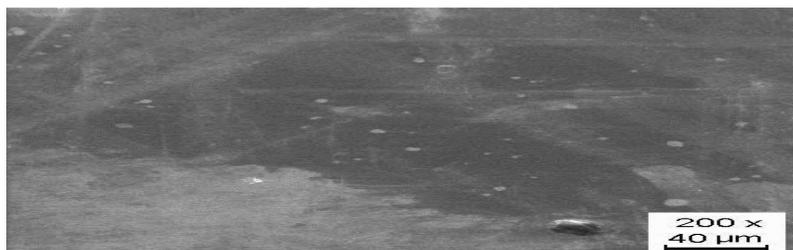
CE = eletrodo auxiliar

Tabela 1: Potenciais do eletrodo de prata – cloreto de prata (Jeffery et al., 1992)

Eletrodo	Potencial (15 °C)	Potencial (20 °C)	Potencial (25 °C)	Potencial (30 °C)
KCl _{sat}	0,2091	0,204	0,1989	0,1939

O equipamento que controla e mede tanto o potencial quanto a corrente da cela é o potenciostato, um amplificador operacional usado para controlar a voltagem entre os dois eletrodos, de trabalho e de referência (Jeffery et al., 1992).

3. 1. MICROSCOPIA DA AMOSTRA 2 ANTES DO TESTE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA
IMAGENS DA AMOSTRA 2

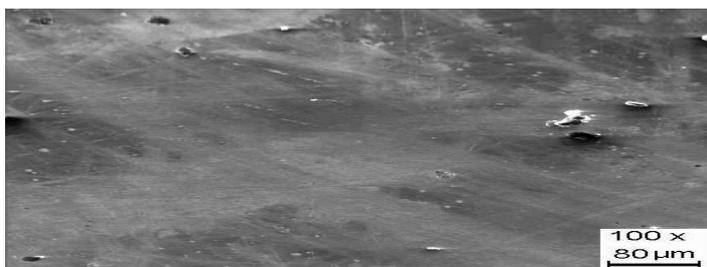


4. TESTE DE VOLTAMETRIA CÍCLICA

Tabela: Composição do eletrólito

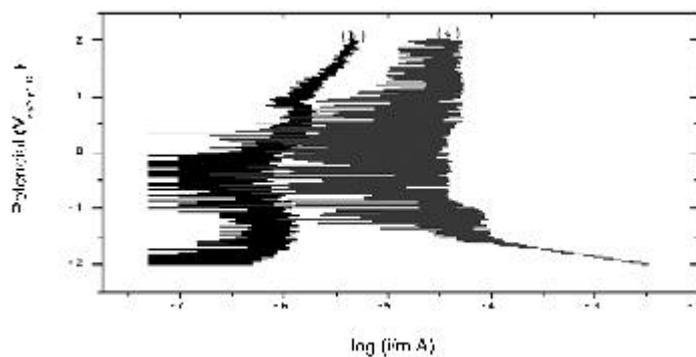
Espécie	Concentração (mmol/L)
Na ⁺	145
K ⁺	5
Cl ⁻	113
HCO ₃ ⁻	30
HPO ₄ ⁻²	1

Voltamogramas obtidos: Para comparação das superfícies, são mostradas as imagens da microscopia da amostra antes e depois do teste destrutivo de voltametria cíclica e o voltamograma obtido.

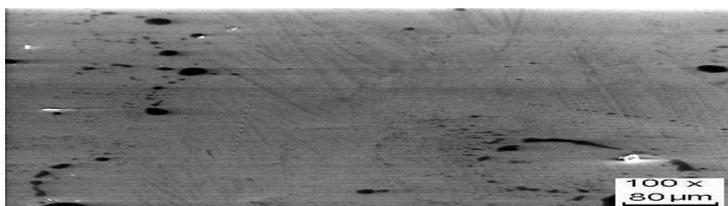


(antes)

A. AMOSTRA SEM O FILME B. AMOSTRA COM O FILME



Conclusão do teste de voltametria: Conforme se observa no voltamograma obtido, a densidade de corrente catódica é menor quando a liga está recoberta pelo filme de DLC, mostrando que ela está protegida.



(depois)

BIBLIOGRAFIA

- CHIAN & REUSCH. Física de plasmas. Niterói: Universidade Federal Fluminense – UFF, 1979.
- SOUZA CRUZ, Tersio Guilherme de. Leis de Escala e Dimensão Fractal em Filmes Finos: Microscopia de Força Atômica e Técnicas Eletroquímicas. Tese de Doutorado. Instituto de Física Gleb Wataghin. UNICAMP. Campinas, 2002.
- JEFFERY, G. H. et al. VOGEL: Análise química quantitativa. Tradução: Horácio Maciel, ex-professor do Instituto de Química UFRJ. Editora JC, 1992.
- MÜLLER, A. Metalurgia do titânio. São José dos Campos: MAer-CTA – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – Departamento de Materiais. V. 10, n. 17. 1967.
- ROBERTSON, J. Diamond-like carbon. Reports Review Journal. Cambridge: University of Cambridge, 2002.
- VIEIRA, Adalena Kennedy. Corrosão de ligas de titânio recobertas com filme de carbono do tipo diamante. Dissertação de Mestrado. São José dos Campos: ITA, 2002.
- WATANABE, Noêmia. Estudo da tensão residual de filmes de diamante em diversos substratos. Campinas: UNICAMP, 1998.