

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Efeito de filmes de TiO₂ obtidos pelo processo de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304

Marina Fuser Pillis^a, Mara Cristina Lopes de Oliveira^b, Olandir Vercino Correa^c, Renato Altobelli Antunes^d

Abstract

The aim of this work was to investigate the effect of TiO₂ films obtained through the MOCVD technique on the corrosion resistance of the AISI 304 stainless steel. The films were obtained at two different substrate temperatures: 300 °C and 500 °C. The corrosion behavior of the specimens was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamic polarization using a 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature as the electrolyte for an immersion period of 14 days. The morphology of the films was assessed by electron scanning microscopy (SEM). The results indicated that the film obtained at 300 °C provided the best corrosion resistance while that obtained at 500 °C presented an incipient protective character. This behavior is discussed based on the morphology and thicknesses of the films which depend on the deposition temperature.

Keywords: MOCVD, TiO₂ films, corrosion, AISI 304 stainless steel

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito de filmes de TiO₂ produzidos pelo método MOCVD sobre a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304. Os filmes foram obtidos em duas temperaturas diferentes do substrato: 300 °C e 500 °C. O comportamento de corrosão das amostras foi avaliado por ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%p à temperatura ambiente por um período de imersão de 14 dias. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que o filme obtido a 300 °C produziu o material com maior resistência à corrosão, enquanto aquele obtido a 500 °C mostrou um caráter protetor incipiente. Esse comportamento é discutido com base na morfologia e na espessura dos filmes, as quais dependem da temperatura de deposição.

Palavras-chave: MOCVD, filmes de TiO₂, corrosão, aço inoxidável AISI 304

^a Doutora, Engenheira Metalurgista – IPEN/CNEN-SP

^b Doutor, Engenheira de Materiais – Electrocell Ind. Com. De Equipamentos Elétricos LTDA

^c Licenciado em Química – IPEN/CNEN-SP

^d Doutor, Engenheiro de Materiais - UFABC

Introdução

Aços inoxidáveis são materiais amplamente empregados para fabricação de componentes de engenharia. Exemplos de aplicações podem ser encontrados nas indústrias química, petroquímica, automotiva, nuclear, de papel e celulose e alimentícia (1,2). O aço inoxidável austenítico AISI 304 é um material tecnologicamente importante, apresentando um papel de destaque nesse contexto. A susceptibilidade desse material a processos de corrosão em presença de íons cloreto é um fator que limita sua durabilidade e prejudica seu desempenho (3,4). Fenômenos como corrosão sob tensão fraturante, corrosão por pite e em frestas do aço inoxidável AISI 304 já foram documentados por diversos autores (5-7). A deposição de revestimentos pode proporcionar um aumento da resistência à corrosão em diversas aplicações. Filmes de TiO_2 têm baixa condutividade elétrica e baixa taxa de dissolução anódica, sendo utilizados para a proteção de metais contra corrosão (8). Um método de obtenção de filmes finos de TiO_2 sobre substratos metálicos é a deposição química de vapor (CVD – *chemical vapor deposition*). Dependendo dos parâmetros de deposição, tais como temperatura e tempo, a estrutura do filme pode ser alterada, obtendo-se camadas com características de proteção completamente diferentes (9,10). O estudo da influência de cada parâmetro de processo sobre a capacidade de proteção contra a corrosão conferida pelo filme é essencial para garantir um desempenho adequado do material em serviço.

Neste trabalho filmes de TiO_2 foram obtidos por meio do processo de deposição química de organometálicos em fase vapor (MOCVD) utilizando o aço inoxidável AISI 304 como substrato. O objetivo foi investigar o efeito da temperatura de deposição (temperatura do substrato) sobre a resistência à corrosão conferida pelo filme de TiO_2 . O comportamento de corrosão foi avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica.

Metodologia

Preparação dos Filmes de TiO_2

O crescimento de filmes finos de TiO_2 foi efetuado em um equipamento MOCVD horizontal. Este equipamento é composto essencialmente de uma câmara de reação, que consiste de um reator em quartzo aquecido por um forno de paredes frias, com aquecimento por lâmpadas de infravermelho, um cilindro aquecido que contém o precursor organometálico, e uma bomba de vácuo que mantém a câmara de reação numa pressão inferior à atmosférica. As linhas de condução do organometálico são mantidas aquecidas (70°C), para evitar condensação do precursor nas paredes internas. $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ (TiP) aquecido a 40°C foi utilizado como fonte tanto de titânio quanto de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado tanto como gás de arraste do TiP quanto como gás vetor e o fluxo em cada uma das linhas foi mantido em $0,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os substratos utilizados para caracterização morfológica consistiram de lâminas de Si (100) e para os testes eletroquímicos foram amostras de um aço inoxidável comercial AISI 304 que foram previamente lavadas numa solução aquosa de H_2SO_4 5%v, enxaguadas em água deionizada em abundância, secas em nitrogênio e imediatamente inseridas no reator.

Análises de MEV

As amostras de filmes crescidos sobre Si foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 600 acoplado a um equipamento de análise química por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Tanto imagens de seção transversal quanto de superfície das amostras são apresentadas.

Medidas Eletroquímicas

A resistência à corrosão das amostras revestidas com os filmes de TiO₂ foi analisada em uma solução de NaCl 3.5%p à temperatura ambiente. O comportamento eletroquímico foi caracterizado por meio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização potenciodinâmica. Um arranjo convencional com três eletrodos foi utilizado em todas as medidas, sendo um fio de platina o contra-eletródo, um eletródo de referência de calomelano saturado (ECS) e o aço 304 recoberto com filmes de TiO₂ como eletródo de trabalho. Todos os potenciais mencionados no texto são referentes ao ECS. As amostras permaneceram imersas por 24 h no eletrólito antes das medidas eletroquímicas. Os dados de EIE foram obtidos no potencial de circuito aberto utilizando uma faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz com 10 pontos por década de frequência e uma perturbação senoidal com amplitude de ± 10 mV. As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de 1,0 mV.s⁻¹ entre -0,25 V em relação ao potencial de circuito aberto e + 1,0 V. Os dados foram analisados utilizando o programa GPES para determinar valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das amostras. Todas as medidas foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT100 com módulo FRA (Frequency Response Analyser).

Resultados e discussão

Análises de MEV

Imagens de MEV dos filmes de TiO₂ produzidos a 300 °C e 500 °C são mostradas na Figura 1. Um espectro de EDS representativo é mostrado na Figura 2, evidenciando a presença de titânio e oxigênio nos filmes. Observa-se que a espessura e a morfologia dos filmes foram dependentes da temperatura de deposição. A superfície do filme obtido a 300 °C apresenta um aspecto plano (Fig. 1a). O revestimento está uniformemente distribuído por toda a superfície da amostra. A análise da seção transversal (Fig. 1b) permite observar que o filme é compacto e fino (espessura de aproximadamente 82 nm). O aumento da temperatura de deposição para 500 °C produz um crescimento colunar do filme. Os cristalitos crescem com velocidade maior e a superfície se torna mais rugosa, conforme se observa nas Figuras 1c e 1d. Essas características de crescimento foram observadas também por outros autores (11-13). O comportamento eletroquímico de filmes finos está intimamente relacionado às suas características estruturais (14,15). Essa relação é discutida na próxima seção.

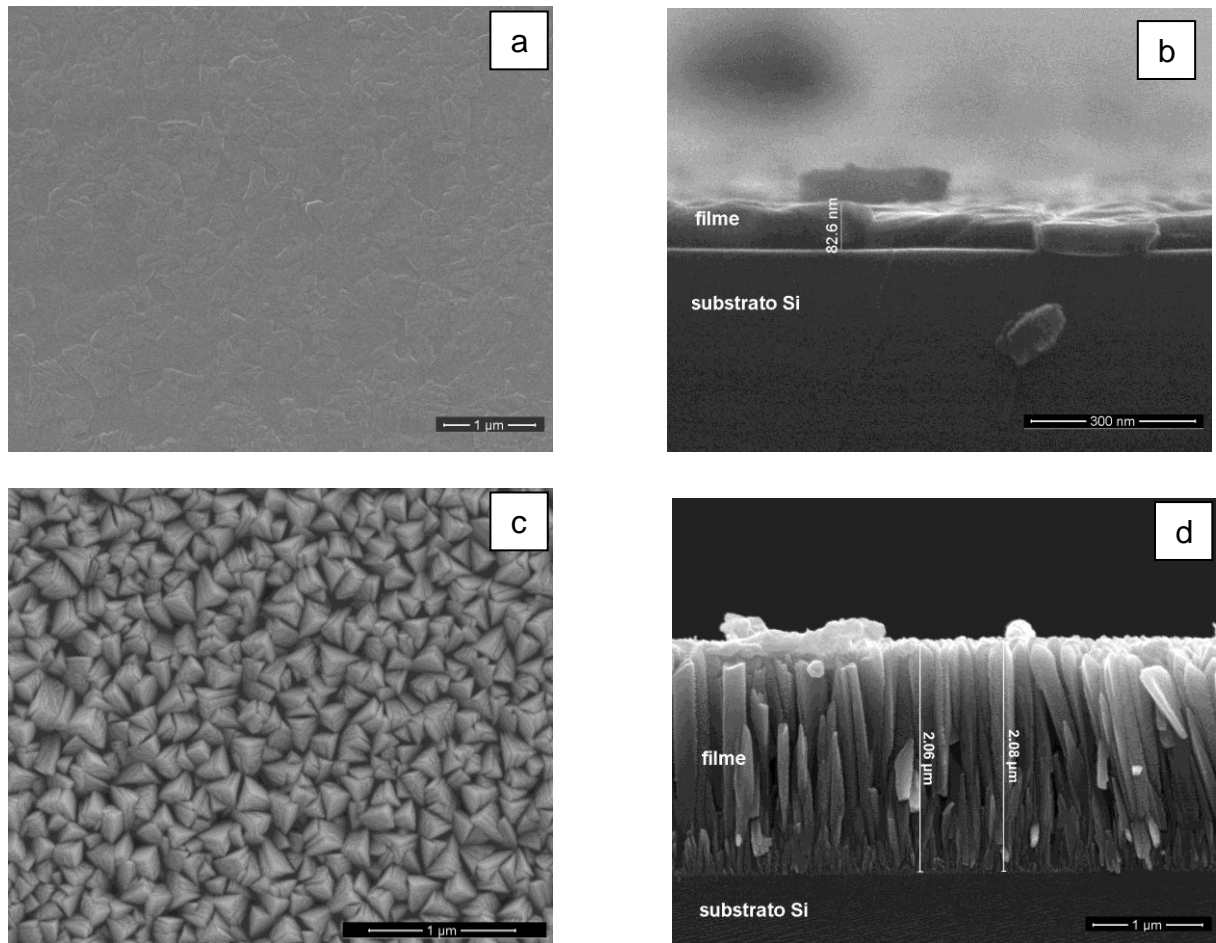


Figura 1. Imagens de MEV dos filmes de TiO_2 produzidos a temperaturas de: a) 300 °C, superfície; b) 300 °C, seção transversal; c) 500 °C, superfície; d) 500 °C, seção transversal.

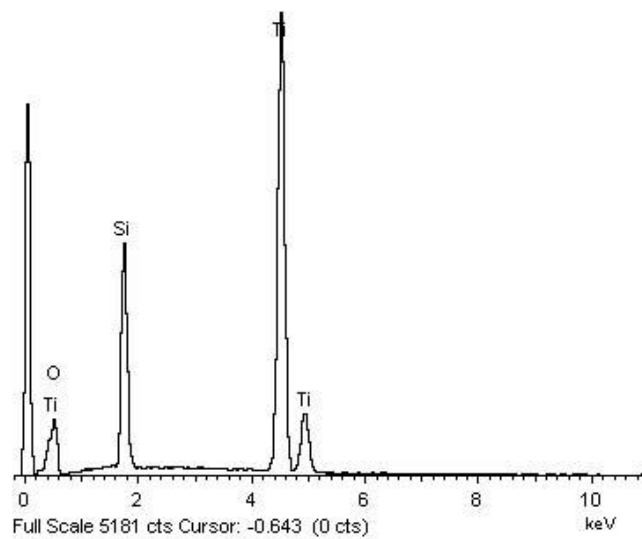


Figura 2. Espectro de EDS representativo, evidenciando a presença de Ti e O no filme produzido por MOCVD.

Comportamento de corrosão

Na Figura 3 são mostrados diagramas de Nyquist dos filmes obtidos a 300 °C e 500 °C após imersão por diferentes períodos em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Os diagramas são caracterizados por um arco capacitivo, independentemente da temperatura de deposição do filme e do período de imersão. O arco é menos achatado para o filme produzido a 300 °C para todos os períodos de imersão, apresentando valores significativamente mais altos de impedância em baixas frequências do que o filme obtido a 500 °C. Esse comportamento é associado a um material com resistência à corrosão mais elevada (16). A diferença do caráter protetor dos filmes obtidos a 300 °C e a 500 °C pode ser explicada com base nas características morfológicas observadas a partir das imagens de MEV apresentadas na Figura 1. O filme produzido a 500 °C apresenta um crescimento colunar, caracterizado por uma estrutura relativamente aberta e porosa. Esse tipo de morfologia favorece a penetração do eletrólito e, conseqüentemente, não confere uma proteção efetiva contra a corrosão. O filme obtido a 300 °C, por sua vez, mostra uma cobertura mais homogênea e compacta sobre a superfície do aço 304. Esse tipo de morfologia dificulta a penetração do eletrólito e confere uma resistência à corrosão mais elevada ao metal base. Esse fato foi observado por diversos autores (17-19). Porém, deve-se observar que existe uma dispersão relativamente acentuada dos dados em baixas frequências para o filme produzido a 300 °C, especialmente para o período de imersão de 7 dias. Este fato pode estar associado a fenômenos de corrosão na interface entre o filme e o substrato como consequência da baixa espessura da camada CVD, causando a instabilidade observada. Este fato é sugerido pela redução do raio do arco capacitivo em baixas frequências após 7 dias em relação a 1 dia de imersão. Segundo Duminica et al. [11] a espessura do filme CVD aumenta linearmente com o tempo de deposição. Assim, o controle deste parâmetro de processo pode eliminar este efeito e aumentar a capacidade de proteção do filme. No entanto, este parâmetro não foi investigado no trabalho aqui apresentado.

Na Figura 4 são mostradas curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes obtidos a 300°C e 500°C após 14 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente. Na Tabela 1 são apresentados os valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de quebra (E_b) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 4. O filme obtido a 300 °C apresentou valor mais nobre de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão cerca de uma ordem de grandeza inferior à do filme produzido a 500 °C. Esses resultados confirmam aqueles obtidos por EIE, evidenciando o caráter de proteção contra corrosão mais efetivo do filme obtido a 300 °C. É interessante ressaltar, ainda, que o potencial de quebra do filme produzido a 300 °C também foi mais elevado. Esse valor está associado ao início da formação de pites estáveis sobre o eletrodo metálico. Portanto, a presença do filme produzido a 300 °C aumentou também a resistência à corrosão localizada do aço inoxidável 304. Assim como discutido para os resultados de EIE, as diferenças de morfologia dos filmes, em função das temperaturas de deposição empregadas no processo MOCVD explicam os desempenhos distintos frente à corrosão observados a partir dos ensaios eletroquímicos.

O filme mais compacto confere maior resistência à corrosão. Temperaturas mais baixas de deposição favorecem a obtenção de um filme compacto no processo MOCVD. A espessura do filme obtido a 300 °C é mais baixa. No entanto, conforme observado a partir dos ensaios

eletroquímicos, o fator mais importante para a resistência à corrosão conferida pela camada produzida pelo processo MOCVD foi a morfologia do filme e não sua espessura.

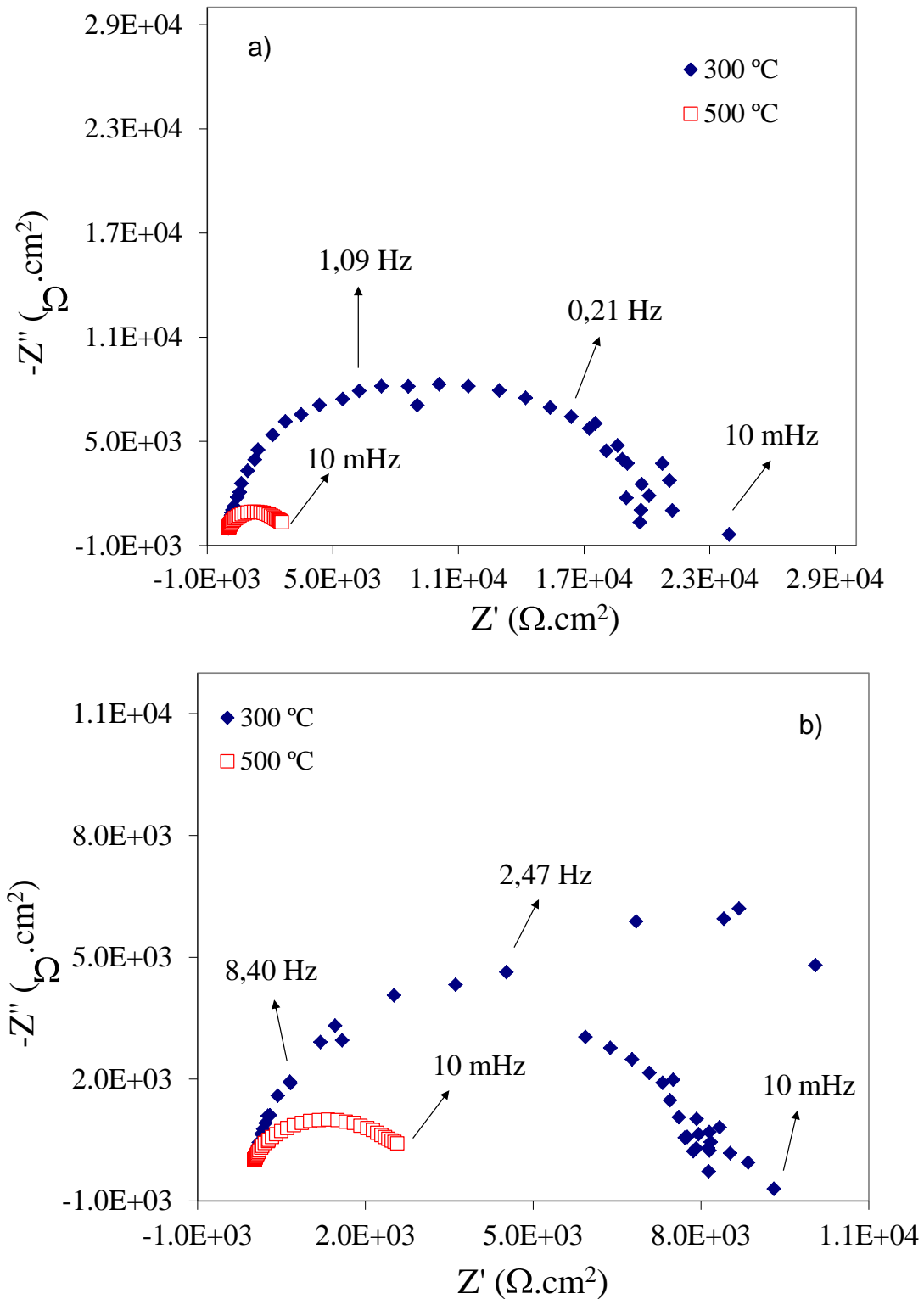


Figura 3. Diagramas de Nyquist dos filmes obtidos a 300 °C e 500 °C após imersão por diferentes períodos em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente: a) 1 dia; b) 7 dias; c) 14 dias.

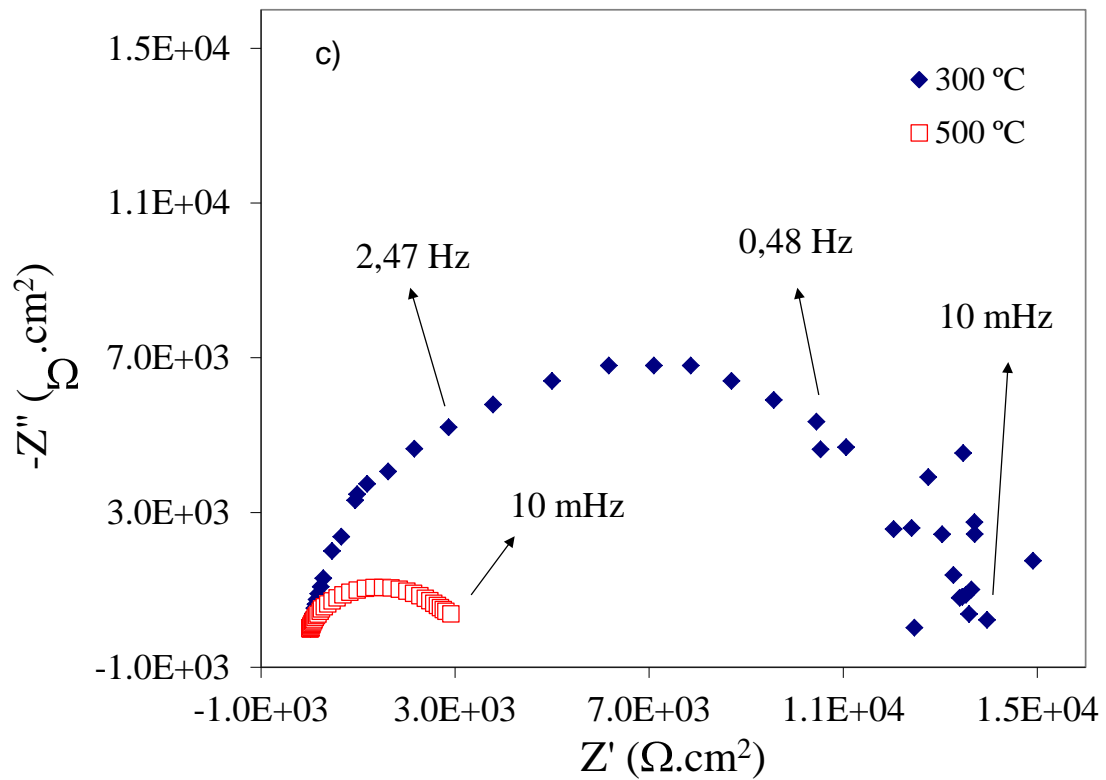


Figura 3. Continuação.

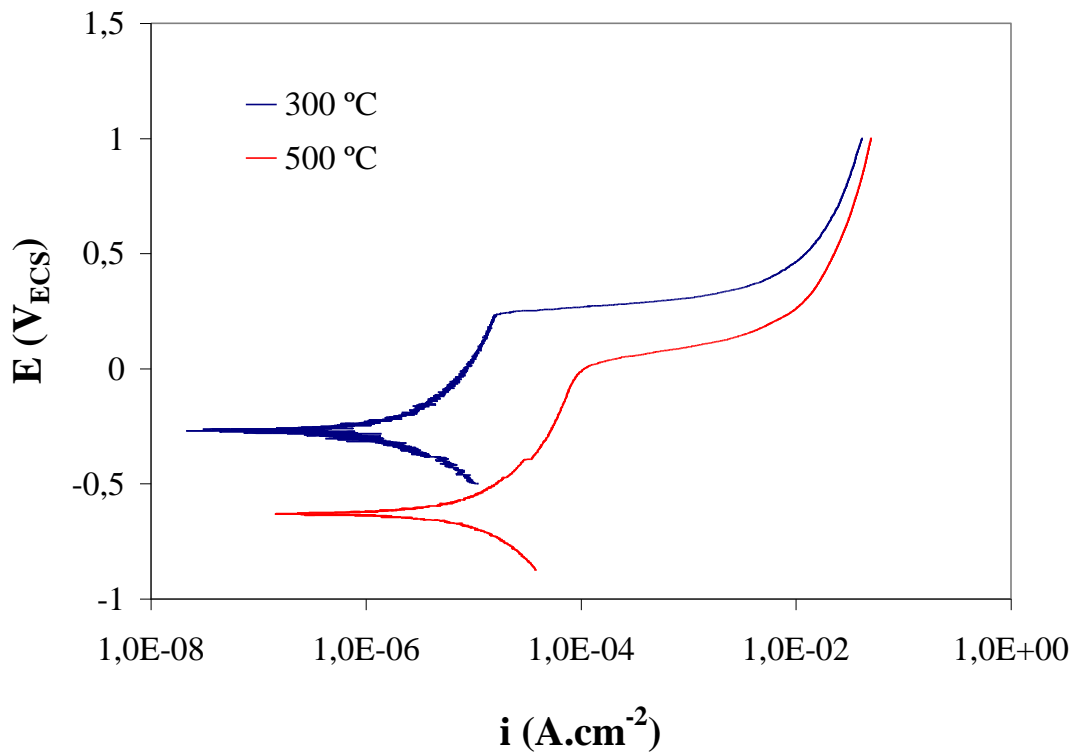


Figura 4. Curvas de polarização potenciodinâmica dos filmes obtidos a 300 °C e 500 °C após 14 dias de imersão em solução de NaCl 3,5%p a temperatura ambiente.

Tabela 1. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e potencial de quebra (E_b) obtidos a partir das curvas de polarização da Figura 4.

| | 300 °C | 500 °C |
|---|--------|--------|
| E_{corr} (mV) | -267 | -627 |
| i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | 3,90 | 29,0 |
| E_b (mV) | 240 | 20,0 |

Conclusões

O filme produzido a 300 °C apresentou menor espessura e se mostrou mais compacto que o filme obtido a 500 °C. O aumento da temperatura de deposição levou a um crescimento mais rápido da camada de TiO_2 , formando cristais com morfologia colunar. Os resultados dos ensaios eletroquímicos indicaram que a morfologia colunar prejudica a resistência à corrosão conferida pelo filme de TiO_2 .

Referências bibliográficas

- (1) Alkhateeb, E.; Ali, R.; Virtanen, S.; Popovska, N. Electrochemical evaluation of the corrosion behavior of steel coated with titanium-based ceramic layers. *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, p. 3006-3011, 2011.
- (2) Padhy, N.; Kamal, S.; Chandra, R.; Mudali, U.K.; Raj, B. Corrosion performance of TiO_2 coated type 304L stainless steel in nitric acid medium. *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, p. 2782-2788, 2010.
- (3) Wang, Y.; Wang, W.; Liu, Y.; Zhong, L.; Wang, J. Study of localized corrosion of 304 stainless steel under chloride solution droplets using the wire beam electrode. *Corrosion Science*, vol. 53, p. 2963-2968, 2011.
- (4) Feng, H.-P.; Hsu, C.-H.; Lu, J.-K.; Shy, Y.-H. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, vol. 347, p. 123-129, 2003.
- (5) Du, G.; Li, J.; Wang, W.K.; Jiang, C.; Song, S.Z. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques. *Corrosion Science*, vol. 53, p. 2918-2926, 2011.
- (6) Conde, A.; García, I.; De Damborenea, J.J. Pitting corrosion of 304 stainless steel after laser surface melting in argon and nitrogen atmospheres, *Corrosion Science*, vol. 43, p. 817-828, 2001.
- (7) Tsutsumi, Y.; Nishikata, A.; Tsuru, T. Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*, vol. 49, p. 1394-1407, 2007.
- (8) Cai, Y.; Liu, M. Corrosion behavior of titania films coated by liquid-phase deposition on AISI304 stainless steel substrates. *American Institute of Chemical Engineers Journal (AIChE Journal)*, doi: 10.1002/aic.12701, In Press.

-
- (9) Jung, S.-C.; Kim, B.-H.; Kim, S.-J.; Imaishi, N.; Cho, Y.-I. Characterization of a TiO₂ photocatalyst film deposited by CVD and its photocatalytic activity. *Chemical Vapor Deposition*, vol. 11, p. 137-141, 2005.
- (10) Siriwongrungson, V.; Alkaisi, M.M., Krumdieck, S.P. Step coverage of thin titania films on patterned silicon substrate by pulsed-pressure MOCVD. *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, p. 8944-8949, 2007.
- (11) Duminica, F.-D.; Maury, F.; Senocq, F. Atmospheric pressure MOCVD of TiO₂ films using various reactive gas mixtures. *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, p. 255-259, 2004.
- (12) Jung, C.-K.; Kang, B.-C.; Chae, H.-Y.; Kim, Y.-S.; Seo, M.K.; Kim, S.-K.; Lee, S.-B.; Boo, J.-H.; Moon, Y.-J.; Lee, J.-Y. Growth of TiO₂ thin films on Si(100) and Si(111) substrates using single molecular precursor by high-vacuum MOCVD and comparison of growth behavior and structural properties. *Journal of Crystal Growth*, vol. 235, p. 450-456, 2002.
- (13) Babelon, P.; Dequiedt, A.S.; Mostéfa-Sba, H.; Bourgeois, S.; Sibillot, P.; Sacilotti, M. SEM and XPS studies of titanium dioxide thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films*, vol. 332, p. 63-67, 1998.
- (14) Antunes, R.A.; Rodas, A.C.D.; Lima, N.B.; Higa, O.Z.; Costa, I. Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopedic applications. *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, p. 2074-2081, 2010.
- (15) Liu, C.; Bi, Q.; Leyland, A.; Matthews, A. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solutions: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. *Corrosion Science*, vol. 45, p. 1243-1256, 2003.
- (16) Liu, C.; Bi, Q.; Ziegele, H.; Leyland, A.; Matthews, A. Structure and corrosion properties of PVD CrN coatings. *Journal of Vacuum Science Technology*, vol. 20, p. 772-780, 2002.
- (17) Rocha, L.A.; Ariza, E.; Ferreira, J.; Vaz, F.; Ribeiro, E.; Rebouta, L.; Alves, E.; Ramos, A.R.; Goudeau, P.H.; Rivière, J.P. Structural and corrosion behavior of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films. *Surface and Coatings Technology*, vol. 180-181, p. 158-163, 2004.
- (18) Liu, C.; Leyland, A.; Bi, Q.; Matthews, A. Corrosion resistance of multi-layered plasma assisted physical vapor deposition TiN and CrN coatings. *Surface and Coatings Technology*, vol. 141, p. 164-173, 2001.
- (19) Ahn, S.H.; Choi, Y.S.; Kim, J.G.; Han, J.G. A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method. *Surface and Coatings Technology*, vol. 150, p. 319-326, 2002.