



Ministério da Ciência e Tecnologia
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

PIBIC - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica

RELATÓRIO FINAL DE ATIVIDADES

**TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIE PARA ESTUDOS DE
NUCLEAÇÃO DE DIAMANTE-CVD**

MARY CHRISTIANE PINTO

ORIENTADORA : Dra. NÉLIA FERREIRA LEITE

1 - INTRODUÇÃO :

A equipe do Laboratório de Diamante do INPE tem estudado o crescimento de filmes de diamante por CVD sobre diferentes substratos para fabricação de ferramentas de corte [1], além de outros produtos.

O tema de estudo é o crescimento de filmes de diamante em diversos materiais, entre eles a liga Ti6Al4V, através do processo CVD - Deposição Química da Fase Vapor (do inglês Chemical Vapor Deposition).

O amplo uso do titânio e de suas ligas estão baseados, em primeiro lugar, em duas características muito importantes : alta relação resistência por peso e excelente resistência à corrosão. A relação resistência por peso do titânio favorece sua utilização como material estrutural básico para aeronaves e aplicações aeroespaciais em geral [2,3,4,5]. O Ti6Al4V possui uma baixa resistência ao desgaste, por esse motivo a adição de um filme fino de diamante por CVD pode oferecer uma vida prolongada à este material em muitas aplicações.

O tratamento e a preparação da superfície do substrato é de grande importância na nucleação e demais características do filme de diamante-CVD depositado sobre o Ti6Al4V.

A limpeza de uma superfície é realizada por vários métodos, tais como lavagem com solventes, aquecimento, tratamento com plasma, polimento abrasivo ou químico. Cada um é estendido para uma determinada aplicação, sendo a limpeza uma operação muito difícil e delicada.

O tipos de solventes usados dependem da natureza dos contaminantes. Existem muitos trabalhos na literatura especializada sobre a limpeza de superfícies por solventes, podendo ser encontrados vários exemplos de aplicações na ref.[6-14].

A superfície do substrato deve estar bem limpa antes da deposição do filme de diamante-CVD. Caso contrário, os parâmetros de estudos de nucleação de diamante-CVD e da aderência do filme ao substrato estarão prejudicados à influência dos contaminantes.

Tomando como base o princípio descrito na ref.[15], o grau de limpeza da superfície segue os seguintes critérios :

- a limpeza da superfície deve ser boa o bastante para a deposição do filme de diamante-CVD;
- a limpeza deve ser suficiente para assegurar o sucesso do produto para o qual a mesma será usada.

A limpeza com ultra-som é um método vantajoso na remoção de contaminantes que aderem fortemente à superfície, sendo usado juntamente com os solventes orgânicos ou inorgânicos. O ultra-som produz uma ação de limpeza física intensa e é, portanto, uma técnica muito eficaz para retirar partículas aderentes à superfície, remanescentes de processos de polimento utilizados nos métodos de limpeza.

Para se alcançar a limpeza da superfície do substrato devem ser usadas combinações de diversos métodos de limpeza, afim de proporcionar a eficácia da limpeza, assegurar as características da superfície e a viabilidade dos métodos à nível econômico e satisfatórios para uma boa taxa de nucleação e crescimento do filme de diamante-CVD.

A acetona e a água possuem elevado poder de limpeza, devido ao momento dipolo característico de cada substância, que pode ser encontrado no *APÊNDICE A* e que foi estudado segundo a ref.[16]. Por este motivo é que se utilizou tais substâncias nos métodos de limpeza e polimento deste trabalho.

O Ti6Al4V é um material que não adquire superfície de aspecto espelhado através do processo de polimento abrasivo, sendo este um polimento a base de água e lixas. Com base em pesquisas, o ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) é um solvente orgânico que garante a limpeza e o

aspecto espelhado da superfície do Ti6Al4V, que são de extrema importância no crescimento do filme de diamante sobre esta superfície. O uso do ácido oxálico juntamente com as lixas é chamado de polimento químico.

Em estudos anteriores[17], verificou-se que o polimento químico, com ácido oxálico, melhorou consideravelmente a taxa de nucleação do filme de diamante com relação ao polimento abrasivo, com água. Uma vez determinado o polimento mais apropriado à preparação da superfície do Ti6Al4V, faz-se necessário verificar até que ponto a pasta de diamante influencia na nucleação do filme de diamante-CVD.

Por isso, neste estudo, verificou-se a influência da pasta de diamante e da alumina, utilizadas nos métodos de polimento, na taxa de nucleação do filme de diamante-CVD.

Para tanto, desenvolveu-se quatro técnicas de preparação de superfície do substrato Ti6Al4V para estudos de nucleação de diamante-CVD, utilizando métodos de polimento abrasivo e de polimento químico com pasta de diamante (3 μ m e 6 μ m) e pó de alumina (2 μ m e 5 μ m) nos dois métodos.

2 - PROCEDIMENTO METODOLÓGICO :

Desenvolveu-se quatro técnicas de preparação de superfície com base nos estudos feitos anteriormente e no objetivo neste relatório descrito. Os itens para cada tratamento estão na ordem de execução como abaixo descritos :

TRATAMENTO A :

- ⇒ Lixas : 320, 400 e 600 com água destilada
- ⇒ Lixa : 1000 com ácido oxálico
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min
- ⇒ Polimento em ácido oxálico e pasta de diamante 6 μ m
- ⇒ Polimento em ácido oxálico e pasta de diamante 3 μ m
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min

TRATAMENTO B :

- ⇒ Lixas : 320, 400 e 600 com água destilada
- ⇒ Lixa : 1000 com ácido oxálico
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min
- ⇒ Polimento em ácido oxálico e alumina 5 μ m
- ⇒ Polimento em ácido oxálico e alumina 2 μ m
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min

TRATAMENTO C :

- ⇒ Lixas : 320, 400 e 600 com água destilada
- ⇒ Lixa : 1000 com água destilada
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min
- ⇒ Polimento em água destilada e pasta de diamante $6\mu\text{m}$
- ⇒ Polimento em água destilada e pasta de diamante $3\mu\text{m}$
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min

TRATAMENTO D :

- ⇒ Lixas : 320, 400 e 600 com água destilada
- ⇒ Lixa : 1000 com água destilada
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min
- ⇒ Polimento em água destilada e alumina $5\mu\text{m}$
- ⇒ Polimento em água destilada e alumina $2\mu\text{m}$
- ⇒ Banho de ultra-som em acetona por \pm 5min

Em todas as técnicas de preparação da superfície foram utilizados substratos em formato cilíndrico com aproximadamente 8mm de diâmetro e 2mm de espessura. A nucleação foi realizada a uma temperatura de 600°C, pressão de 50torr, fluxo de 100sccm e uma atmosfera de 98,5% de H₂ e 1,5% de CH₄, durante 1 hora. O filme foi nucleado por processo CVD (Deposição Química da Fase Vapor) assistido por filamento quente (*APÊNDICE B*). Utilizou-se um reator sob vácuo com dois filamentos de tungstênio de 150 μm , dispostos paralela e horizontalmente em relação ao centro do substrato, considerando uma distância de 6mm do substrato. A temperatura foi medida através de um termopar e, o controle da mistura foi efetuado por um fluxímetro calibrado DATAMETRICS, modelo Controller 1605. Os dados utilizados na nucleação do filme de diamante-CVD foi baseado em estudos anteriores realizados com a liga Ti6Al4V [18].

3 - RESULTADOS :

Todas as amostras foram verificadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) antes e após a nucleação do filme de diamante-CVD. Nas figuras 1, 2, 3 e 4 são apresentadas as superfícies preparadas através dos tratamentos A, B, C e D respectivamente, não nucleadas. Nas figuras 5 e 6 são apresentadas as superfícies preparadas através dos tratamentos A e B respectivamente, com tempo de nucleação de 1 hora. Nas figuras 7 e 8 são apresentadas as superfícies preparadas através dos tratamentos A e B respectivamente, com tempo de nucleação de 1 hora e 30 minutos. Nas figuras 9 e 10 são apresentadas as superfícies

preparadas através dos tratamentos C e D respectivamente, com tempo de nucleação de 1 hora e 30 minutos.

À nível de comparação, os tratamentos A e B foram repetidos nas mesmas condições de nucleação, com tempo de nucleação de 1 hora e 30 minutos.

Foi verificado através da Microscopia Eletrônica de Varredura, que a taxa de nucleação do filme de diamante é consideravelmente maior, para um mesmo tempo de deposição, em substratos tratados com polimento químico e pasta de diamante. Verificou-se, ainda, que a amostra tratada com pasta de diamante contribui para diminuir o tempo de nucleação.

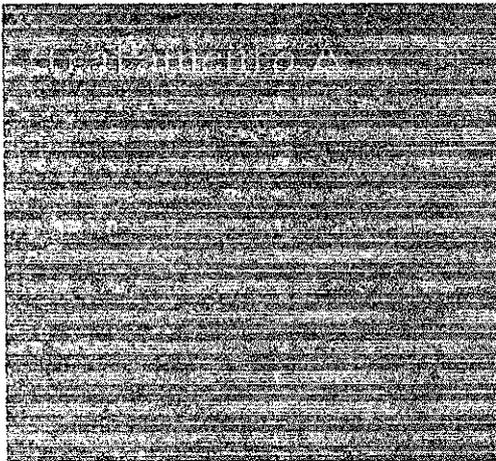


Fig.1 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO A, não nucleado

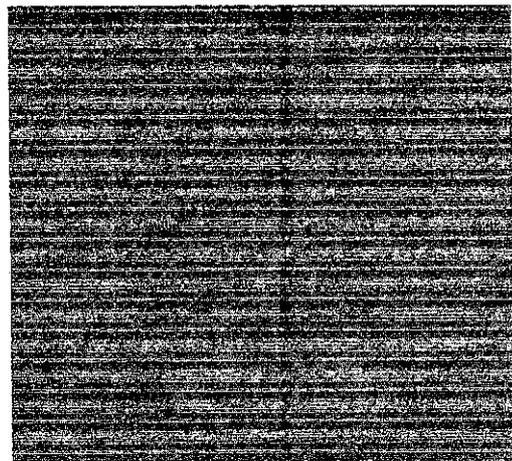


Fig.2 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO B, não nucleado

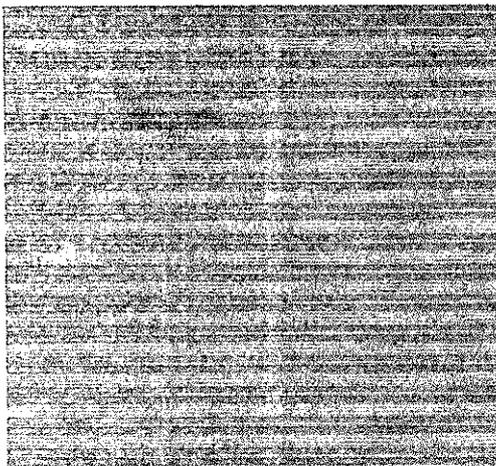


Fig.3 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO C, não nucleado

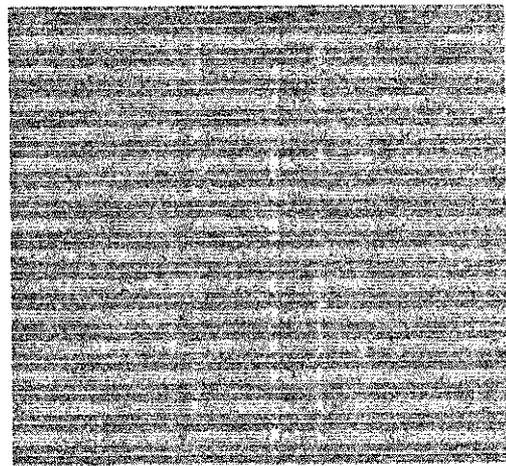


Fig.4 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO D, não nucleado

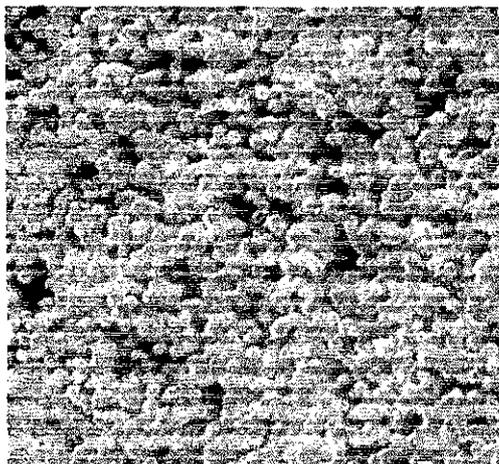


Fig.5 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO A, tempo nucleação 1h

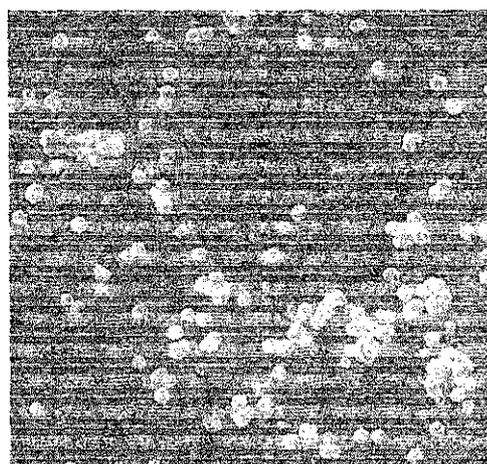


Fig.6 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO B, tempo nucleação 1h

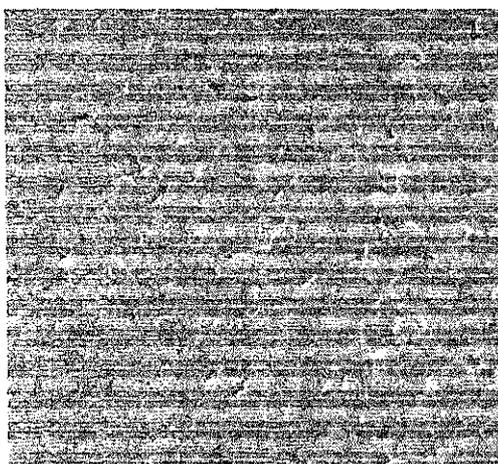


Fig.7 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO A, tempo nucleação 1h30min

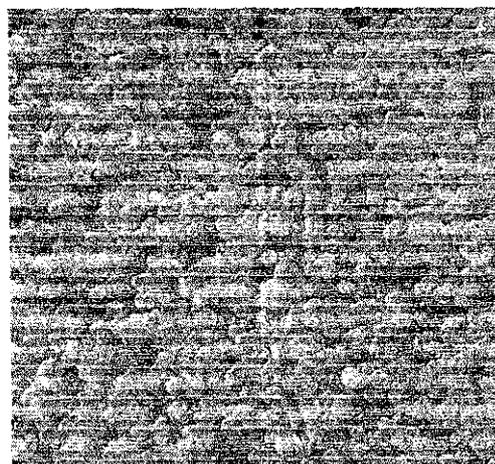


Fig.8 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO B, tempo nucleação 1h30min

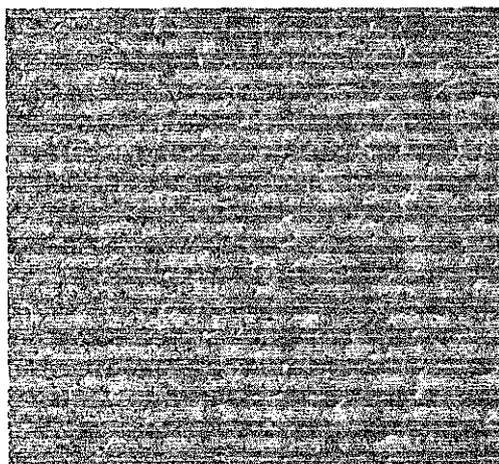


Fig.9 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO C, tempo nucleação 1h30min

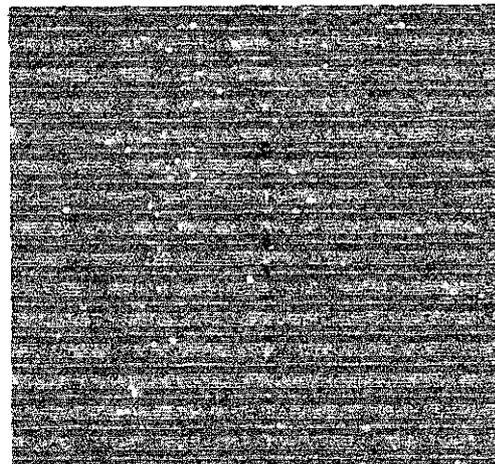


Fig.10 - MEV da superfície preparada através TRATAMENTO D, tempo nucleação 1h30min

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS :

Uma amostra sob as condições de nucleação citada durante o tempo de nucleação de 1 hora, com a superfície preparada através do *TRATAMENTO A* (Fig. 5), apresenta uma taxa de nucleação maior que uma outra amostra sob as mesmas condições de tempo e nucleação, mas preparada através do *TRATAMENTO B* (Fig. 6). Entretanto, a segunda amostra não apresentou grandes avanços na taxa de nucleação, sendo encontrado poucos pontos de nucleação. Aumentando o tempo de nucleação para 1 hora e 30 minutos, observa-se que o filme de diamante-CVD da amostra preparada através do *TRATAMENTO A* (Fig. 7) é depositado sobre quase toda a superfície. Na amostra preparada através do *TRATAMENTO B* (Fig. 4), observa-se uma taxa de nucleação maior do que com o tempo de 1 hora (Fig. 6), porém menos nucleada que a amostra preparada através do *TRATAMENTO A*.

5 - CONCLUSÃO :

Com relação ao tipo de polimento, o químico é o que oferece melhores condições de nucleação do filme de diamante-CVD e de aderência do filme ao substrato, devido à superfície espelhada obtida utilizando o ácido oxálico. Após verificado que a pasta de diamante aumenta a taxa de nucleação do filme de diamante, verificou-se que dentre as quatro técnicas de preparação de superfície desenvolvidas a que apresentou melhores resultados foi o *TRATAMENTO A*.

Portanto, para se obter filmes de diamante-CVD de qualidade e aderentes ao substrato é necessário que a superfície para a deposição do filme sobre a liga Ti6Al4V seja preparada utilizando a técnica de preparação de superfície segundo o tratamento A.

6 - REFERÊNCIAS :

- 1 - Trava-Airoldi, Vladimir J., Corat E. J., Baranauskas, V., Diamond CVD : Emerging Technology for Tooling Applications - Advanced Ceramic Tools for Machining Application - III, Accepted to be published.
- 2 - "Introduction to Titanium and its Alloys", "Relation of Properties to Processing for Wrought Titanium Alloys", "Properties of Titanium and Titanium Alloys", "Titanium Castings and Corrosion Resistance of Titanium", "Metals Handbook", Ninth Edition, Vol.3, "Properties and Selection Stainless Steels", "Tool Materials and Special-Purpose Metals", American Society for Metals, 1980, pp. 353-417.
- 3 - M. J. Donachie, Jr., ed., Titanium and Titanium Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Oh, 1982.
- 4 - C. S. Young, J. C. Durham, Eds., Industrial Application of Titanium and Zirconium, ASTM spt 917, 1986.
- 5 - F. H. Froes, D. Eylon, and H. B. Bomberger, ed., Titanium Technology : Present Status and Future Trends, Titanium Development Association, Dayton, Oh, 1985.
- 6 - L. L. Hench and E. C. Ethridge, ref.[1], Vol. 1, p. 313.

- 7 - P. B. Adams, ref.[1], Vol. 1, p. 327.
- 8 - S. Tsuchihashi, *Kagaku*, 33 (7) (1978) 545.
- 9 - P. B. Adams, *J. Testing Evaluation* 5 (1977) 53.
- 10 - C. G. Patano and L. L. Hench, *J. Testing Evaluation* 5 (1977) 66.
- 11 - L. Holand, *Properties of Glass Surfaces*, Chapman and Hall, London, 1964.
- 12 - W. W. Fletcher, E.S. Keir, P. G. Johnson and B. Slingsby, *Glass Technol.*, 3 (1962) 195.
- 13 - T. Putner, *Brit. J. Appl. Phys.* 10 (1959) 332.
- 14 - R. H. A. Crawley, *Chem. Ind.*, 45 (1953) 1205.
- 15 - K.L. Mittal, *Surface Contamination*, Vols. 1 and 2, Plenum, New York, 1979.
- 16 - R. C. Mendes de Barros, E. J. corat, N. G. Ferreira, T. M. de Souza, V. J. Trava-Airoldi, N. F. Leite, K. Iha, *Diamond and Related Materials* 5 (1996) 1323.
- 17 - Pinto, Mary C., *Relatório Parcial de Atividades PIBIC*, (1996).
- 18 - Souza, Teófilo M., et al., *Adhesion of the CVD Diamond Film Deposited on Ti6Al4V Alloy in Various Temperatures*, 8th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, February 2-7, 1997.
- 19 - D. R. Lide (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (73rd edn.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1992-1993.
- 20 - J. Timmermans, *Physico-Chemical constants of Pure Organic Compounds*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- 21 - C. D. Hodgson, R. C. Weast, R. S. Shankland and S. M. Selby (eds.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (44th edn.), CRC Press, Cleveland, OH.

7 - APÊNDICE :

APÊNDICE A

Tabela 1 da Ref.[16]

Dispersion Liquids for Substrate Seeding

Dispersion liquid	Surface tension at 20 °C (mN m ⁻¹)	Viscosity at 25 °C	Vapor pressure at 25 °C (kPa)	Dipole moment (D)	Density at 25 °C (g ml ⁻¹)	Nucleation density ^a (cm ⁻²)
Ethanol	22.75 (vapor)	1.074	7.9	1.69	0.7873	5.76 × 10 ⁶
2-Propanol	21.70 (air/vapor)	2.038	6.1	1.56	0.7827	3.36 × 10 ⁶
Water	72.75 (air)	0.890	3.2	1.854	0.9982 (20 °C)	5.97 × 10 ⁶
Acetone	23.70 (air/vapor)	0.306	31	2.88	0.7856	2.48 × 10 ⁷
Cyclohexane	25.50 (air)	0.894	13	0	0.7731	7.73 × 10 ⁷
Toluene	28.50 (vapor)	0.560	3.8	0.375	0.8647	8.92 × 10 ⁷
Xylene	28.37 (vapor)	0.603	1.19	0	0.8577	1.23 × 10 ⁸
Benzene	28.85 (air)	0.604	12.7	0	0.8729	1.31 × 10 ⁸
Methanol	22.61 (air)	0.544	17	1.70	0.7872	1.41 × 10 ⁸
Carbon tetrachloride	26.95 (vapor)	0.908	15	0	1.5833	1.53 × 10 ⁸
n-Heptane	20.14 ^b	0.387	6.1	0 ^c	0.6816	1.45 × 10 ⁸
n-Hexane	18.43 (air)	0.300	20	0 ^c	0.6563	4.21 × 10 ⁸
n-Pentane	16.05 ^b	0.224	69	0 ^c	0.6215	4.85 × 10 ⁸

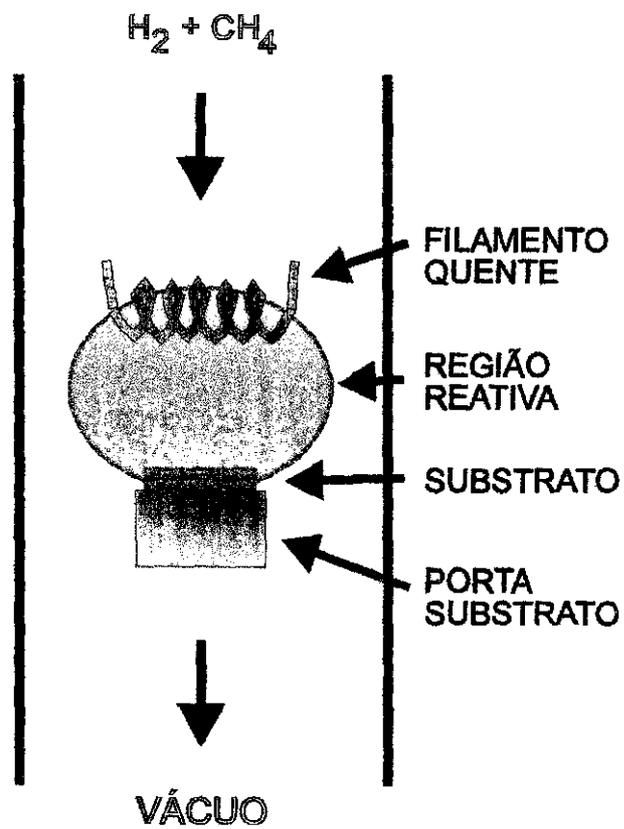
Data from Ref.[19] except where indicated otherwise.

^a After growth for 30 min

^b From Ref.[20]

^c From Ref.[21]

APÊNDICE B



Esquema de Reator Assistido por Filamento Quente (HFCVD).