



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 PARCIAL DE ATIVIDADES

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DIAMANTE SINTÉTICO

MARY CHRISTIANE PINTO

ORIENTADORA : Dra. NÉLIA FERREIRA LEITE

1 - INTRODUÇÃO :

O crescimento artificial de diamante foi uma das áreas de maior atração científica e tecnológica da década passada. Entretanto esta década, exige maiores esforços científicos e tecnológicos para se obter conhecimentos sobre os mecanismos físicos e químicos envolvidos no processo de crescimento, assim como uma ampliação das áreas de aplicação do diamante artificial.

Sendo o diamante um material de propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas excepcionais e, havendo a possibilidade de recobrir diferentes materiais em vários formatos e áreas com filmes de diamante, de forma relativamente simples e barata, os investimentos em pesquisas nesta área se tornam superiores ao de outras de grande impacto.

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 [5], 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).

Estudou-se não só o processo CVD, mas também os fatores precedentes que podem influenciar na obtenção dos filmes de diamante sob o processo acima citado.

O motivo de se utilizar o Ti6Al4V, como substrato no crescimento de filmes de diamante, é a larga utilização e aceitação desta liga em diversas áreas.

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 [1]. O fator resistência é também responsável pela crescente utilização deste metal em aplicações automotivas. Sua excelente resistência à corrosão se tornou um atrativo às indústrias de processamento químico, que utiliza o titânio em equipamentos para processos ácidos, orgânicos, cáusticos e soluções salobres [2,3,4].

Devido ao seu baixo peso e sua alta resistência, o Ti6Al4V é usado, especialmente, em sistemas criogênicos, equipamentos de artilharia, componentes para compressor e também, devido à sua bio-compatibilidade, esta liga tem sido usada como próteses em múltiplas funções. O Ti6Al4V possui uma baixa resistência ao desgaste. A adição de um filme fino de diamante por CVD pode oferecer uma vida prolongada à este material em muitas aplicações.

O tratamento da superfície do substrato é de grande importância na nucleação e demais características do filme de diamante 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.

Superfícies expostas à uma atmosfera não apropriada, geralmente, são contaminadas. Qualquer material e/ou energia não desejada é considerada uma contaminação. A contaminação da superfície pode ser gasosa, líquida ou sólida, característico e, possivelmente, apresenta influências sobre o filme. Além disto, esta contaminação pode ser iônica ou covalente e orgânica ou inorgânica em seu caracter químico. Isto pode originar de um número de fontes e, a primeira contaminação é muitas vezes uma parte do processo utilizado na preparação da superfície. As reações químicas, os fenômenos de descarga e absorção, os procedimentos de lavagem e secagem, os tratamentos mecânicos, assim como os processos de difusão e segregação podem oferecer variações nas composições da contaminação da

superfície. A maioria das investigações e aplicações técnicas e científicas mostram que, de qualquer modo, é necessário a limpeza da superfície em estudo.

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

De acordo com o princípio descrito na ref.[6], o grau de limpeza da superfície segue os dois critérios seguintes :

- a limpeza da superfície deve ser boa o bastante para o processamento posterior;
- a limpeza deve ser suficiente para assegurar o sucesso do produto para o qual a mesma será usada.

Há distinção entre os métodos de limpeza aplicáveis às condições atmosféricas e os aplicáveis ao vácuo. Em todos os casos, onde há o manuseio do substrato e é requerido o uso de solventes, a limpeza não pode ser realizada sob vácuo.

A limpeza das superfícies com solventes é um procedimento comum, que é sempre incluído quando se discute a limpeza de superfícies de vidro, silício, quartzo e metais. Nesse processo, vários tipos de solventes são utilizados. A distinção deve ser feita entre a água desmineralizada ou sistemas aquosos, tal como água com detergentes diluídos em ácidos ou bases, e solventes não-aquosos, tais como álcool, acetona, derivados do petróleo e hidrocarbonetos clorados ou fluorados. Emulsões e vapores de solventes também são utilizados na limpeza de superfícies.

O tipos de solventes usados dependem da natureza dos contaminantes. Existem muitos trabalhos na literatura especializada sobre a limpeza de superfícies por solventes. Alguns exemplos são encontrados na ref.[7-15].

Limpezas com solventes são largamente utilizados, mas são inadequados em muitos casos, particularmente, onde os próprios solventes são os contaminantes. No entanto, em nenhum método foi conseguido a total simplicidade das características, o baixo custo e a eficácia.

A limpeza com ultra-som é um método vantajoso na remoção de contaminantes que aderem fortemente à superfície. Este processo produz uma ação de limpeza física intensa e é, portanto, uma técnica muito eficaz para retirar partículas vinculadas à superfície.

Ácidos inorgânicos, bases e fluidos neutros de limpeza são usados em conjunto com o ultra-som, assim como os líquidos orgânicos. A limpeza é realizada em um tanque de aço inoxidável, contendo o fluido de limpeza, e equipado com transdutores na base ou nas paredes laterais. Estes transdutores transformam uma entrada elétrica oscilatória em uma saída mecânica vibratória.

A ação destas ondas sonoras oferecem cavitação entre a superfície e a interface do líquido de limpeza. A pressão instantânea gerada por pequenas bolhas implodindo, pode alcançar cerca de 1atm. Esta cavitação é o primeiro “mecanismo” de limpeza neste sistema, embora os detergentes são às vezes utilizados para auxiliar na emulsificação ou dispersão das partículas liberadas.

Além de outros fatores, um aumento na potência de entrada proporcionará uma cavitação de elevada densidade na superfície, que por sua vez aumenta a eficiência da limpeza. Os tempos de limpeza em ultra-som estão entre alguns segundos e alguns minutos.

A limpeza ultra-sônica é utilizada para remover os resíduos do agente de polimento, visto que o polimento é muitas vezes usado em seqüências de limpeza para produzir, facilmente, superfícies com nível de contaminação residual muito baixa para a deposição posterior de filmes finos de diamante. As facilidades de limpeza por ultra-som são de preferência colocadas em locais limpos.

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.

A aderência do filme de diamante sobre substrato foi considerada. As investigações em andamento, estudam a sistemática do crescimento de diamante sobre substrato de liga de titânio (Ti6Al4V) com especial atenção ao stress do filme, que aparece durante o processo de crescimento. A taxa de nucleação e os parâmetros de crescimento dos filmes foram estudados em função das técnicas de preparação do substrato.

2 - PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS :

Os substratos Ti6Al4V possuem formato cilíndrico com aproximadamente 8mm de diâmetro e 2mm de altura.

Foram desenvolvidos quatro métodos, descritos a seguir.

No método 1, a superfície foi tratada com diferentes lixas em ordem de granulometria decrescente, utilizando água deionizada e desmineralizada com pasta de diamante (grãos de $0,25\mu\text{m}$), resultando em um processo de polimento abrasivo, que se difere do método 3 na utilização de um agente químico no tratamento da superfície (ácido oxálico), resultando em um processo de polimento químico.

No método 2, os substratos foram preparados por polimento e banho de limpeza ultrassônica convencionais. Diferente da maior parte dos processos de preparação de substrato através do banho em ultra-som em suspensão de pó de diamante, com o objetivo de criar uma camada de pó de diamante uniforme, facilitando a nucleação do filme de diamante durante o crescimento do mesmo, sendo este um processo de semeadura ou "seeding". Processo este que também é aplicado ao método 4, com diferença na utilização de um agente químico no tratamento da superfície (ácido oxálico).

O líquido de dispersão (hexano), utilizado nos métodos 2 e 4 para o banho em ultra-som em suspensão de pó de diamante, tem suas principais características apresentadas no *APÊNDICE A [19]*. O líquido utilizado possuía alta pureza e, o pó de diamante com grãos de $0,25\mu\text{m}$ era de muito boa qualidade. Estes grãos estão disponíveis comercialmente e, podem oferecer um limite de densidade de nucleação da ordem de $1,6 \times 10^9$, que é conveniente em muitas aplicações.

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 [19]*. Por este motivo é que se utilizou tais substâncias nos métodos de limpeza e polimento deste trabalho. O que vem justificar o uso do hexano como líquido dispersante, também é o seu momento dipolo. O líquido que tem um momento dipolo igual a zero não possui poder de limpeza, o que permite que o pó de diamante seja simplesmente depositado sobre a superfície do substrato.

Para se trabalhar um material mole, o ácido oxálico ajuda substancialmente na remoção química de partículas metálicas inseridas na superfície.

O Ti6Al4V é um material que não adquire superfície de aspecto espelhado através do processo de polimento abrasivo. Com base em pesquisas, o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) 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. Por este motivo as etapas dos métodos 1 e 2 foram modificadas, afim de se adquirir a superfície espelhada e garantir o sucesso do filme que se deseja crescer sobre o substrato Ti6Al4V. O

novo processo vem substituir a água deionizada e desmineralizada pelo ácido oxálico a 10% em volume, resultando em um processo de polimento químico.

MÉTODO 1 :

A superfície recebe um polimento abrasivo, através de uma seqüência de lixas 320, 400, 600 e 1000 com água deionizada e desmineralizada. A cada troca de lixa é importante que se lave a superfície com a água já citada, afim de que a superfície esteja livre das partículas da lixa anterior. Caso contrário, se tornam os contaminantes na próxima fase. Após a lixa 1000, a amostra passa por um banho em ultra-som de aproximadamente 5 minutos em acetona.

O polimento final é realizado com pasta de diamante com grãos de 0,25 μ m com água deionizada e desmineralizada.

A limpeza é finalizada com um banho em ultra-som por 5 minutos em acetona. A secagem é realizada naturalmente.

MÉTODO 2 :

As etapas de limpeza são idênticas às do método 1, porém a amostra passa, ainda, por um banho em ultra-som em suspensão de pó de diamante (grãos de 0,25 μ m) com hexano, por aproximadamente 5 minutos, sendo este banho o processo de semeadura. A secagem é realizada naturalmente.

A superfície, depois de seca, deve apresentar uma camada fina de pó de diamante. Caso a camada sobre a superfície esteja densa, a amostra passa por outro banho em ultra-som somente em hexano por alguns minutos, retirando o excesso de pó de diamante depositado sobre a superfície durante o banho anterior. A secagem é realizada naturalmente.

MÉTODO 3 :

As etapas de limpeza seguem com a seqüência das lixas 320, 400 e 600 com água deionizada e desmineralizada, com lavagens com água desmineralizada a cada troca de lixa. Depois, segue a lixa 1000 com ácido oxálico, lavando ao final do lixamento com a mesma água. O substrato passa, então, por um banho em ultra-som em acetona durante 5 minutos. A secagem é natural.

Por fim, a superfície é polida com pasta de diamante (grãos de 0,25 μ m) com ácido oxálico, seguido por um banho em ultra-som, durante 5 minutos, em acetona. A secagem é realizada naturalmente.

MÉTODO 4 :

As etapas de limpeza são idênticas às do método 3, porém a amostra passa por um banho em ultra-som com pó de diamante (grãos de 0,25 μ m) em suspensão com hexano, por aproximadamente 5 minutos. A secagem é realizada naturalmente.

A superfície, depois de seca, deve apresentar uma camada fina de pó de diamante. Caso a camada sobre a superfície esteja densa, a amostra passa por outro banho em ultra-som somente em hexano por alguns minutos, retirando o excesso de pó de diamante depositado sobre a superfície durante o banho anterior. A secagem é realizada naturalmente.

3 - RESULTADOS :

Os resultados obtidos através do método 1 não atingiram seus objetivos, uma vez que não se adquiriu uma superfície suficientemente limpa durante o processo de polimento abrasivo, sendo este substituído posteriormente, pelo método 3. Este se mostrou eficiente na obtenção da superfície de limpeza desejada com o uso do ácido oxálico durante o processo de polimento. O aspecto espelhado é um fator que confere a eficácia do processo de polimento e limpeza de superfícies metálicas.

O processo de sementeira, realizado no método 2, teria como finalidade melhorar a densidade de nucleação com relação ao método 1. Porém, os resultados adquiridos não foram os preliminarmente previstos, pois não houve melhoras consideráveis nas características do filme de diamante crescidos em substratos sob as condições do método 2.

Estando a superfície espelhada, adquirida pelo método 3, o processo de sementeira pode alcançar seus objetivos de melhorar a densidade de nucleação pelo método 4, embora este não tenha mostrado grandes avanços com relação à adesão do filme de diamante ao Ti6Al4V. A adesão do filme de diamante ao Ti6Al4V é um problema influenciado por outros fatores, além dos apresentados neste trabalho e, que continuam em estudos posteriores.

A Fig.1 apresenta um filme de diamante crescido sobre uma superfície polida (método 3) de Ti6Al4V e, a Fig.2 apresenta um filme de diamante crescido sobre uma superfície polida e com o processo de sementeira (método 4) de Ti6Al4V.

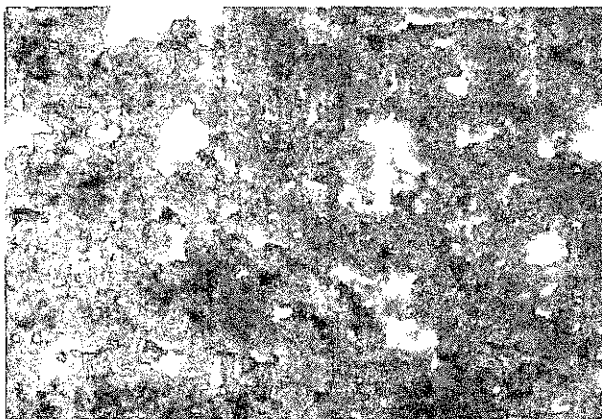


Fig.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura do substrato Ti6Al4V pelo método 3.

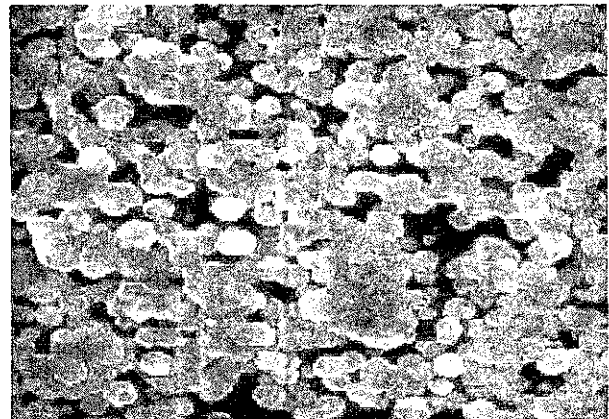


Fig.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura do substrato Ti6Al4V pelo método 4.

4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS :

A superfície espelhada melhora consideravelmente a qualidade e adesão do filme de diamante ao substrato, de forma que o processo de polimento abrasivo, utilizado nos métodos 1 e 2, não se mostrou eficiente, preferindo o processo de polimento químico com ácido oxálico, utilizado nos métodos 3 e 4.

A pasta de diamante, utilizada nos métodos apresentados neste, como etapa final de polimento é de grande importância na obtenção da preparação final da superfície espelhada. Nos próximos estudos, pretende-se substituir a pasta de diamante por uma seqüência de pó de

alumina de grãos 9 μ m e 5 μ m com ácido oxálico, investigando assim, a influência da pasta de diamante e de outras possibilidades na nucleação do filme de diamante.

O processo e sementeira tem como objetivo melhorar a nucleação do diamante, porém os fatores que influenciam este processo, que por conseqüência influencia na adesão do filme de diamante ao substrato Ti6Al4V, estão em fase de estudos.

5 - CONCLUSÃO :

Os estudos realizados para desenvolver as técnicas de limpeza das superfícies do substrato Ti6Al4V, trouxe-me conhecimentos fundamentais com relação ao tratamento de superfícies metálicas de forma geral. A aplicação dos métodos de limpeza, desenvolvidos com base nos conhecimentos adquiridos, veio ampliar meu interesse pelos parâmetros que influenciam o crescimento dos filmes de diamante sobre a liga Ti6Al4V e pela caracterização do filme de diamante através da técnica SEM, da técnica de espalhamento RAMAN e da indentação. O uso contínuo do laboratório na preparação dos sustratos, proporcionou-me o convívio com diferentes processos de crescimento do filme de diamante-CVD, principalmente o assistido por filamento quente. Com tudo, depois de um longo tempo trabalhando na preparação das amostras, estou trabalhando no crescimento do filme de diamante-CVD por filamento quente, operando o reator e controlando os parâmetros de crescimento. O próximo passo do meu trabalho será o de estudar a aderência do filme de diamante ao substrato de ligas de titânio. O estudo do efeito de stress do filme de diamante e a modificação de superfície do substrato será bastante enfatizado.

6 - REFERÊNCIAS :

- 1 - 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.
- 2 - M. J. Donachie, Jr., ed., Titanium and Titanium Alloys, American Society for Metals, Metals Park, Oh, 1982.
- 3 - C. S. Young, J. C. Durham, Eds., Industrial Application of Titanium and Zirconium, ASTM spt 917, 1986.
- 4 - F. H. Froes, D. Eylon, and H. B. Bomberger, ed., Titanium Technology : Present Status and Future Trends, Titanium Development Association, Dayton, Oh, 1985.
- 5 - Trava-Airoldi, Vladimir J., Corat E. J., Baranauskas, V., Diamond CVD : Emerging Technology for Tooling Applications - Advanced Ceramic Tools for Machining Application - III, In the Press.

- 6 - K.L. Mittal, Surface Contamination, Vols. 1 and 2, Plenum, New York, 1979.
- 7 - L. L. Hench and E. C. Ethridge, ref.[1], Vol. 1, p. 313.
- 8 - P. B. Adams, ref.[1], Vol. 1, p. 327.
- 9 - S. Tsuchihashi, Kagaku, 33 (7) (1978) 545.
- 10 - P. B. Adams, J. Testing Evaluation 5 (1977) 53.
- 11 - C. G. Patano and L. L. Hench, J. Testing Evaluation 5 (1977) 66.
- 12 - L. Holand, Properties of Glass Surfaces, Chapman and Hall, London, 1964.
- 13 - W. W. Fletcher, E.S. Keir, P. G. Johnson and B. Slingsby, Glass Technol., 3 (1962) 195.
- 14 - T. Putner, Brit. J. Appl. Phys. 10 (1959) 332.
- 15 - R. H. A. Crawley, Chem. Ind., 45 (1953) 1205.
- 16 - D. R. Lide (ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics (73rd edn.), CRC Press, Boca Raton, FL, 1992-1993.
- 17 - J. Timmermans, Physico-Chemical constants of Pure Organic Compounds, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1965.
- 18 - 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.
- 19 - 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.

7 - APÊNDICE :

APÊNDICE A

Tabela 1 da Ref[19]

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[16] except where indicated otherwise.

^a After growth for 30 min

^b From Ref[17]

^c From Ref[18]