

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE CVD SOBRE NIÓBIO

Faria, Luciano Cardoso, lucianofaria23@hotmail.com.
Souza, Teófilo Miguel, mcpnum1@yahoo.com.br.

UNESP – Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Guaratinguetá, SP.

Resumo: *O Brasil lidera o mercado de nióbio com uma participação de 92,4% da produção mundial e possui em seu território cerca de 90% de toda a reserva existente no mundo. O nióbio tem uma excelente resistência à corrosão, possui alta condutibilidade térmica e elétrica. Devido a estas propriedades, ele vem sendo utilizado em diversas áreas como indústrias espaciais, nucleares e aeronáuticas. Por outro lado temos o diamante sintético, que apresenta excelentes propriedades mecânicas e baixo fator de atrito. Este trabalho apresenta o estudo da possibilidade de deposição de diamante sintético nas superfícies de amostras de nióbio, utilizando o método de deposição química na fase vapor por filamento quente. As amostras foram caracterizadas através da análise por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e dispersão de energias por raios X. A morfologia do filme foi homogênea. Nos crescimentos a 600 °C, o filme de diamante aderiu à superfície do nióbio, porém para crescimentos a 700 e 800 °C ocorreu descolamento do filme de diamante da superfície do substrato.*

Palavras-chave: *Nióbio, Diamante artificial.*

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta a análise da possibilidade de crescimento de diamante sintético sobre a superfície de substrato de nióbio, sendo avaliadas as características do diamante formado, bem como a espessura e a massa do filme para alguns níveis de temperatura.

O crescimento do filme de diamante CVD foi feito utilizando reator de filamento quente. Todo o experimento foi executado no laboratório de diamante CVD existente no campus da UNESP – Guaratinguetá. A avaliação da superfície do substrato e do filme formado foi feita utilizando microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e dispersão de raios X. Estas análises foram feitas utilizando os laboratórios do DEMAR (USP-Lorena), do CTA e o laboratório de diamante CVD da FEG – Unesp - Guaratinguetá.

O principal benefício do processo de crescimento de diamante no substrato de nióbio é conferir ao mesmo melhores propriedades mecânicas como dureza e redução do fator de atrito. Devido as suas propriedades, o diamante é considerado um material nobre e tem sido utilizado em várias aplicações tecnológicas, tais como no uso de fabricações de ferramentas de corte, no mercado de granulometria para polimento de materiais, como semicondutor na eletrônica, entre outros. O alto preço do diamante natural e sua escassez na natureza têm despertado o interesse de pesquisadores em dominar os métodos artificiais para produção de diamante. O método que vem suprindo a necessidade de mercado é o HPHT (High Pressure – High Temperature). O método CVD (Chemical Vapor Deposition) tem sido estudado e grandes avanços têm sido alcançados.

O nióbio é um material que apresenta boas propriedades mecânicas, possui excelente resistência à corrosão, alta condutibilidade térmica e elétrica. Devido a estas propriedades, o nióbio é amplamente utilizado em diversas áreas como: indústrias espaciais, aeronáuticas, nucleares, etc. O Brasil é o país que detém praticamente toda a reserva mundial, tendo em seu território mais de 90% de todo o nióbio existente no mundo. Buscar meios de otimizar as propriedades do nióbio seria uma forma de aumentar a utilização do mesmo e, com isso, a exploração desta imensa reserva que o Brasil possui, traduzindo em aumento de receita para nosso país.

2. NIÓBIO

O nióbio (Nb) é um elemento metálico não ferroso que possui número atômico 41 na tabela periódica. Possui massa específica de 8,57 g/cm³ e ponto de fusão igual a 2.468 °C. Este elemento foi descoberto por Charles Hatchett, na Inglaterra, no início do século passado, sendo chamado inicialmente de colúmbio. Posteriormente, o químico alemão Heinrich Rose, ao separá-lo do tântalo, pensou se tratar de um novo elemento e deu-lhe o nome de nióbio como

homenagem a Níobe, filho do rei Tântalo da mitologia. Sua ocorrência na natureza está sob a forma de pirocloro, que é a associação de colombita-tantalita ou carbonatitos de maciços alcalinos (Silva, 2007).

Até o final da década de 50, o nióbio era obtido como subproduto do tratamento das colombitas e tantalitas, minerais pouco abundantes, o que fazia que seu preço fosse um pouco elevado e seu uso fosse restrito a aplicações especiais. Porém descobertas significativas de reservas foram feitas, principalmente em Araxá (MG), além disso, foram desenvolvidas técnicas de aproveitamento na década de 60 e com isso houve uma mudança brusca em relação ao preço e disponibilidade deste produto (Silva, 2007).

2.1. Características e propriedades

O nióbio é um metal dúctil que, à temperatura ambiente, tem boa resistência à ação de ácidos e apresenta elevada resistência à corrosão. Também possui excelente condutividade térmica e elétrica. Apresenta coloração cinza, que pode ser alterada para azul, após longo contato com o ar à temperaturas ambientes. A alta resistência à corrosão está relacionada ao fato do nióbio pertencer a um grupo de metais que formam um tipo de óxido compacto, estável, sem porosidade e com baixa dissolução (Silva, 2007).

A Tabela 01 apresenta as principais propriedades do nióbio.

Tabela 1 – Propriedades do nióbio

Propriedade	Valor/Característica	Unidade
Densidade	8570,6	Kg/m ³
Estrutura cristalina	cúbica de corpo centrado	
Ponto de fusão	2477	°C
Ponto de ebulição	4744	°C
Pressão de vapor	0,0755	Pa
Calor específico	265	J/Kg.K
Condutividade elétrica	6,93*10 ⁶	m-1.Ω-1
Condutividade térmica	53,7	W/m.K

2.2. Aplicações e reservas

O nióbio começou a ser utilizado, em maior escala, a partir da década de 50, onde aconteceu a corrida espacial. O nióbio foi utilizado para desenvolvimento de ligas aplicadas em diversas indústrias como aeronáutica, siderúrgica, espacial e nuclear. A utilização do nióbio em ligas de aços baixa liga e de alta resistência é muito importante, pois confere, aos mesmos, melhores propriedades. O nióbio também é utilizado em ligas que operam a altas temperaturas, para utilização em turbinas de aeronaves, por exemplo, também é utilizado na produção de ligas supercondutoras e de aços inoxidáveis (Quelhas,2007).

Hoje existe uma enorme gama de produtos que contém nióbio, como em lentes para câmeras, em contatos elétricos, em cerâmicas utilizadas na eletrônica, aplicações em gerais nas indústrias navais e ferroviárias, tubulações de construções civis, peças de automóveis.

O Brasil possui aproximadamente 90% das reservas, possíveis de explorar, em todo o mundo, sendo que o consumo anual é em torno de 37.000 toneladas. Das reservas brasileiras, aproximadamente 95% estão localizados em Araxá (MG), sendo explorado pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) (Silva, 2007).

3. DIAMANTE SINTÉTICO

Ao longo da história, o diamante sempre foi admirado cientificamente e tecnologicamente por suas propriedades singulares. Porém a utilização do diamante natural em larga escala, para aplicações tecnológicas, é extremamente inviável devido ao seu alto custo e as suas limitações técnicas, por isso o estudo e o aperfeiçoamento do processo de produção de diamante sintético tem sido amplamente estudado (Bueno; Souza, 2004).

O diamante sintético pode ser produzido por vários métodos, porém os dois principais são: o método HPHT (do inglês “High Pressure High Temperature”) e o método CVD (do inglês “Chemical Vapor Deposition”), que será o método utilizado neste trabalho (Souza, 1998).

O diamante é uma forma alotrópica do carbono que possui uma ligação química covalente, sendo a mais forte da natureza. Foi descoberto no século XVIII, porém como é um produto meta-estável nas condições ambiente, só foi possível ser sintetizado, a partir da grafita em 1954, sendo submetido a pressões superiores a 60.000 atm e a temperaturas superiores a 2.000 °C (Souza, 2008).

O método citado acima é o método de alta pressão e alta temperatura (HPHT), que vem contribuindo nos últimos quarenta anos para a produção industrial, fornecendo cerca de setenta e cinco toneladas por ano (Bueno; Souza, 2004).

Porém, uma variedade de potenciais aplicações requer filmes finos e recobrimentos que não são possíveis de ser obtido pelo método HPHT. Isso fez com que, paralelamente, os Estados Unidos e a Rússia desenvolvessem estudos através da cinética da pirólise de várias misturas de hidrogênio e hidrocarbonetos e seus mecanismos de nucleação e crescimento à baixa pressão (Davis, 1993).

Com isso, no mesmo ano da publicação do estudo com o método HPHT (1954) foram publicados os primeiros indícios de obtenção de diamante artificial pelo método CVD, sendo o mesmo à baixa pressão e temperatura inferior a 1000 °C. Porém, devido à baixa taxa de crescimento do método CVD, não houve interesse comercial pelo mesmo, o que fez com que o método HPHT se destacasse e se tornasse responsável pela maior parte do diamante industrial utilizado no mundo (Souza, 2008).

A dificuldade em compreender os fenômenos físicos e químicos envolvidos no processo CVD e o fascínio na possibilidade de crescer diamantes em diversos materiais, com diversas formas, tanto em filmes finos como em filmes auto-sustentados, fizeram com que estudos continuassem a ser feitos neste método (Bueno; Souza, 2004). Com isso, no final da década de 70 e início da década de 80, através de intensas pesquisas nas escolas russas, foi descoberto que o átomo de hidrogênio podia funcionar como elemento ativador (Souza, 2008).

A partir de 1982 grupos japoneses divulgaram a síntese de diamante a taxa de alguns microns por hora, usando diversas técnicas, como: filamento a quente, descarga de microondas e decomposição de gases. As pesquisas neste método cresceram relativamente, no início da década de noventa havia cerca de mil grupos envolvidos, sendo que atualmente inúmeras pesquisas têm sido efetuadas para aperfeiçoamento do método CVD e aplicações em diversas áreas (Souza, 1998).

O diamante tem sido o material que desperta maior interesse econômico na natureza, por suas propriedades singulares, que possibilitam uma vasta gama de aplicações. O filme de diamante CVD é observado como um material estratégico economicamente, pois, com um custo ameno, consegue-se obter grandes possibilidades de aplicações e propriedades peculiares conforme abaixo (Souza, 2008):

- a) É o material mais duro existente;
- b) Possui um coeficiente de atrito muito baixo;
- c) Possui condutividade térmica altíssima, sendo cinco vezes superior à do cobre;
- d) É transparente a radiação na região espectral, desde o ultravioleta até o infravermelho;
- e) Tem alto índice de refração;
- f) É resistente a radiação cósmica e nuclear;
- g) É quimicamente inerte para temperaturas abaixo de 800 °C na presença de oxigênio e a 1550 °C sem oxigênio;
- h) Serve como material hospedeiro para diversos tipos de dopagem;
- i) É um material biocompatível e possui excelente integração óssea.

3.1. Aplicações

Os produtos recobertos com diamante CVD apresentam desempenho superior aos modelos convencionais. O seu grande potencial de aplicações atinge inúmeras áreas tecnológicas, entre elas (Magrineli, 2006):

- Área espacial: utilizado em proteção de células solares e superfícies sujeitas ao ataque de partículas cósmicas, também é utilizado em dissipadores de calor, dispositivos eletrônicos, entre outros.
- Área de microeletrônica: com a possibilidade de obtenção de dispositivos mais eficientes termicamente.
- Área da óptica: com a obtenção de componentes para lasers de alta potência.
- Indústria mecânica: possibilidade de uso em ferramentas de corte, como camada anti-atrito em motores automotivos e aeronáuticos e em proteção de superfícies sujeitas a ambientes agressivos.
- Indústria odontológica e médica: como revestimento em brocas para dentistas, implantes e outros dispositivos.
- Indústria química: como protetores superficiais para ambientes agressivos, em eletrodos para eletro-síntese e eletro-análise.

3.2. Deposição química a partir da fase vapor

Deposição química a partir da fase vapor é um processo de reação química de um composto volátil de um material a ser depositado, juntamente com outros gases, para produzir um sólido não volátil que deposita atômica e molecularmente em determinada região do substrato (Ohring, 1991).

A princípio não seria possível o crescimento de filmes de diamante à baixa pressão, isto porque nas condições típicas de operação do processo CVD, a formação de grafita é energeticamente mais favorável. Isto faz com que não exista um mecanismo químico completamente aceitável para explicar este processo. Para resolver o problema acima, utilizam-se métodos de ativação composta por hidrogênio molecular e um hidrocarboneto que contém o elemento carbono (Davis, 1993).

Ativação é o processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, sendo considerado o principal precursor para o crescimento e dissociação do hidrocarboneto. A principal diferença entre os vários métodos de crescimento disponíveis está justamente no processo de ativação. Um esquema do processo CVD é mostrado na Figura 1 (Davis, 1993).

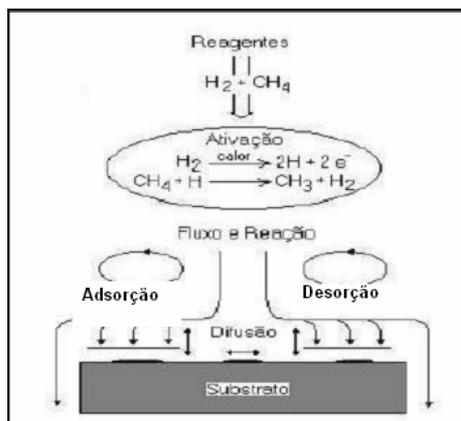


Figura 1 – Esquema do processo CVD. Fonte: Davis,1993.

O processo de deposição apresentado na Figura 1 pode ser, resumidamente, explicado conforme segue:

- A mistura gasosa, de metano e hidrogênio, flui através do reator, passam pela região de ativação e atinge a superfície do substrato.

- O hidrogênio molecular é dissociado para que ocorra a ativação do processo de nucleação e crescimento.

- Após a ativação, começa a nucleação, onde ocorre a formação inicial do cristal, seguida pelo crescimento epitaxial, que faz com que haja deposição adicional de carbono na superfície, para que seja completada a formação do filme (Davis, 1993).

Para que ocorra a ativação é necessário que o gás seja ativado por alta temperatura ou região energética, o que pode ocorrer por plasma, filamento a quente ou chama de combustão, dependendo do processo utilizado.

Baseado nos inúmeros experimentos já realizados, de crescimento de diamante, através do processo CVD, diversos fatores relevantes foram levantados, dentre eles podemos destacar o fato de a co-deposição do grafite acompanhar o processo de crescimento, dependendo da concentração do carbono, do hidrogênio atômico e de compostos halogenados existentes no processo (Bueno, Souza, 2004).

3.3. Técnica de deposição por filamento quente

Existem diversas técnicas de crescimento de diamante CVD, porém a técnica por filamento quente, chamada como HFCVD (do inglês “Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition) é a mais simples e a mais amplamente estudada. Somente esta técnica estará sendo explanada neste trabalho, devido ao fato da mesma ter sido a técnica utilizada durante a realização dos experimentos (Bueno, Souza, 2004).

Embora muitas aplicações necessitem que haja redução de temperatura durante o processo, por exemplo, processamento em semicondutores, a obtenção do crescimento de filmes epitaxiais finos de alta qualidade somente podem ser conseguidos em processos de crescimento CVD à alta temperatura (Ohring, 1991).

As vantagens deste processo são o baixo custo dos equipamentos necessários, facilidade de escalonamentos para deposição em grandes áreas e o conhecimento dos processos químicos envolvidos, o que permite que o mesmo seja amplamente utilizado para estudo dos processos fundamentais envolvidos no crescimento de diamante. Já as desvantagens são: baixa taxa de crescimento, não uniformidade da área depositada, pois existe grande dependência da forma e da proximidade do filamento, e facilidade na quebra dos filamentos carburizados, o que faz que o mesmo não possa trabalhar em ambientes com altas concentrações de oxigênio.

Neste processo os filmes de diamante CVD são depositados sobre a superfície do substrato, utilizando uma mistura gasosa de metano e hidrogênio, ativado por filamentos aquecidos de tungstênio posicionados próximo ao substrato. A função do filamento aquecido é efetuar a dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico. A dissociação catalítica envolve a adsorção do hidrogênio molecular na superfície do filamento, seguida pela evaporação de hidrogênio atômico de volta a fase gasosa.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Primeiramente as amostras de nióbio foram torneadas nas dimensões aproximadas de 10 mm de diâmetro e 1 a 3 mm de espessura. Todo o processo de torneamento foi feito em baixa velocidade e com a utilização de fluido refrigerante para que a temperatura de operação não excedesse 200 °C. Isso evitou que ocorressem significativas alterações na estrutura interna do material devido ao possível encruamento do mesmo. Em seguida foi efetuado o lixamento da superfície onde iria ocorrer o crescimento de diamante CVD.

Após o lixamento, foi efetuado o polimento desta superfície através da utilização de feltro, pasta de diamante e álcool, até que se conseguisse obter uma superfície com grande qualidade superficial e com um mínimo de irregularidades. Após a realização das etapas anteriores, as amostras estavam preparadas para o início dos experimentos, porém alguns dados teriam que ser coletados para posterior comparação após término dos ensaios. Com isso, uma

amostra foi caracterizada através da análise do MEV, EDX e difração de raios X. Além disso, foram verificadas as espessuras de todas as amostras, através da utilização de um micrômetro digital modelo LEE, variação 0 a 25 mm e exatidão de 0,001 mm. Também foi analisada a massa da amostra utilizando uma balança digital Shimadzu modelo AUW220D.

Antes do início do experimento, as amostras foram limpas, utilizando álcool e o manuseio das mesmas foi feito utilizando pinças adequadas. O filme de diamante foi depositado sobre a superfície do nióbio através da utilização do reator de filamento de tungstênio quente, sendo que foi utilizado um único filamento. Todo o sistema por filamento quente é composto por bomba de vácuo, válvulas solenóides, reator, tubos, medidor de temperatura e vazão, fonte estabilizada de corrente e tensão e cilindro com H₂ e metano.

A Figura 2 apresenta o reator e seus periféricos, localizados no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Dispositivos com Diamante CVD e Novos Materiais na UNESP, Campus Guaratinguetá, local onde foram realizados os experimentos.

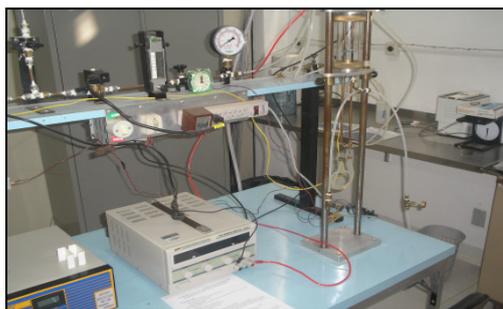


Figura2 – Reator por filamento quente e seus periféricos.

Antes de iniciar o crescimento, foi efetuada a remoção de todo o ar e impureza existente no interior do reator. Isso foi conseguido através da utilização da bomba de vácuo.

As condições típicas de crescimento foram obtidas conforme especificado abaixo:

- substrato: amostras de nióbio com forma cilíndrica com dimensões aproximadas de 10 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.
- gases da mistura: 1,5 % de CH₄, 0,75 % de N₂ e 97,75 % de H₂.
- vazão total dos gases: 100 sccm (standard centímetro cúbico por minuto)
- pressão interna do reator: 6650 Pa (50 Torr).
- filamento de tungstênio com diâmetro de 0,15 mm.
- temperaturas da superfície do substrato: os experimentos foram realizados em três temperaturas distintas, sendo a 600, 700 e 800°C.

Os experimentos foram realizados em três configurações distintas de temperatura do substrato (600, 700 e 800 °C) com o objetivo de avaliar qual a temperatura ideal para o crescimento do diamante CVD sobre o nióbio e com variação de tempo entre quatro e oito horas.

Após o término do crescimento de diamante, sobre a superfície do substrato, foi verificada a variação da massa das amostras, utilizando balança digital, com o objetivo de verificar o aumento da massa e auxiliar no cálculo da espessura do filme de diamante depositado. Com isso consegue-se verificar a massa de diamante depositada e avaliar a taxa de crescimento. Além das análises mencionadas anteriormente, foram efetuadas as caracterizações das amostras através da utilização do microscópio óptico, do MEV, do EDX e da difração de raios X.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Espessura

Neste tópico serão apresentadas as análises efetuadas referentes à espessura do filme de diamante formado sobre a superfície das amostras de nióbio.

Para determinar a espessura média do filme de diamante depositado, deve-se conhecer sua densidade, bem como a densidade e a espessura do substrato, que deve ser medida por um micrômetro digital e utilizar a equação (1) (Souza, Mello, Bueno, 2004):

$$e_{\text{diam.}} = (m_{\text{diam.}} / \rho_{\text{diam.}}) / [(m_{\text{sub}} / \rho_{\text{sub}}) \times (1 / e_{\text{sub}})] \quad (1)$$

onde:

$e_{\text{diam.}}$ é a espessura do filme de diamante em μm ,

$m_{\text{diam.}}$ é a massa do diamante em gramas,

$\rho_{\text{diam.}}$ é a densidade do diamante em g/cm^3 ,

m_{sub} é a massa do substrato em gramas,
 ρ_{sub} é a densidade do material do substrato,
 e_{sub} é a espessura do substrato em μm .

Para encontrarmos a espessura média típica para as configurações de tempo, temos:

- $\rho_{diamante} = 3,51524 g/cm^3$
- $\rho_{sub} = \rho_{nióbio} = 8,57061 g/cm^3$

A Tabela 2 apresenta os dados para cálculo da espessura do filme de diamante.

Tabela 2 – Dados para cálculo da espessura do filme de diamante

tempo (h)	$m_{nióbio}$ (g)	$e_{nióbio}$ (μm)	$m_{diamante}$ (g)
6	2,04224	1620	0,00088
7,5	1,51458	1240	0,00106
8,5	2,97670	3044	0,00170

Com os dados acima, utilizando a equação (1), encontram-se os valores da espessura do filme, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura do filme de diamante depositado e taxa de crescimento

tempo (h)	$e_{diamante}$ (μm)	taxa de crescimento ($\mu m/h$)
6	1,70195	0,28366
7,5	2,11589	0,28212
8,5	4,23853	0,49865

Pode-se verificar que os crescimentos típicos, para seis horas e para sete horas e meia, ficaram bem próximos, porém o crescimento por oito horas e meia ficou muito superior. Isto pode ser explicado pelo fato dos crescimentos realizados por oito horas e meia terem ocorrido em períodos diferentes aos crescimentos realizados por seis e por sete horas e meia. Com isso, pode ter ocorrido alguma variação no fluxo dos gases reagentes o que fez que ocorresse um crescimento maior. Além disso, o crescimento de diamante não é uniforme durante o tempo, ou seja, após determinado tempo de deposição ocorre um significativo aumento da taxa de crescimento, devido ao fato de já ter ocorrido o processo de nucleação, isto pode justificar a maior taxa de crescimento para tempos de deposição de oito horas e meia.

Para se ter uma taxa de crescimento maior seria necessário ter aumentado a vazão total dos gases. Além disso, a utilização de um número maior de filamentos certamente aumentaria a taxa de deposição de diamante.

5.2. Microscopia óptica

Neste tópico são apresentadas as análises efetuadas através da microscopia óptica sobre a superfície das amostras.

A Figura 3 apresenta uma microscopia óptica típica efetuada numa amostra submetida ao processo de crescimento de diamante artificial durante 4 horas a uma temperatura de 600 °C. Podemos identificar a presença de diamante CVD, com direção não definida e com presença de impurezas e incrustações na superfície do filme.



Figura 3 – Microscopia óptica da superfície do diamante CVD crescido à 600°C

A Figura 4 apresenta uma microscopia óptica típica efetuada numa amostra submetida ao processo de crescimento por 4 horas a uma temperatura de 700 °C. Observa-se que ocorreu a formação de filme de diamante sobre a superfície do nióbio, porém ocorreu um pequeno descolamento do mesmo da superfície do substrato, vide região mais escura, isso

pode ser explicado pela diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o nióbio e o diamante artificial (o coeficiente de dilatação térmica do nióbio é cerca de nove vezes superior ao do diamante) o que faz com que acima de determinadas temperaturas ocorra este tipo de descolamento.

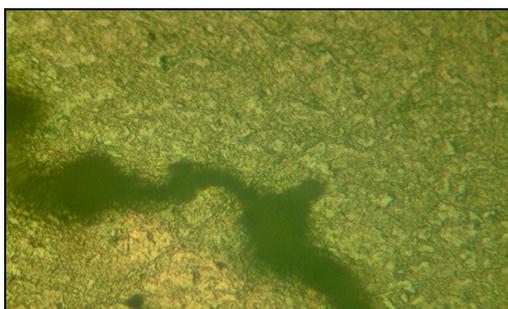


Figura4 – Microscopia óptica da superfície do diamante CVD crescido à 700°C

Comparando as condições de temperatura de crescimento do filme de diamante podemos observar que o crescimento foi favorável para a temperatura de 600 °C, que apresentou um filme uniforme. Porém, para temperaturas bem superiores, a partir de 700 °C, ocorreu o crescimento do filme com a presença de descolamento do mesmo.

5.3. Microscopia eletrônica por varredura (MEV)

Neste tópico são apresentadas as análises efetuadas nas superfícies das amostras utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 5 apresenta a microscopia eletrônica por varredura típica efetuada na superfície da amostra de nióbio que não passou pelo processo de deposição. Podemos ver uma superfície com pouca rugosidade que foi obtida através do processo de lixamento e polimento.

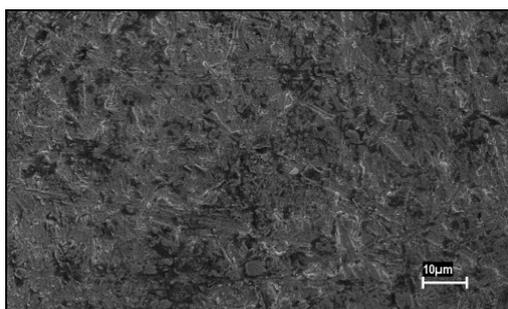


Figura5 – MEV da superfície do Nióbio (1000X)

A Figura 6 apresenta a microscopia eletrônica por varredura típica efetuada na superfície da amostra de nióbio que passou pelo processo de deposição durante sete horas a uma temperatura de 600 °C. Podemos ver que houve aderência do filme de diamante à superfície da amostra sem uma orientação predominante, porém de boa qualidade.

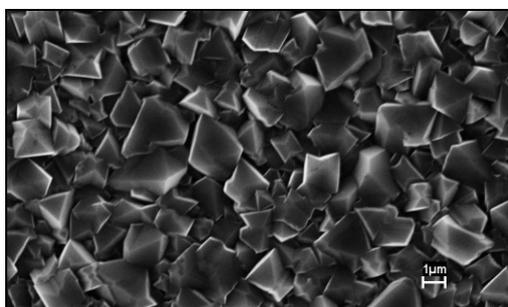


Figura6 – MEV da superfície do filme de diamante crescido a 600 °C (5000X)

A Figura 7 apresenta a microscopia eletrônica por varredura típica efetuada na superfície da amostra de nióbio que passou pelo processo de deposição durante quatro horas a uma temperatura de 800 °C. Podemos ver que o crescimento a esta temperatura, conforme observado na microscopia óptica, apresentou descolamento do filme de diamante da superfície da amostra, devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica.

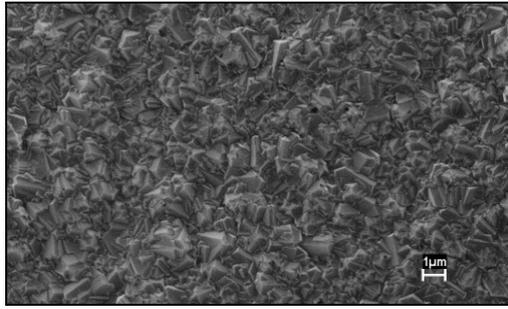


Figura7 – MEV da superfície do filme de diamante crescido a 800 °C (5000X)

Com a análise da microscopia eletrônica por varredura pode-se confirmar o que foi observado pela microscopia óptica, que foi o crescimento de diamante para temperatura de 600 °C e aparecimento de descolamento do filme para temperaturas superiores.

5.4. Dispersão de energias por raios X (EDX)

Neste tópico são apresentadas as dispersões de energia de raios X efetuadas nas superfícies das amostras que ocorreram crescimento de diamante. Na escala horizontal encontramos a energia em keV e na escala vertical temos a intensidade em unidade arbitrária. Devido a um problema no equipamento utilizado, esta análise possibilitou identificar somente os componentes presentes na amostra sem fornecer os valores da porcentagem atômica existente.

A Figura 8 apresenta um EDX típico da parte central da superfície da amostra com crescimento de diamante a 700 °C por quatro horas. Pode-se verificar a presença de carbono em alta intensidade, o que enfatiza a presença de diamante sobre a superfície da amostra. Com relação à presença do tungstênio (W), isto se deve a presença de partículas provenientes do filamento quente de tungstênio utilizado no processo.

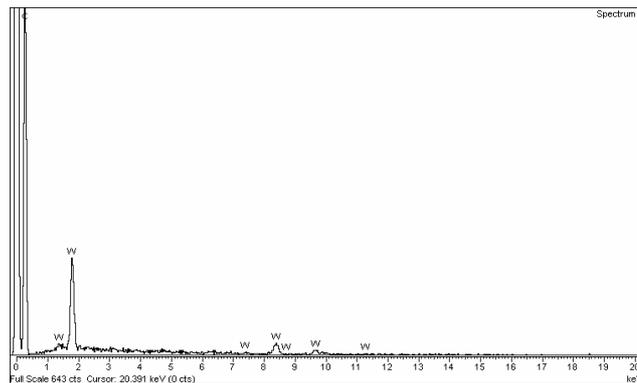


Figura8 – EDX da parte central da superfície do filme de diamante crescido a 700 °C

A Figura 9 apresenta um EDX típico da borda da amostra anterior, local onde visualmente é possível identificar sinais de descolamento. Pode-se verificar a presença do nióbio (Nb), do tungstênio (W), do silício (Si) e do Carbono (C) em pequenas quantidades. Isto comprova que ocorreu o descolamento do filme nesta região e com isto a superfície do substrato (nióbio) ficou exposta. A presença do tungstênio já foi justificada no EDX anterior e a presença do silício se deve a impurezas existentes na superfície da amostra devido ao processo de lixamento.

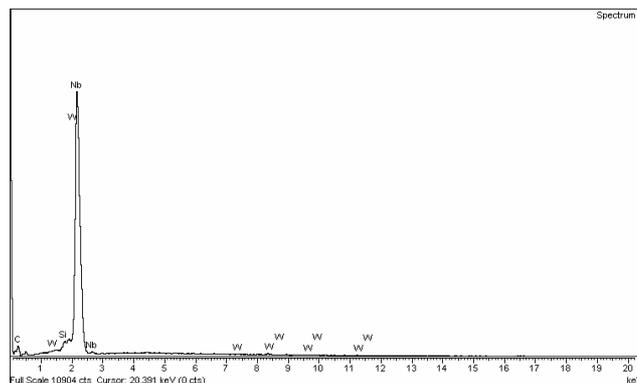


Figura9 – EDX das bordas das superfícies do filme de diamante crescido a 700 °C

Com a análise do EDX pode-se verificar que existe a presença de diamante artificial a 700 °C, porém com descolamento do filme em algumas regiões, principalmente nas bordas.

6. CONCLUSÃO

Após análises dos resultados, pode-se concluir que é possível o crescimento do filme de diamante artificial sobre a superfície do substrato de nióbio. Com relação às configurações de crescimento, comparando primeiramente os tempos de deposição, pode-se ver que crescimentos típicos de quatro horas tiveram a presença de diamante, porém a nucleação não foi completa e com isso o filme formado não foi uniforme.

Para crescimentos típicos de sete horas e meia, encontra-se a presença do diamante artificial, estando o filme uniforme. A taxa de crescimento, nesta condição foi inferior ao crescimento típico por oito horas e meia, que apresentou uma satisfatória taxa de deposição. Também, pode-se concluir que a taxa de crescimento de diamante artificial não é constante ao longo do tempo, pois o crescimento por oito horas e meia apresentou uma taxa de crescimento muito superior as demais configurações.

Comparando as temperaturas na qual foram realizados os experimentos, 600, 700 e 800 °C, pode-se verificar que as amostras que passaram pelo processo de crescimento a 600 °C apresentaram um filme uniforme e de boa qualidade. Já as amostras que passaram pelo processo de crescimento de diamante artificial a temperatura superior a 700 °C apresentaram um filme de diamante com áreas de descolamento devido à diferença do coeficiente de dilatação térmica do diamante e do nióbio.

Portanto, para o crescimento de diamante artificial sobre o substrato de nióbio de forma satisfatória é recomendado crescimento entre 600 e 650 °C e com tempo de deposição superior a cinco horas.

Para prosseguimento e realizações de trabalhos futuros poderão ser feitas análises referentes a:

- otimização da taxa de crescimento do diamante artificial sobre o substrato de nióbio através da variação de parâmetros como: vazão total dos gases reagentes, aumento da quantidade de filamentos utilizados e variação da concentração dos gases reagente.

- viabilização do crescimento do diamante para temperaturas superiores a 700 °C através da variação de algum parâmetro utilizado no experimento.

7. REFERÊNCIAS

- BUENO, J. E. ; SOUZA, T. M. Diamante CVD – O material do século 21. Anais do CONEM 2004, Belém, PA, ABCM, 2004.
- DAVIS, R. F. Diamond films and coatings. New Jersey: Noyes Publication, 1993.
- FURTADO, N. M. D. Superfície e interface em filmes micro e nanoestruturados de silício depositadas por PVD em substrato de aço ferramenta D6. Dissertação de Mestrado, INPE, 2007.
- MAGRINELLI, A. Crescimento e caracterização de filmes de diamante CVD depositados sobre o carbeto de silício. Trabalho Final de Graduação. Guaratinguetá, 2006.
- Ohring, M. The materials science of thin films. 1 Ed. New York: Academic Press, 1991.
- QUELHAS, K. A. S. Estudo da corrosão do nióbio em meio metanólico. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.
- SILVA, A. G. S. G. Estudo do comportamento eletroquímico do Nióbio sob carregamentos e descarregamento de Hidrogênio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2007.
- SOUZA, T. M. Análise de dissipadores de calor com filmes de diamante CVD. Tese Livre Docência Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.
- SOUZA, T. M. Estudo das propriedades mecânicas dos filmes de diamante CVD crescidos sobre a liga Ti6Al4V. Doutorado em Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Química, Lorena, 1998.
- SOUZA, T. M. ; MELLO, J. ; BUENO, J. E. Técnicas de caracterização dos filmes de diamante CVD. Anais do CONEM 2004, Belém, PA, ABCM, 2004.

8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

DIAMOND FILM CHARACTERIZATION ON NIOBIUM

Faria, Luciano Cardoso, lucianocfaria23@hotmail.com.
Souza, Teófilo Miguel, mcpnum1@yahoo.com.br.

UNESP – Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, Guaratinguetá, SP.

Abstract. Brazil is the niobium market leader with a participation of 92.4% of the worldwide production and having in its territory, approximately 90% of all the niobium reserves existing in the world. The niobium is provided with both a highly corrosion resistance and high thermal and electrical conductivity. Because of these properties, it is being used in several areas, such as the spacial, nuclear and aeronautical industries. Besides, there is also the synthetic diamond with excelent mechanical proprieties by showing a low friction factor as well. Thus, this research has the purpose of presenting the study of the possibilities of the synthetic diamond being deposited on the Niobium sample surfaces by using the chemical deposition method, the vapour versus hot filament phase. The related samples have been characterized through analysis made via optical microscopy, sweeping electronical microscopy and X-Ray energy dispersion. The film morphology was homogeneous. At a temperature increase of 600 °C, the diamond film adhered to the niobium surface; however, at temperature increase of 700 and 800°C, the diamond film broke from the substratum surface.

Keywords: *Niobium, CVD Diamond.*

1. RESPONSIBILITY NOTICE

The author(s) is (are) the only responsible for the printed material included in this paper.