

CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE INSERTOS DE CERÂMICA

Daniel Mendes Gomes, dhanielgomes@yahoo.com.br¹
Teófilo Miguel de Souza, mcpcnum1@yahoo.com.br²

^{1,2}Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, 12516-410, Guaratinguetá-SP, Brasil.

Resumo: *Com o avanço da tecnologia no desenvolvimento de máquinas de usinagem, houve a necessidade de desenvolver novos materiais de ferramentas de corte que possuam propriedades como alta resistência ao desgaste, elevada dureza, baixo coeficiente de atrito e alta condutividade térmica, fundamentais para um melhor rendimento do processo de usinagem. A utilização de diamante natural em ferramentas de corte é inviável devido o seu elevado custo, possibilitando o desenvolvimento de pesquisas para obter o diamante sintético através de técnicas como a de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente, por jato de plasma, por plasma de microondas, por chama de combustão. Esta pesquisa, tem como objetivo revestir insertos de cerâmica através da técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente, utilizando uma mistura de metano e hidrogênio, ativado por filamentos aquecidos de tungstênio colocados próximo ao substrato. As técnicas utilizadas para a caracterização foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão de energia de raios X – EDX (Energy Dispersive X-Ray), difração de raios X e pesagem com balança semi-analítica com o objetivo de comprovar existência e caracterizar a formação do filme de diamante sobre o inserto. Analisando os resultados obtidos, conclui-se que foi possível o crescimento e a formação de filmes de diamante CVD sobre cerâmica. As amostras submetidas a crescimentos típicos a 600°C e 7 horas apresentaram os melhores resultados e em crescimentos com temperaturas superiores a 700°C ocorreram descolamentos do filme de diamante do substrato de cerâmica.*

Palavras-chave: *Diamante CVD. Cerâmica. Filamento Quente.*

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas com o objetivo de se obter materiais para ferramentas de usinagem que possuam elevada dureza a quente (dependendo da operação a temperatura da ferramenta pode atingir até 1000°C), resistência ao desgaste, tenacidade e boa estabilidade química, e com isso aperfeiçoar o processo de usinagem combinando uma excelente qualidade com baixo custo.

Esta pesquisa tem como objetivo estudar e verificar a possibilidade de revestir insertos de cerâmica com filmes de diamante CVD através da técnica de filamento quente, e assim, aprimorar suas propriedades mecânicas, possibilitando um aumento significativo da sua vida útil durante o processo de usinagem.

2. CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE INSERTOS DE CERÂMICA

O diamante possui características singulares, como por exemplo, elevada dureza, alta condutividade térmica, ser quimicamente inerte a altas temperaturas, que lhe proporcionam um vasto campo de utilização. Devido à escassez e ao alto custo de se utilizar o diamante natural em escala industrial, foi possível o desenvolvimento de novas técnicas para se obter o diamante sintético, como a de deposição química a partir da fase vapor.

É uma técnica interessante, pois permite a deposição em diferentes materiais e geometrias, sendo a espessuras destes filmes de diamante superiores a 2mm e áreas acima de 500mm², com um extenso range de aplicação como por exemplo, revestimento de ferramentas de corte, camadas anti-atrito para motores automotivos e aeronáuticos, implantes e brocas para dentistas, dissipadores de calor.

Segundo Souza e Bueno (2004), devido à complexidade em se entender os fenômenos físicos e químicos envolvidos nos processos relacionados à produção de filmes de diamante CVD, a técnica de deposição química de diamante através da fase vapor ainda está em desenvolvimento, o que a torna extremamente atrativa para pesquisas e estudos com o objetivo de sua melhor compreensão.

2.1. Técnica de Deposição Assistida por Filamento Quente

Considerada a mais simples dentre as diversas técnicas de crescimento de filmes de diamante existente, a ativação por filamento quente, denominada HFCVD (Hot Filament Assisted Chemical Vapor Deposition) é ao mesmo tempo uma das técnicas mais estudadas (BUENO; SOUZA, 2004).

Esta técnica consiste na deposição sobre um substrato utilizando uma mistura de hidrogênio molecular (H₂) e metano (CH₄), ativados por filamentos aquecidos de tungstênio posicionados próximos ao substrato (BUENO; SOUZA, 2004).

Dentre suas principais vantagens, podemos citar o baixo custo, simplicidade dos equipamentos. Suas desvantagens consistem na não uniformidade do filme, baixa taxa de crescimento.

2.2. Procedimento Experimental

Foram adquiridas amostras de insertos de cerâmica, do tipo Al₂O₃ + Ti (C, N), utilizadas em processos de usinagem, especificamente em torneamento (Figura 01). Antes de iniciar o processo de deposição, as amostras foram identificadas, polidas e submetidas a um processo de limpeza.

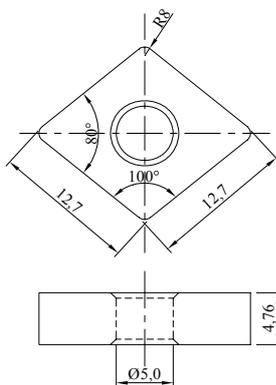


Figura 01 – Desenho ilustrativo das dimensões (em mm) dos corpos de prova

Após a preparação dos corpos de prova, as amostras foram submetidas ao processo de deposição, variando a temperatura e o tempo de deposição em cada experimento, com o objetivo de encontrar a melhor condição para a formação e o crescimento de diamante CVD.

Todas as experiências foram realizadas no Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais – UNESP/Guaratinguetá, ilustrado na Figura 02.



Figura 02 – Fotografia ilustrativa do Laboratório de Diamante CVD e Novos Materiais – UNESP/Guaratinguetá

Os parâmetros adotados para a realização das experiências constam na Tabela 01. Foram fixadas as temperaturas em torno de 600°C e 700°C, com os tempos de deposição entre 4 e 8,5 horas.

Tabela 01 – Condições adotadas para deposição de diamante CVD

Condições adotadas para deposição de diamante CVD			
Temperatura = 700°C	ØFilamento = 0,15mm	Temperatura = 600°C	ØFilamento = 0,15mm
Tempo = 8,5 horas	Vazão = 100sccm	Tempo = 7 horas	Vazão = 100sccm
Corrente = 8,3A	Metano = 1,5%	Corrente = 6,1A	Metano = 1,5%
Tensão = 14,8V	Hidrogênio = 97,75%	Tensão = 11,4V	Hidrogênio = 97,75%
Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%	Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%
Temperatura = 700°C	ØFilamento = 0,15mm	Temperatura = 600°C	ØFilamento = 0,15mm
Tempo = 4 horas	Vazão = 100sccm	Tempo = 4 horas	Vazão = 100sccm
Corrente = 8,7A	Metano = 1,5%	Corrente = 8,7A	Metano = 1,5%
Tensão = 16,0V	Hidrogênio = 97,75%	Tensão = 16,0V	Hidrogênio = 97,75%
Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%	Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%
Temperatura = 700°C	ØFilamento = 0,15mm	Temperatura = 600°C	ØFilamento = 0,15mm
Tempo = 6 horas	Vazão = 100sccm	Tempo = 6 horas	Vazão = 100sccm
Corrente = 7,8A	Metano = 1,5%	Corrente = 11,6A	Metano = 1,5%
Tensão = 14,3V	Hidrogênio = 97,75%	Tensão = 14,9V	Hidrogênio = 97,75%
Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%	Pressão = 50mmHg	Nitrogênio = 0,75%

2.3. Resultados e Discussões

Para a caracterização dos filmes de diamantes, as amostras foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão de energia de raios-X (EDX), difração de raios-X, análise feita através de microscopia óptica e pesagem utilizando balança eletrônica.

Na análise de difração de raios-X (Figura 03), no difratograma da superfície de diamante crescido a 600°C e 7 horas, é possível identificar os picos correspondentes ao diamante CVD em $2\theta = 44,05^\circ$, o pico correspondente a $2\theta = 75,44^\circ$ e ainda o pico correspondente a $2\theta = 91,73^\circ$.

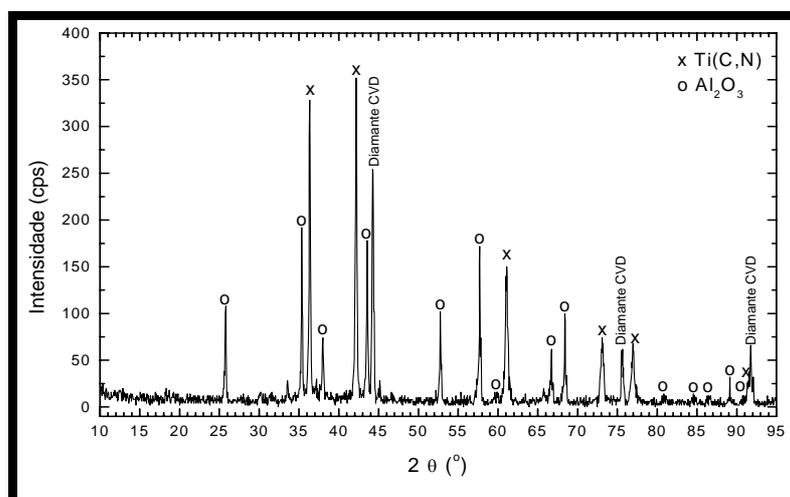


Figura 03 – Difratograma da superfície de diamante crescido a 600°C e 7 horas

Nas análises de EDX, verifica-se a existência de picos que confirmam a presença dos elementos alumínio, titânio, tungstênio e carbono, caracterizando a existência de pelo menos uma das formas amorfas do carbono na superfície da amostra, conforme é mostrado na Figura 04.

A presença de tungstênio é justificada pelo fato de termos utilizado filamento de tungstênio para efetuar o crescimento e formação de filmes de diamante CVD e à atmosfera com presença de carbono.

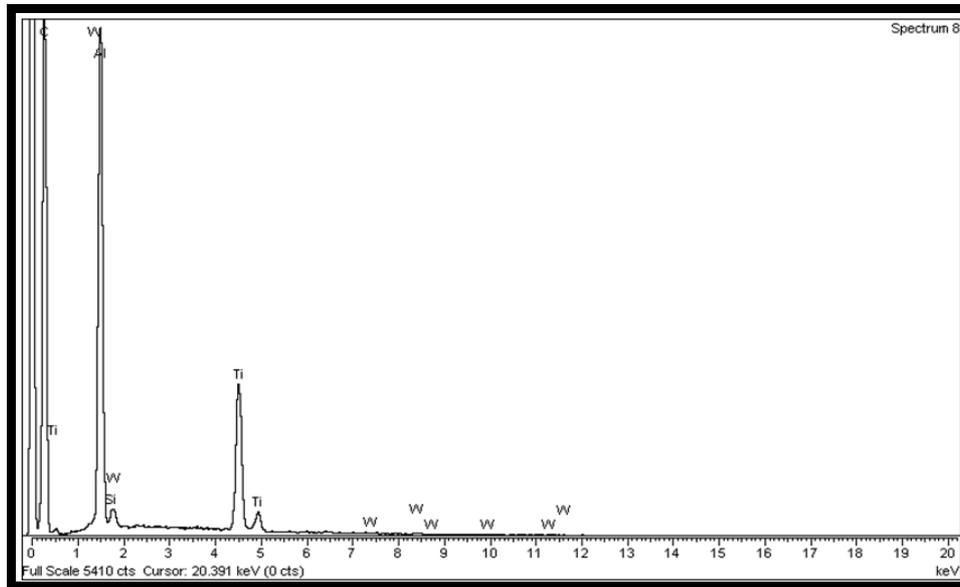


Figura 04 – EDX da superfície de diamante crescido a 600°C e 7 horas

Para quantificar a massa depositada e assim determinar espessura e a velocidade de crescimento do filme de diamante CVD sobre o substrato, um dos métodos adotados consiste na pesagem da massa utilizando uma balança eletrônica, com precisão de 2×10^{-5} g.

Segundo Souza, Mello e Bueno (2004), conhecendo a densidade do filme, a densidade e a espessura do substrato, podemos determinar a espessura do filme de diamante através da equação 1,

$$e_{\text{diamante}} = (m_{\text{diamante}} / \rho_{\text{diamante}}) / [(m_{\text{sub}} / \rho_{\text{sub}}) (1/e_{\text{substrato}})] \quad (1)$$

sendo que:

- e_{diamante} é a espessura do filme de diamante em μm ;
- m_{diamante} é a massa do diamante em gramas;
- ρ_{diamante} 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 exemplificar cálculo da espessura e da velocidade de crescimento do filme de diamante CVD, foram consideradas as amostras com crescimento típico a 600°C e 7 horas. A seguir, temos os dados necessários para efetuar os cálculos:

- m_{diamante} : 0,0004g;
- ρ_{diamante} : 3,51524g/cm³ (CALLISTER, 2002);
- m_{sub} : 2,83281g;
- ρ_{sub} : 4,32413g/cm³;
- e_{sub} : 4,8005x10³ μm .

É importante salientar que a densidade do substrato foi obtida através da massa e das dimensões características da amostra. Sendo assim, baseado na equação 1, temos:

$$e_{\text{diamante}} = (0,0004 \text{ g} / 3,51524 \text{ g}/\text{cm}^3) / [(2,83281 \text{ g} / 4,32413 \text{ g}/\text{cm}^3) (1/4,8005 \cdot 10^3 \mu\text{m})]$$

$$e_{\text{diamante}} = 0,833790 \mu\text{m}$$

Para obter a velocidade de deposição dos filmes de diamante CVD, basta correlacionar a espessura e a massa obtida com o tempo de deposição e a área recoberta com filme de diamante CVD. Abaixo segue os valores obtidos para crescimentos típicos a 600°C e 6 horas.

$$V_{deposição} = 0,138965 \mu\text{m}/\text{h}$$

$$V_{deposição} = 0,877833 \mu\text{g}/\text{h}/\text{cm}^2$$

Para analisarmos a morfologia das amostras após submetê-las ao processo de deposição de diamante CVD, utilizou-se a técnica de caracterização através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Nas Figuras 05 e 66, cujas amostras foram submetidas a crescimento típicos a 600°C e tempos de deposição iguais a 4 e 6 horas respectivamente, observa-se que nas condições de crescimento mencionadas, uma morfologia cristalina com cristais espalhados aleatoriamente, indicando uma tendência à formação de filmes finos. É possível ainda concluir que, de acordo com as Figuras 05 e 06, as amostras submetidas a um tempo de deposição igual a 6 horas apresenta uma maior homogeneidade e nucleação que as amostras com tempos de deposição iguais à 4 horas.

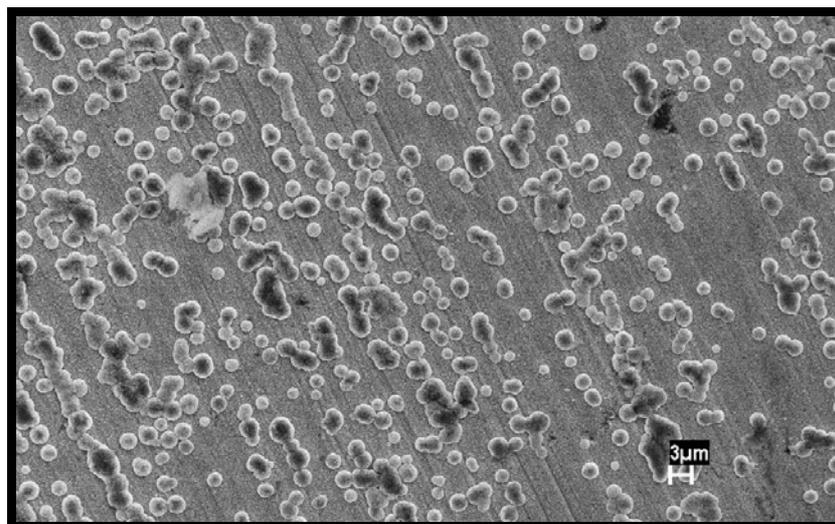


Figura 05 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do diamante crescido a 600°C e 4 horas – 1000x

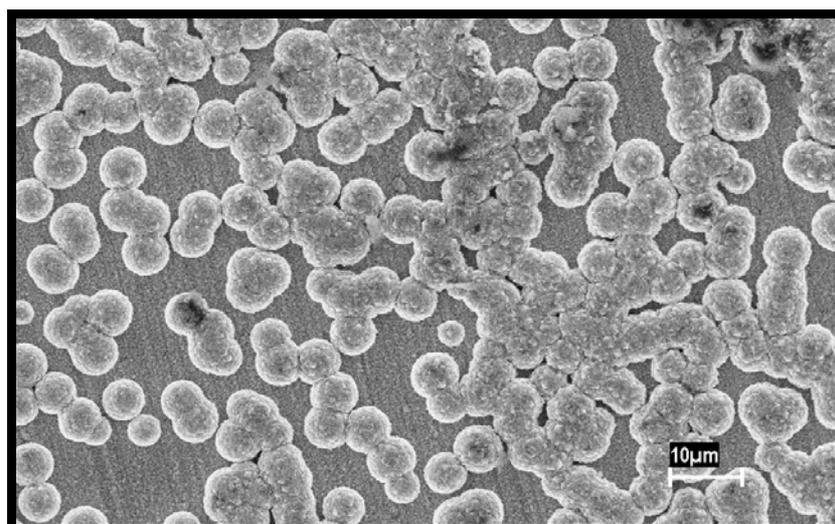


Figura 06 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) superfície do diamante crescido a 600°C e 6 horas – 1000x

Na Figura 07, para amostras também submetidas a crescimentos típicos a 600°C, pode-se observar a morfologia cristalina com a formação de cristais de tamanhos e formatos variados, predominando formações facetadas. As lacunas

indicam que os cristais ainda estão se unindo, ou seja, uma tendência a coalescência, e segundo Bueno (2007), esta tendência é considerada um estágio intermediário na formação de filmes finos.

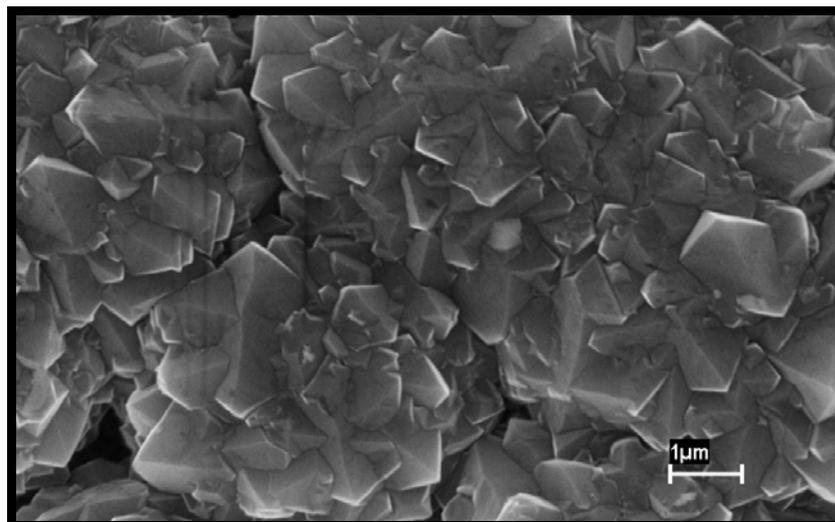


Figura 07 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) superfície do diamante crescido a 600°C e 6 horas – 10000x.

Nas Figuras 08 e 09, em amostras com crescimentos a 600°C e 7 horas, a morfologia cristalina possui homogeneidade no tamanho e formato dos grãos, apresentando maior nucleação com tendência a formação de filmes finos, indicando que estas condições são mais favoráveis para a deposição de diamante CVD sobre $Al_2O_3 + Ti(C, N)$.

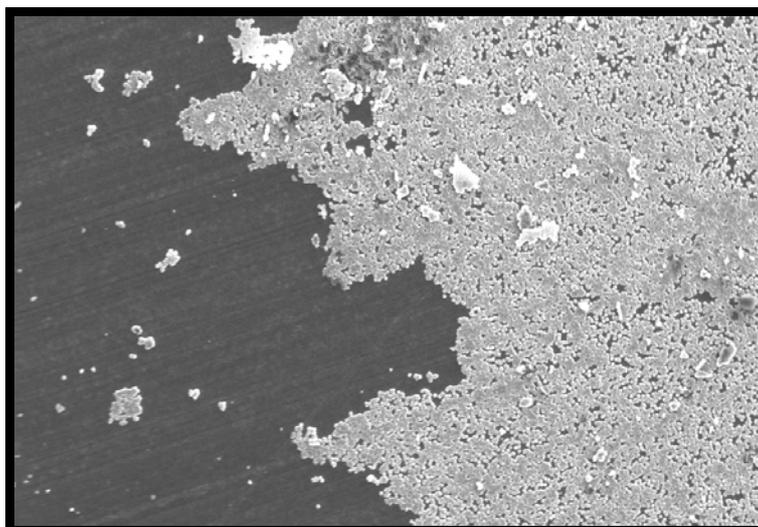


Figura 08 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) superfície do diamante crescido a 600°C e 7 horas – 500x

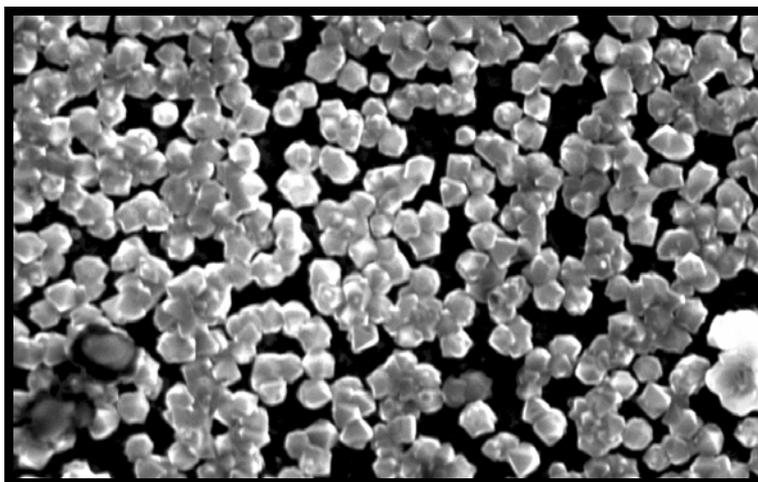


Figura 09 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) superfície do diamante crescido a 600°C e 7 horas – 5000x

2.4. Conclusões

Através da técnica de deposição química a partir da fase vapor, efetuou-se o crescimento e a formação de filmes de diamante CVD em amostras de cerâmica, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ (C, N). Os parâmetros variados foram a temperatura, de 600°C a 700°C, e o tempo de deposição, 4 a 8,5 horas, não se alterando o fluxo e a porcentagem dos gases na mistura, e a pressão do reator. Em todos os experimentos, foi utilizado um único filamento de tungstênio, com um diâmetro de 0,15mm e comprimento aproximadamente de 50mm.

De acordo com as análises obtidas nas caracterizações realizadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dispersão de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), microscopia óptica e pesagem, os melhores resultados foram obtidos em amostras submetidas a crescimentos típicos a 600°C e tempos de deposição superiores a 7 horas. Nestas amostras, a morfologia cristalina apresentou a formação de cristais homogêneos e um estágio de nucleação mais avançado, indicando que estas condições são mais favoráveis para a deposição de diamante CVD sobre $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$ (C, N).

Nas amostras com crescimentos típicos a 700°C ocorreram descolamentos do filmes de diamante do substrato, devido principalmente a maior diferença do coeficiente de dilatação térmica entre o substrato de cerâmica e os filmes de diamante. Em amostras com tempos de deposição inferiores a 6 horas observou-se menor nucleação e homogeneidade.

A busca por durabilidade e conseqüentemente, diminuição de custos dos processos de usinagem é um dos principais ganhos que podem ser obtidos com os revestimentos de insertos de cerâmica com filmes de diamante. Em relação a trabalhos futuros, sugere-se a realização de ensaios de usinagem de metais utilizando amostras submetidas ao processo de deposição de diamante CVD, para avaliarmos a durabilidade destes insertos e a qualidade dos processos de usinagem, atraindo investimentos para pesquisas e desenvolvimento da técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente.

3. REFERÊNCIAS

- Callister Jr., William D. Ciência e Engenharia de materiais: uma introdução; uma tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares – 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002. 589p.
- Bueno, J. E. ; Souza, T. M. Diamante CVD – O material do século 21. UFPA. (Org.). III Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, 01 ed., 2004, Belém. Anais do Conen 2004. Belém: ABCM, 2004.
- Bueno, J. E. Caracterização do diamante CVD depositado com adição de baixa concentração de N_2 . 2007. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais – Materiais não-metálicos) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2007.

4. DIREITOS AUTORAIS

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

GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CVD DIAMOND ON CERAMIC INSERTS

¹Daniel Mendes Gomes, dhanielgomes@yahoo.com.br

²Teófilo Miguel de Souza, mcnum1@yahoo.com.br

^{1,2} Universidade Estadual Paulista, Engineering College of Guaratinguetá, Dr. Ariberto Pereira da Cunha Avenue, 333, 12516-410, Guaratinguetá-SP, Brazil.

Abstract: *With the evolution of technology in the development of milling machines, there is a need of developing new materials for cutting tools that have properties such as high wear resistance, higher hardness, low friction coefficient and high thermal conductivity, which is a key to improve the performance of the machining process. The use of natural diamond cutting tools is not feasible due to their high cost, and thus, researches are developed to obtain the synthetic diamond using various techniques such as chemical deposition from the vapor phase assisted by hot filament, by plasma jet, by microwave plasma, or by flame combustion. This research has as aim take ceramic inserts using the technique of chemical deposition from the vapor phase assisted by hot filament, using a mixture of methane and hydrogen, activated by heated tungsten filament placed near the substrate. In addition, an analysis of the characterization techniques used, such as scanning electron microscopy (MEV), energy dispersive X-ray – EDX (Energy Dispersive X-Ray), X-ray diffraction and weighing scale semi-analytical will be presented, to attest existence and characterize the formation of diamond film on the insert. Analyzing the results obtained, it has been possible growth and the formation of CVD diamond films on ceramic. Samples submitted to typical growth at 600°C and 7 hours showed the best results and increases with temperatures above 700°C occurred detachment of diamond film ceramic substrate.*

KEYWORD: CVD diamond. Ceramics. Hot Filament

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.