



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-15255-TDI/1340

**FILMES DE DIAMANTE-CVD SOBRE SUBSTRATO DE  
TITÂNIO PURO POROSO: UMA PROPOSTA PARA  
APLICAÇÃO COMO ELETRODO**

Neila de Almeida Braga

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira e Carlos Alberto Alves Cairo, aprovada em 16 de abril de 2008.

O original deste documento está disponível em:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.12.07>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva e Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant'Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-15255-TDI/1340

**FILMES DE DIAMANTE-CVD SOBRE SUBSTRATO DE  
TITÂNIO PURO POROSO: UMA PROPOSTA PARA  
APLICAÇÃO COMO ELETRODO**

Neila de Almeida Braga

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Neidenêi Gomes Ferreira e Carlos Alberto Alves Cairo, aprovada em 16 de abril de 2008.

O original deste documento está disponível em:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/02.12.12.07>>

INPE  
São José dos Campos  
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

B73f Braga, Neila de Almeida.

Filmes de diamante-CVD sobre substrato de titânio puro poroso: uma proposta para aplicação como eletrodo/ Neila de Almeida Braga. – São José dos Campos: INPE, 2008.

195p. ; (INPE-15255-TDI/1340)

1. Titânio poroso. 2. Diamante CVD. 3. Filmes finos. 4. Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD). 5. Mecanismos de deposição. I. Título.

CDU 620.1

---

Copyright © 2008 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfilmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2008 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

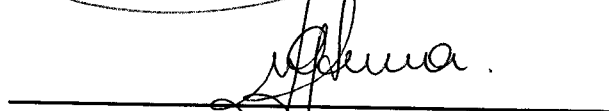
Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi



---

Presidente / INPE / SJCampos - SP


Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



---

Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

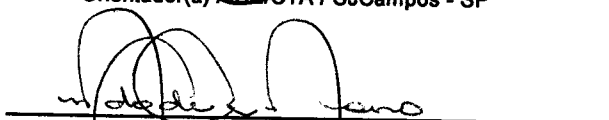
Dr. Carlos Alberto Alves Cairo



---

Orientador(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

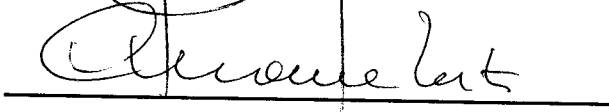
Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



---

Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

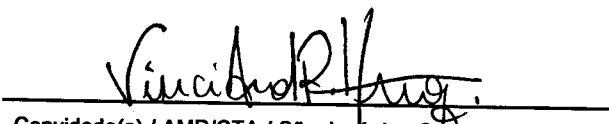
Dr. Carlos Moura Neto



---

Convidado(a) / ITA / SJCampos - SP

Dr. Vinicius André Rodrigues Henriques



---

Convidado(a) / AMR/CTA / São José dos Campos - SP

Aluno (a): Neila de Almeida Braga

São José dos Campos, 16 de Abril de 2008



*“Para ser grande sê inteiro: nada teu exagera ou exclui.*

*Sê todo em cada coisa.*

*Põe quanto és no mínimo que fazes.*

*Assim em cada lago a sua toda brilha, porque alta vive”*

Citação de Ricardo Reis, escrita em 14 de fevereiro de 1933, no túmulo de Fernando Pessoa no Mosteiro de Jerónimos- Lisboa.





*Aos meus amados Alessandro e Augusto.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, por ter proporcionado todo o suporte e infra-estrutura necessários para que este trabalho pudesse ser realizado.

À Divisão de Materiais do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, por ter proporcionado as condições necessárias para que a parte experimental referente à metalurgia do pó e ensaios mecânicos fosse ali desenvolvida.

Ao Grupo de Diamantes e Materiais Relacionados – DIMARE, por efetivamente disponibilizar toda a sua infra-estrutura no que se refere a material, reagentes, computadores, laboratórios, equipamentos, entre outros, necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pela dedicação e pelos esforços empregados para que este trabalho se concretizasse, pelas experiências compartilhadas por meio de sua orientação competente e dinâmica e, sobretudo, por sua amizade.

Ao Dr. Carlos Alberto Alves Cairo, pelo eficiente trabalho de orientação desta tese, por todos os seus conhecimentos transmitidos, por acreditar em meu potencial, pelo incentivo em todos os momentos e pela calorosa amizade.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan, por acreditar neste trabalho a ponto de se comprometer profundamente, mesmo sem ter uma direta obrigação com o mesmo, pela valiosa colaboração através das importantes discussões, e pela amizade.

Ao Dr. Francisco Piorino Neto, pelo acompanhamento e orientação durante os ensaios mecânicos e pela amizade.

Ao Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi, pelo incentivo, sugestões, conhecimentos transmitidos e por dar total condição para que este trabalho fosse realizado, por sua eficiente liderança do grupo DIMARE.

Ao Dr. Ralf Gielow, pelo incentivo e torcida durante o desenvolvimento do meu doutorado e por ter-se posto à disposição para ajudar sempre que foi necessário. Agradeço pelas inúmeras demonstrações práticas de amizade.

A todos os professores da pós-graduação do LAS, que contribuíram de forma significativa para a minha formação acadêmica e crescimento pessoal, em especial a: Abramof, Baldan, César, Chen, Corat, Marcos, Maria, Neidenêi e Paulo Rappl.

Às minhas amigas: Cláudia, Divani, Érica Cristina e Sandra, por se permitirem compartilhar comigo os melhores e mais complicados momentos de meu doutorado, pela cumplicidade e pela amizade sincera e comprometida.

Ao Elilton e William, pela amizade, pela troca de experiências e por todos os bons momentos que compartilhamos ao longo destes quatro anos.

A todos os demais colegas da pós-graduação do LAS e do grupo DIMARE, pelas palavras de incentivo e apoio e pela valiosa troca de experiências.

À Lúcia Brison, do LAS, e ao Rodrigo Rodriguez, do LIT, pela dedicação, paciência e competência no trabalho com as imagens MEV deste trabalho.

Ao Dr. José Augusto e à Sayuri, do Laboratório de Combustão e Propulsão do INPE, de Cachoeira Paulista, pelas análises de porosimetria de mercúrio, área superficial e densidade real.

Aos amigos da AMR: Gil da Fusão e Refino, Claudemir e João da Metalografia e João Bernardes do Processamento Cerâmico, pela colaboração durante todo o trabalho de produção e caracterização do substrato desenvolvido nesta tese.

A todos os amigos funcionários do LAS e da AMR, que de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho. Às secretárias, ao pessoal das bibliotecas, suporte computacional, laboratórios, oficina mecânica, portarias, manutenção, limpeza, entre outros; a todos a minha sincera gratidão.

Ao CNPq, pela bolsa concedida, e à CAPES e à FAPESP pelo fomento concedido através do projeto DIMARE.

À minha mãe, Ivanilda Lira de Almeida, que tem me acompanhado e apoiado em toda a minha trajetória por busca de conhecimento. Por ser minha fonte de inspiração, agradeço.

A meu pai, Aldemar Freitas Matias, pelo incentivo e participação durante o desenvolvimento desta tese.

À minhas irmãs Marta, Joyce e Raquel, e ao meu cunhado Eliano, por todo o incentivo e amor dedicados durante todo este período.

E, especialmente, ao meu querido esposo, Alessandro Augusto dos Santos Michiles, e ao meu filhote Augusto Lucas de Almeida Michiles, pela paciência e por serem fonte de inspiração, incentivo, carinho e, acima de tudo, pelo dedicado amor que cada um me tem dispensado.



## RESUMO

Um novo material compósito formado pelo filme de diamante micro e/ou nanocristalino, crescido sobre substrato de titânio puro poroso, foi extensivamente estudado considerando suas propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas. Os filmes foram depositados pela técnica de deposição química a partir da fase de vapor utilizando um reator de filamento quente, enquanto que as técnicas da metalurgia do pó mostraram- u ser a técnica mais adequada para a obtenção de substratos de titânio, principalmente devido ao requerido controle da porosidade do compacto e de suas propriedades mecânicas. O trabalho está apresentado considerando importantes etapas de obtenção e caracterização tanto do substrato como do próprio filme de diamante. O substrato de titânio, os filmes de diamante, bem como suas interfaces, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia de espalhamento Raman e espectroscopia de raios X por dispersão de energia. Particularmente, esses eletrodos compósitos tridimensionais, formados por filmes microcristalinos dopados com boro ou filmes de nanodiamante, foram também caracterizados pela técnica de voltametria cíclica. Um estudo sistemático revelou que a hidrogenação do substrato foi um fator determinante na formação de rachaduras na matriz de titânio. Portanto, a importância no controle dos demais parâmetros de deposição: como pressão, temperatura de crescimento, distância do filamento e tempo de crescimento mostrou-se relevante para minimizar os efeitos negativos causados na matriz do titânio pelo hidrogênio atômico e/ou molecular presente na fase gasosa durante o crescimento do filme. Esses parâmetros experimentais adequados otimizaram a formação de filmes de diamante com recobrimento total do substrato em seus planos superficiais, nos mais profundos e nos contornos dos poros. Neste contexto, a caracterização da interface formada entre o filme e o substrato permitiu identificar a formação dos compostos hidreto e carbeto de titânio, como os principais compostos presentes nesta interface, bem como a sua forte dependência com a temperatura de crescimento e com a concentração de argônio na mistura utilizada no crescimento de filmes nanocristalinos, principalmente associada à evolução das fases TiC(111), TiC(200) e TiH<sub>2</sub>.





# **CVD- DIAMOND FILMS ON TRIDIMENSIONAL POROUS PURE TITANIUM SUBSTRATE: NA ELECTRODE APPLICATION PROPOSAL**

## **ABSTRACT**

A novel composite material formed from nanocrystalline and/or microcrystalline diamond films grown on pure porous titanium substrate was extensively studied taking into account their morphological, structural and electrochemical properties. The films were deposited by chemical vapor deposition technique, using a hot filament reactor, while the techniques of the powder metallurgy showed to be suitable to obtain the titanium substrate, mainly due to the required control of the compact porosity and their mechanical properties. This work is presented considering important stages to obtain and to characterize the substrates and diamond films. The titanium substrate, the diamond films as well as their interfaces were analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman scattering spectroscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. Particularly, these tridimensional composite electrodes, formed from boron doped microcrystalline and nanodiamond films, were also characterized by cyclic voltammetry technique. A systematic study revealed that the substrate hydrogenation was the determinant factor in the fissure formations on the titanium matrix. Therefore, the importance to control the deposition parameters, such as pressure, growth temperature, filament distance, and growth time showed to be relevant to minimize the negative effects caused in titanium matrix by atomic or molecular hydrogen present in the gas phase during the film growth. These suitable experimental parameters optimized the diamond film formation covering the entire substrate in its surface and deeper planes as well as in its pore walls. In this sense, the interface characterization, formed between the film/substrate, allowed to identify the hydride and carbide compounds formations, as the main compounds present in this interface, in addition to their strong dependence with the growth temperature and with the argon concentration in the mixture used to grow nanocrystalline films, mainly associated to the TiC(111), TiC(200) e TiH<sub>2</sub> phase evolutions.



# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE SÍMBOLOS

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>27</b>
1.1 Objetivos .....	31
1.1.1 Objetivos Gerais .....	31
1.1.2 Objetivos específicos .....	32
1.2 Desenvolvimento da Tese .....	33
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>35</b>
2.1 O Titânio Puro Poroso .....	35
2.2 A Hidrogenação do Titânio .....	41
2.3 Deposição de Diamante Sobre Substratos de Titânio .....	45
2.3.1 Tratamento da Superfície .....	46
2.3.2 Atmosfera de Crescimento .....	47
2.3.3 Temperaturas de Crescimento .....	48
2.3.4 Nucleação e Crescimento .....	52
2.4 Os eletrodos de diamante .....	54
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>57</b>
3.1 Obtenção dos Compactos Sinterizados de Titânio Poroso .....	57
3.1.1 A Hidrogenação dos Finos de Esponjas .....	57
3.1.2 A Cominuição dos Hidretos .....	58
3.1.3 Obtenção dos Compactos por Prensagem .....	59
3.1.4 Sinterização dos Compactos .....	59
3.2 Deposição de Diamante Micro e Nanocristalino Sobre Substratos de Titânio Poroso .....	59
3.2.1 A Preparação do Substrato .....	60
3.2.2 O Crescimento de Diamante Microcristalino .....	62
3.2.3 O Crescimento de Diamante Nanocristalino .....	66
3.2.4 O Crescimento de Diamante Dopado .....	67
3.3 Caracterizações Mecânicas .....	69
3.4 Caracterizações Eletroquímicas .....	72
3.4.1 Preparação dos Eletrodos .....	72
3.4.2 Medidas Eletroquímicas .....	73
3.5 Técnicas de Caracterização .....	74
3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	75

3.5.2 Difractometria de Raios X (DRX) .....	76
3.5.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	79
3.5.4 Voltametria Cíclica .....	81
<b>CAPÍTULO 4 - ASPECTOS RELACIONADOS À OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE TITÂNIO PURO COM POROSIDADE INTERNA .....</b>	<b>85</b>
4.1 Processamento do Pó e Obtenção dos Compactos Sinterizados de Titânio .....	85
4.2 Caracterizações Morfológica e Estrutural dos Compactos Sinterizados de Titânio com Porosidade Interna .....	89
4.3 Caracterização Mecânica.....	98
4.3.1 Considerações Iniciais .....	98
4.3.2 Definição dos Procedimentos Experimentais.....	99
4.3.3 Os Ensaio de Flexão em Três Pontos.....	102
<b>CAPÍTULO 5 - CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE MICROCRISTALINO DEPOSITADOS SOBRE TITÂNIO PURO COM POROSIDADE INTERNA .....</b>	<b>.105</b>
5.1 A Hidrogenação do Titânio .....	108
5.2 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Distância do Filamento à Superfície do Substrato. ....	117
5.3 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Pressão Total Dentro do Reator.....	123
5.4 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função do Tempo de Deposição .....	128
5.5 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Concentração de Metano .....	131
5.6 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Temperatura de Crescimento .....	136
<b>CAPÍTULO 6 - CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO SOBRE TITÂNIO PURO CONTENDO POROSIDADE INTERNA .....</b>	<b>149</b>
<b>CAPÍTULO 7 - CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO E DE FILMES DE NANODIAMANTE SOBRE SUBSTRATOS POROSOS DE TITANIO.....</b>	<b>163</b>
<b>CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>175</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>179</b>

## LISTA DE FIGURAS

2.1 -	Diagrama de fases Ti-H para $P < 1$ MPa.....	44
2.2 -	Dependência do coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) do diamante-CVD e da liga Ti-6Al-4V com a temperatura.....	49
2.3 -	Desenho esquemático do mecanismo de formação da tensão extrínseca.....	50
3.1 -	Imagem do forno tipo ASTRO utilizado na AMR/CTA para a hidrogenação e sinterização dos compactos de titânio.....	58
3.2 -	(a) e (b): Superfície de titânio poroso preparada com semeadura por 1 e 2 horas, respectivamente. (c) e (d): amostra de titânio poroso preparada com semeadura por 1h e 2horas, respectivamente, e logo depois depositada com filme de diamante nas seguintes condições: 1% CH <sub>4</sub> , 4horas, 5 mm, 50 Torr, 500 °C.....	62
3.3 -	Reator de filamento quente utilizado para as deposições de diamante-CVD microcristalino.....	64
3.4 -	Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante-CVD.....	65
3.5 -	Reator de filamento quente utilizado para as deposições de diamante-CVD nanocristalino.....	66
3.6 -	Esquema da parte interna do reator-CVD de médio porte: A) eletrodos; B) cilindro de quartzo; C) pesos; D) mecanismo de rotação; E) saída de gases/entrada de ar; F) entrada de gases (SILVA, 2001).....	67
3.7 -	Sistema para crescimento de diamante dopado com boro.....	68
3.8 -	Máquina universal para ensaios mecânicos da AMR/CTA.....	70
3.9 -	(a) Esquema do ensaio de flexão em três pontos; (b) Barrinha de titânio sendo ensaiada por flexão em três pontos.....	71

3.10 - Desenho esquemático do eletrodo BDD ou NCD.....	73
3.11 - Aspectos básicos de um voltamograma típico de um sistema reversível. Ipa é determinado através de uma linha que se inicia no ponto F até a linha base x'. Adaptada de Silva (2001).....	83
4.1 - Imagem obtida por MEV do pó de titânio obtido pelo processo Krool e fragilizado pela técnica HDH.....	85
4.2 - Distribuição de faixa de tamanho de partículas após 30 minutos de moagem do pó de titânio hidrogenado.....	86
4.3 - Porosidade total como função do tamanho médio das partículas do pó. Inseto: paralelepípedo (40x4x5) mm de titânio poroso.....	88
4.4 - (a) Visão geral da superfície do compacto de titânio poroso, obtida por MEV; (b) Superfície do substrato de titânio poroso em maior ampliação; (c) Detalhe da morfologia da superfície do compacto mostrando a estrutura tipo “degrau”.....	91
4.5 - (a) Imagem obtida por MEV de uma região de poro do compacto de titânio poroso evidenciando a microestrutura interna e a formação de “hastes”; (b) Seção de corte do compacto de titânio poroso evidenciando a interconectividade dos poros.....	93
4.6 - Classificação dos poros em um sólido poroso – O: Poro aberto; C: Poro fechado; T: poros de transporte; e B: poros cegos.....	95
4.7 - Difratoograma de raios X do compacto de titânio pós- sinterizado.....	96
4.8 - Espectro de EDS do compacto de titânio pós-sinterizado.....	98
4.9 - a) Corpo-de-prova de titânio poroso ensaiado em compressão uniaxial; b) Corpo-de-prova de titânio poroso antes do ensaio de compressão uniaxial.....	100
4.10 - a) Corpo-de-prova de titânio poroso sendo ensaiado em compressão diametral; b) Corpos-de-prova de titânio poroso após o ensaio de compressão diametral.....	101

4.11 - Imagem do paralelepípedo de titânio puro tridimensionalmente poroso com porosidade de 40 %, sendo ensaiado por flexão em pontos obtido com pó de tamanho médio inicial de partículas de 350 µm.....	103
4.12 - Curva força-deslocamento para titânio puro tridimensionalmente poroso com porosidade de 40 %.....	104
5.1 - Imagem obtida por MEV do titânio com porosidade tridimensional hidrogenado em 600 °C: (a) superfície do titânio; (b) superfície do titânio com aumento maior; (c) Seção de corte evidenciando o tipo de fratura.....	110
5.2 - Difratomogramas de raios X obtidos nom ângulo de incidência de 1° em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.....	113
5.3 - Difratomogramas de raios X obtidos no ângulo de incidência de 3° em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.....	114
5.4 - Difratomogramas de raios X obtidos no ângulo de incidência de 15° em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.....	114
5.5 - Difratomogramas de raios X obtidos nos ângulos de incidência de: a) 15°; b) 3°; e c) 1° para a temperatura de hidrogenação de 800 °C.....	115
5.6 - Curva força-deslocamento para uma amostra de titânio hidrogenado obtido a 600 °C.....	116
5.7 - Imagem obtida por MEV do substrato de titânio recoberto com diamante, evidenciando as fissuras do filme: a) imagem real; b) recíproca negativa.....	120
5.8 - Gráfico da evolução das fissuras nos filmes de diamante depositados sobre substratos de titânio poroso como função da distância do filamento à superfície do substrato.....	121
5.9 - Influência da distância de filamento sobre o índice de pureza (IP).....	122

5.10 - Imagem obtida por MEV do filme de diamante CVD sobre substrato de titânio puro poroso, após 4 horas de deposição: (a) e (d) 20 Torr; (b) e (e) 35 Torr; e (c) e (f) 50 Torr. [a, b e c são imagens das superfícies; d, e, e f são imagens dos planos mais internos].....	125
5.11 - Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) com a pressão total dos gases.....	127
5.12 - Imagem obtida por MEV do filme de diamante CVD sobre substrato de titânio puro tridimensionalmente poroso após: (a) e (b) 4 horas de deposição; (c) e (d) 6 horas de deposição. [a e c são imagens das superfícies; b, e d são imagens de planos mais internos].....	130
5.13 - Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos em diferentes concentrações de metano: superfícies dos planos mais externos: (a) 1,0%; (b) 1,5 %; (c) 2,0%; (d) 2,5 % e; (e) 3,0 %. Superfícies dos planos mais internos: (f) 1,0%; (g) 1,5 %; (h) 2,0%; (i) 2,5 %; e (j) 3,0 %.....	132
5.14 - Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) com a concentração de metano.....	135
5.15 - Imagem obtida por MEV: (a) Visão geral do compósito diamante/Ti formado a 700 °C; (b) Imagem MEV amplificada do compósito diamante/Ti formado a 700 °C.....	137
5.16 - Imagem obtida por MEV do compósito diamante/Ti obtido para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C.....	139
5.17 - Espectros Raman do compósito Diamante/Ti para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.....	141
5.18 - Difratomogramas de raios X coletados no ângulo de 3° para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.....	142
5.19 - Difratomogramas de Raios X coletados no ângulo de 15° para diferentes temperaturas. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.....	143
5.20 - Área integrada em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH <sub>2</sub> (111) e diamante (111). Difratomogramas obtidos em ângulo de incidência de 3° .....	144



5.21 - FWHM em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH <sub>2</sub> (111) e diamante (111). Difrátogramas obtidos em ângulo de incidência de 3°.....	145
5.22 - Área integrada em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH <sub>2</sub> (111) e Diamante (111). Difrátogramas obtidos em ângulo de incidência de 15°.....	146
5.23 FWHM em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH <sub>2</sub> (111) e Diamante (111). Difrátogramas obtidos em ângulo de incidência de 15°.....	147
5.24 - Dependência do índice de pureza (IP) do filme de diamante-CVD com a temperatura de crescimento.....	148
6.1 - Imagem obtida por MEV da seção de corte do compósito diamante/Ti crescido com 70 % vol. de Ar. São apresentadas as regiões A, B e C relativas à matriz de baquelite, o filme de diamante e o substrato de titânio, respectivamente.....	151
6.2 - Espectro EDS da seção de corte (localizado no filme de nanodiamante) do compósito diamante/Ti crescido com 70 % vol. de Ar.....	152
6.3 - Imagem obtida por MEV do topo da superfície do compósito diamante/Ti obtido com: (a) 0 % vol.; (b) 40 % vol.; (c) 60 % vol.; (d) 70 % vol.; e) 80 % vol.; f) 90 % vol. da concentração de Ar na mistura precursora, respectivamente.....	155
6.4 - Espectro Raman de filmes de MCD e NCD filmes crescidos com: (a) 0 % vol.; (b) 40 % vol.; (c) 70 % vol.; e (d) 90 % vol. da concentração de Ar na mistura precursora, respectivamente.....	157
6.5 - Difrátogramas de raios X dos filmes MCD e NCD crescidos com diferentes concentrações de argônio: a) 0% Ar; b) 40% Ar; c) 70% Ar; e d) 90% Ar.....	158
6.6 - Variação da intensidade (a) e altura à meia largura (FWHM) (b) dos picos TiC (111) e (220) como função das concentrações de Ar. As linhas são apenas referências para visualização das tendências.....	160
6.7 - Tamanho do cristalito de diamante como função da concentração de Ar. A linha é apenas referência para visualização das tendências.....	161

7.1 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 1 M e $v = 50$ mV/s para a platina (Pt), diamante dopado com boro crescido sobre Si (BDD/Si), diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).....	164
7.2 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mM de $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl e em diferentes velocidades de varredura, para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti).....	167
7.3 -	Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mM de $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl e em diferentes velocidades de varreduras, para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).....	167
7.4 -	$\Delta E_p$ como uma função da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).....	169
7.5 -	Corrente de pico catódica como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).....	170
7.6 -	Espectros Raman do filme de diamante dopado com boro do eletrodo (BDD/Ti) e do filme de diamante nanocristalino do eletrodo (NCD/Ti).....	172

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMR	Divisão de Materiais
BDD	Boron Doped Diamond – Diamante dopado com boro
CC	Corrente contínua
CTA	Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial
CVD	Chemical Vapor Deposition – Deposição química a partir da fase vapor
DIMARE	Grupo de Diamante e Materiais Relacionados
DRX	Difratometria de Raios X
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy – Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
FWHM	Full Width at Half-Maximum – Largura a meia altura
GIXRD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction – Difratometria de Raios X em Ângulo Rasante
HDH	Hydride-Dehydride – Hidratação-Desidratação
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition – Deposição Química a Partir da Fase Vapor Assistida por Filamento Quente
IAE	Instituto de Aeronáutica e Espaço
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Comitê Internacional para Padrões de Difração do Pó.
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LIT	Laboratório de Integração e Teste
MCD	Diamante microcristalino
TEM	Transmission Electron Microscopy - Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NCD	Diamante nanocristalino
VC	Voltametria Cíclica

## 1 INTRODUÇÃO

Esta tese de doutorado é resultado de um importante trabalho de colaboração entre a Divisão de Materiais (AMR), do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (CTA), e o Grupo de Diamante e Materiais Relacionados (DIMARE), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Esta colaboração foi essencial para o desenvolvimento do trabalho experimental, uma vez que a AMR é detentora de reconhecida experiência em obtenção e processamento do titânio, bem como no uso da metalurgia do pó para a obtenção de materiais densos. O grupo DIMARE, por sua vez, é reconhecido pela experiência em trabalhos relacionados à deposição e ao estudo de filmes de diamante CVD.

O titânio tem sido estudado ao longo das últimas seis décadas como um material atrativo para aplicações estruturais e biomédicas, devido suas excelentes propriedades físico-químicas, elevada resistência à corrosão, biocompatibilidade e alta razão força-peso (BUDINSKI, 1999; FROES, 1996; WILLIAMS, 1982). A configuração eletrônica típica de um metal de transição,  $[ns^2, (n-1)d^2]$ , justifica muitas das propriedades deste elemento. O fato do preenchimento eletrônico no titânio ocorrer em um subnível interno do tipo d, resulta em uma variação não significativa do seu raio atômico. Em geral, o número de coordenação deste metal na maioria dos sólidos metálicos é 12. Como consequência, a associação do elevado número de coordenação com o pequeno raio atômico origina a formação de ligações curtas e fortes entre os átomos. Isto justifica propriedades como a dureza e os elevados pontos de fusão e de ebulição (BARROS, 1992).

Com relação à química do titânio, muito pode ser compreendido considerando que os elétrons de valência  $[ns^2, (n-1)d^2]$  desse elemento têm energias semelhantes. Resulta que, pela perda de um ou mais elétrons, são formados íons que possuem aproximadamente a mesma estabilidade química. Assim, este metal, além de possuir vários números de coordenação apresenta vários estados de oxidação em seus compostos. Isso lhe permite alternadamente receber e doar elétrons e/ou ligantes com certa facilidade, o que também

justifica sua alta reatividade, principalmente em altas temperaturas (FROES, 2000; WEIS, 1996).

Esta alta reatividade dificulta a produção e o processamento do titânio em grande escala por processos convencionais, como aqueles que utilizam rotas por fusão. As técnicas da metalurgia do pó (KLAR, 1983; BRADBURY, 1979) surgem como uma alternativa relativamente econômica de processamento deste metal na fase sólida. Uma rota largamente utilizada tem sido a sinterização de pré-formas (OH, 2003 a,b) a qual tem como principais etapas os processos de produção e tratamento do pó, a consolidação do pó por compactação e a sinterização das pré-formas. Uma das grandes vantagens desta técnica é o fato de poderem ser produzidas peças com formato próximo do desejado, o que é conhecido na literatura como “near net shape” (FROES, 2000).

Além da forma, uma outra vantagem, também muito importante da metalurgia do pó, é a possibilidade de se trabalhar a composição e a densificação do material. A composição pode ser trabalhada pelo controle da mistura dos pós inicialmente utilizados no processo de compactação do material. O controle da quantidade e da composição do pó inicial resulta na obtenção da liga desejada, ou ainda, pode-se partir de um pó onde cada partícula já contenha na sua estrutura a composição da liga com a qual se deseja trabalhar (HENRIQUES, 2001). A obtenção do nível de densificação desejada é feito por meio de rigoroso controle dos parâmetros de processamento, tais como, pressão de compactação, temperatura de sinterização e tamanho inicial de partículas do pó (OH, 2003a LI, 2002). Este último parâmetro é importante quando se deseja obter compactos com alto grau de porosidade. Pelo controle deste último parâmetro podem ser introduzidos poros no material, que se estendem ao longo de todo o volume do compacto. Neste caso, a porosidade não se limita somente à superfície do mesmo, mas está presente também no seu interior, de tal forma que o material passa a ser formado por uma rede tridimensionalmente porosa.

A despeito de suas excelentes propriedades mecânicas, o titânio apresenta baixa resistência a esforços cíclicos e à erosão, motivo pelo qual nos últimos anos, têm sido desenvolvidas

pesquisas que objetivam o recobrimento deste metal com filmes de diamante como forma de promover uma significativa melhora nas propriedades mecânicas da superfície do titânio, uma vez que o diamante origina um revestimento extremamente duro ( $1,0 \times 10^4$  kg/mm<sup>2</sup>), resistente à corrosão, de superior condutividade térmica e com baixo coeficiente de atrito (PIERSON, 1993). Como consequência, o titânio revestido com diamante tem sido utilizado para aplicações onde se objetiva uma melhora nas propriedades superficiais do substrato e uma maior proteção do mesmo (KULESZA, 2006; OKROJ, 2006; PLESKOV, 2005a; CHEN C.H., 2004; GERGER, 2004; NARAYAN, 2004; HIAN, 2003; VANDENBULCKE, 2003; DE BARROS, 2001; GROGLER, 1999; MARTIN, 1996; SWAIN, 1994).

A técnica mais difundida para o crescimento de filmes de diamante sobre substratos de titânio denso é a deposição química a partir da fase de vapor (“Chemical Vapour Deposition” – CVD). O processo de crescimento de diamante – CVD consiste na formação, em condições de não equilíbrio termodinâmico, de hidrogênio atômico e radicais de hidrocarbonetos como, por exemplo, o radical metila ou etila dentro de um reator. Os átomos de carbono dos hidrocarbonetos assim produzidos incorporam-se à superfície metálica proporcionando o crescimento da rede cristalina do diamante (MAY, 2007, 2006 a, b, c; POLFER, 2006; LIU, H., 1995; DAVIS, 1993).

A obtenção de diamante – CVD em substratos de titânio apresenta a característica peculiar de ter o hidrogênio difundido na matriz de titânio. Esta facilidade na difusão do hidrogênio propicia a formação de hidreto de titânio, o qual em alguns casos pode fragilizar o substrato. Contudo, alguns estudos mostram que a formação de hidreto pode melhorar algumas propriedades mecânicas (ARSENE, 2003; GUILLOT, 2001; BAI, 1992), por exemplo, a resistência a esforços cíclicos, uma vez que os hidretos são responsáveis pelo aumento da ductilidade da matriz metálica. Outro fator importante é que a formação de hidreto parece melhorar a adesão do filme de diamante sobre o substrato de titânio (BUCCIONI, 1999). Contudo, ainda não foram feitos estudos que mostrem ou comprovem

o papel da hidrogenação do substrato, no processo de deposição de diamante – CVD sobre substratos de titânio poroso.

As condições e mecanismos de deposição do diamante sobre substratos de titânio para os fins acima referidos representam um campo de estudos somente explorado nas últimas duas décadas e, portanto, ainda não saturado. Tem sido dada grande atenção na literatura ao crescimento de diamante sobre substratos de titânio denso (PLESKOV, 2005b; AZEVEDO, 2005, 2003 e 2002; GERGER, 2004; DINIZ, 2002; FU, 2000; BUCCIONI, 1999; DE BARROS, 1999; SOUZA, 1998; FAN, 1997; GRÖGLER, 1997; CAPPuccio, 1996; HEINRICH, 1996; RATS, 1995). Na tentativa de melhorar a adesão dos filmes nestes substratos, tem-se optado pelo tratamento da superfície para se obter uma maior rugosidade superficial da mesma, melhorando a adesão por ancoragem mecânica ou utilizando tratamento da superfície do titânio com técnicas como a subimplantação iônica ou ainda a aplicação de uma diferença de potencial entre a região onde são formados os radicais e a superfície do substrato (AZEVEDO, 2003; DINIZ, 2002).

Uma área ainda não explorada é a deposição de diamante em substratos de titânio contendo alta porosidade, ou ainda, porosidade interconectada. Tais substratos podem ser obtidos por metalurgia do pó e terem suas propriedades mecânicas melhoradas por esta técnica. O grande desafio, neste caso, é que a elevada área superficial propicia uma maior hidrogenação do substrato e um rigoroso estudo deve ser realizado no sentido de controlar as condições de crescimento de maneira a amenizar os efeitos da hidrogenação e entender o papel da formação de hidreto de titânio no mecanismo de deposição de diamante – CVD sobre estes substratos. Assim, nesta tese, pretende-se desenvolver um material formado por titânio puro tridimensionalmente poroso com porosidade controlada, recoberto com filme de diamante-CVD, descrevendo os mecanismos de crescimento de diamante sobre este tipo de substrato e caracterizando a interface Ti-Diamante (CVD).

Uma possibilidade real de aplicação dos materiais obtidos pelo revestimento de titânio poroso com diamante é a utilização destes como materiais eletródicos uma vez que o



diamante depositado na superfície do titânio pode ser dopado com boro o que diminui o largo *gap* (5,5 eV) do diamante, tornando o material semicondutor. Isto torna possível a aplicação deste material como sensor, uma vez que os filmes dopados diminuem a sua resistividade. A dopagem com boro tem alcançado bons resultados para aplicações como sensores, tanto em eletrônica do estado sólido como em sensores semicondutores eletroquímicos. Suas principais propriedades, como alta mobilidade de portadores, alta condutividade térmica, estabilidade elétrica e compatibilidade com meios agressivos, podem ser largamente exploradas em sensores para gases tóxicos e também como eletrodos para ambientes químicos agressivos (COLLEY, 2006; PLESKOV, 2006; SUFFREDINI, 2006; XIE, 2006; BALDUCCI, 2005; SADARA, 1999). A diminuição da resistividade do diamante é também alcançada quando o mesmo é obtido em escala nanométrica. Neste caso, a grande quantidade de carbono ligado na forma  $sp^2$  nos contornos de grão do nanodiamante é a responsável pelo processo de condução do material (PLESKOV, 2006 e 2005b; BENNETT, 2004; GERGER, 2004; CHEN X, 2004). Existem poucos trabalhos na literatura que ressaltem a obtenção e caracterização de eletrodos de diamante depositado sobre substratos de titânio (PLESKOV, 2005b; GERGER, 2007 e 2004; CHEN X., 2004) e nenhum dos trabalhos existentes tratam de eletrodos contendo porosidade tridimensional. Tais eletrodos podem aliar as vantagens estruturais da estrutura metálica de titânio, com as vantagens relativas à leveza das estruturas contendo porosidade introduzida no volume do material, somando-se ainda, as excelentes propriedades estruturais, químicas e estabilidade do diamante.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivos Gerais**

No desenvolvimento deste trabalho de pesquisa figuram como principais objetivos: (1) a obtenção e caracterização de substratos de titânio contendo porosidade tridimensional, (2) o estudo sistemático da deposição de diamante sobre estes compactos com a finalidade de se descrever os mecanismos de crescimento de diamante sobre substratos de titânio metálico,

pela técnica CVD, e (3) a caracterização eletroquímica dos eletrodos formados pela deposição de diamante semiconductor sobre os referidos substratos.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

No que concerne à obtenção e à caracterização do titânio poroso, obter-se um material com porosidade controlada, de tal forma que este permita o crescimento em profundidade, seja provido de resistência mecânica necessária à sua aplicação como substrato para a deposição de diamante CVD, além de possuir uma alta área superficial para a produção de eletrodos eficazes do ponto de vista da atividade, são alguns dos objetivos específicos propostos nesta tese.

Além da obtenção e caracterização do substrato de titânio contendo porosidade tridimensional, pretende-se também obter e caracterizar os filmes de diamante microcristalino (MCD) e filmes de diamante nanocristalino (NCD) depositados sobre os referidos substratos. Para tanto, um sistemático estudo da contribuição dos parâmetros experimentais durante o processo de deposição de diamante microcristalino sobre o titânio poroso será realizado com a finalidade de se obter filmes de diamante com qualidade maximizada para as características do sistema Ti/Diamante.

Em se tratando da caracterização dos filmes de diamante, além da caracterização superficial do mesmo, pretende-se realizar uma profunda caracterização da interface formada entre estes e o substrato poroso durante o processo de deposição de diamante-CVD, através do estudo da contribuição dos compostos grafite, carbeto de titânio e hidreto de titânio, formados durante o crescimento do filme de diamante em um reator de filamento quente. Espera-se, ainda, que a caracterização desta interface dê subsídios para se entender a morfologia e otimizar a aderência dos filmes e, assim, poder-se obter filmes de diamante bem aderidos e com um mínimo de tensões sobre os substratos porosos.

Finalizando, um outro objetivo específico desta pesquisa é a obtenção e caracterização eletroquímica inicial dos eletrodos tridimensionais, constituídos por filmes MCD dopados

com boro e filmes NCD não dopados depositados sobre o substrato de titânio poroso. Tal caracterização, surge como uma proposta de aplicação destes materiais nas áreas da eletroquímica onde sejam requeridos eletrodos que apresentem adequada performance somada à resistência a ambientes altamente agressivos.

## **1.2 Desenvolvimento da Tese**

No escopo da tese tem-se a fundamentação teórica necessária para dar uma base dos principais conteúdos desenvolvidos no trabalho como um todo, a qual é apresentada no capítulo 2. Com este intuito, este capítulo foi dividido em três seções. Na primeira seção é apresentado o titânio, pela descrição de suas principais propriedades, a obtenção e o processamento por metalurgia do pó e suas aplicações. Na segunda seção é descrito o processo de hidrogenação do titânio e a formação do hidreto de titânio com a localização deste processo na literatura. Na terceira seção são apresentados os aspectos gerais apresentados na literatura concernentes à deposição de diamante sobre substratos de titânio.

No capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos utilizados durante o desenvolvimento do trabalho experimental para: obtenção do titânio com porosidade controlada, crescimento dos filmes de diamante microcristalinos, nanocristalinos e dopados com boro e as caracterizações mecânicas e eletroquímicas dos materiais obtidos. Neste capítulo, também é apresentada uma breve descrição das principais técnicas de caracterização utilizadas para a caracterização dos materiais desenvolvidos nesta tese. Os resultados relacionados ao processamento do pó para a obtenção do substrato de titânio poroso, bem como a sua caracterização morfológica, estrutural e mecânica são apresentados e discutidos no capítulo 4. A caracterização morfológica foi realizada pela técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), enquanto que a estrutural foi realizada pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Para caracterizar mecanicamente o substrato, foram realizados ensaios de flexão em três pontos.

O capítulo 5 mostra os resultados e as discussões dos aspectos relacionados à deposição de diamante microcristalino sobre os substratos de titânio poroso. Neste capítulo, são apresentados os resultados referentes à hidrogenação do titânio realizada nas condições de crescimento do diamante-CVD. O estudo dos parâmetros de deposição de diamante microcristalino sobre titânio poroso é também desenvolvido e seus principais resultados estão descritos neste capítulo. São estudados parâmetros como a distância dos filamentos à superfície do substrato durante a deposição, o tempo de deposição, a pressão dentro do reator, a concentração de metano na fase gasosa e a temperatura da superfície do substrato. Durante este estudo, são analisadas as contribuições relativas à formação das fases carbeto de titânio e hidreto de titânio na interface diamante/Ti. Este estudo foi feito por meio das técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura.

Um capítulo à parte é reservado para os estudos da deposição de diamante nanocristalino sobre os substratos de titânio poroso. O capítulo 6 apresenta os resultados e as discussões relativas a estas deposições, bem como o estudo da variação da concentração de argônio na fase gasosa durante a obtenção dos filmes NCD. Com a finalidade de se avaliar a potencialidade dos materiais desenvolvidos nesta tese como materiais eletródicos, são apresentados, no capítulo 7, os resultados referentes às caracterizações eletroquímicas. Para tanto, foi utilizada a técnica da voltametria cíclica. Com o auxílio desta técnica foi possível analisar a janela de potencial dos eletrodos, bem como o comportamento destes frente a sistema redox reversíveis.

Finalizando esta tese, o capítulo 8 conclui os resultados discutidos. Este capítulo destaca as principais contribuições deste trabalho para o entendimento do processo de deposição de diamante sobre os substratos de titânio contendo porosidade interna. As perspectivas futuras para a continuidade do trabalho são também apresentadas neste capítulo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O Titânio Puro Poroso

O titânio foi descoberto como elemento químico em 1791 por William Gregor (BARKSDALE, 1966) no minério da ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). Trata-se de um elemento de transição que apresenta excelentes propriedades físicas, dentre as quais se destacam o seu elevado ponto de fusão ( $1668\text{ }^\circ\text{C}$ ), o ponto de ebulição de  $3287\text{ }^\circ\text{C}$ , a baixa massa específica de  $4,54\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e o módulo de elasticidade, acima de  $12,7 \times 10^4\text{ MPa}$  (LIDE, 2001; BUDINSKI, 1999). Dentre tais propriedades, destacam-se a massa específica e o módulo de elasticidade. A maioria dos aços apresenta massa específica da ordem de  $7,87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , ou seja, o dobro da massa específica do titânio; somando-se a isto, tem-se o fato de que as propriedades mecânicas do titânio podem ser melhores que as das referidas ligas, visto que ele apresenta tensão específica e rigidez muito elevadas. Pelo fato do módulo de elasticidade deste metal ser muito maior do que de outros metais leves, como Magnésio e Alumínio, o titânio compete com estes para aplicações estruturais espaciais e nanoaeroespaciais (BACHE, 2003 e 1999; BHOWMIK, 2001; PORNSIN-SIRIRAK, 2001; BREWER, 1998; BOYER, 1996) uma vez que seu ponto de fusão é muito maior. O Magnésio, por exemplo, não pode ser usado acima de  $121\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que o Titânio pode ser usado em temperaturas de até  $426\text{ }^\circ\text{C}$ , ao ar. Temperaturas maiores do que estas provocam sua fragilização pelo oxigênio do ar.

Dentre as propriedades químicas, destaca-se a alta reatividade deste metal, o que constitui uma desvantagem no seu processamento (FROES, 2000; WEIS, 1996). O titânio combina-se muito facilmente com outros elementos principalmente gases, como o nitrogênio e o oxigênio, os quais se dissolvem rapidamente no metal líquido ou sólido acima de aproximadamente  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , provocando perda em ductilidade. Como consequência desta alta reatividade frente a gases, é comumente encontrado na crosta terrestre sob a forma de dióxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , chamado rutilo, na concentração de  $0,6\%$  sendo com isso, o quarto elemento mais abundante dentre os metais estruturais, perdendo apenas para Al, Fe e Mg.

Em relação aos metais, o titânio apresenta limitada solubilidade, mas tem uma forte tendência de reagir com os mesmos formando compostos intermetálicos frágeis.

O titânio apresenta alotropia (BARKSDALE, 1966). À temperatura ambiente tem uma estrutura cristalina hexagonal compacta, chamada de fase alfa, estável até 882 °C; acima desta temperatura, a estrutura muda para cúbica de corpo centrado, um alótropo chamado de fase beta. Outra propriedade química muito importante é a elevada resistência à corrosão. O titânio e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em água do mar e soluções aquosas de cloretos. A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como  $\text{HNO}_3$  e agentes redutores como  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , quando estes se encontram diluídos. O titânio é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos. O titânio não é tóxico, mas apesar de fisiologicamente inerte, o pó é carcinogênico. Outra consequência importante da sua atoxidade é a grande utilização do metal e suas ligas como biomaterial (RYAN, 2006; AKAHORI, 2005; SILVA, 2004; EISENBARTH, 2004; LIU, 2004; TADDEI, 2004; NIINOMI, 2003; HENRIQUES, 2001; WEN, 2001) devido a excelente resistência à corrosão, alta força específica e biocompatibilidade.

Devido às propriedades anteriormente discutidas, o titânio é caro de produzir, fabricar, usar e, sobretudo, difícil de ser obtido por processamento via fase líquida em altas temperaturas. A Metalurgia do Pó constitui uma técnica em que todas estas dificuldades podem ser diluídas, produzindo-se titânio denso a temperatura mais baixa do que aquela requerida para a sua fusão, e sob condições que permitem consolidar o metal ainda na fase sólida, minimizando os problemas referentes à sua elevada reatividade química.

A Metalurgia do Pó é um conjunto de técnicas utilizadas para produzir compostos metálicos ou cerâmicos por meio de produção do pó e sua consolidação pela aplicação de pressão e calor em temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte majoritário. As etapas de processamento de um material metálico, por esta técnica, envolvem entre outras, a obtenção e a moagem do pó, bem como a conformação e sinterização de peças a partir do mesmo. Para se obter compactos de titânio com máxima densificação geralmente são

empregadas sinterizações de pré-formas compactadas a pressões superiores a 415 MPa (FROES, 2000). Nestes casos, são obtidas densidades à verde (densidades antes da sinterização) entre 85 a 90 %. Sinterização posterior combinada com aplicação de pressão isostática pode elevar a densificação para valores da ordem de 95 a 99,5 % (CAIRO, 2006). A sinterização de pré-formas é importante, pois proporciona uma melhoria nas propriedades mecânicas dos compactos em relação à sinterização do pó livre. Contudo, para se obter um material metálico provido de porosidade, faz-se necessário trabalhar com as menores pressões de compactação possíveis. Ricceri *et al.* (2001) utilizando compactação isostática, destacam a variação da porosidade como função das pressões de compactação. Quanto menor a pressão, maior a porosidade, existindo um limite, uma vez que não foi possível obter compactos para pressões inferiores a 50 MPa.

Pelo ajuste da pressão de compactação é possível obter-se os sólidos celulares. Sólidos celulares são aqueles que apresentam ao longo de todo o seu volume, uma estrutura reticulada constituída de material sólido na forma de hastes ou lâminas, os quais formam as faces que dão sustentação às paredes celulares. Definem-se, dentro desta classe de materiais, os materiais metálicos com densidade relativa  $\rho^*/\rho$  (massa específica do material que forma o material celular dividida pela massa específica) até 0,3 como sendo sólidos celulares ou esponjas metálicas. Acima de 0,3, o sólido não mais é considerado celular, mas sim um sólido contendo poros isolados (GIBSON, 2000).

No que se refere à obtenção destes materiais, um outro aspecto importante é ter o domínio da forma e da faixa granulométrica do pó. A compactação de pós com formatos irregulares produz material mais poroso devidos a aspectos relacionados com a baixa fluidez e conseqüente baixo grau de preenchimento das cavidades do molde. Oh *et al.* (2003a e b, 2002) sintetizaram titânio puro compacto a partir de pó esférico com e sem aplicação de pressão encontrando porosidades na faixa de 5 a 37 %. Estes valores podem ser aumentados para 35 a 50 % pelo uso de pó com partículas irregulares como aqueles produzidos pelo método da hidratação-dehidratação (“Hydride-Dehydride”– HDH) (FROES, 2000). Neste

caso, é importante fazer a escolha da faixa granulométrica a ser trabalhada, uma vez que a compactação de um pó com uma faixa granulométrica muito extensa fará com que partículas menores se acomodem entre os espaços vazios deixados pelas partículas maiores, densificando o material além do desejado.

Dois outros aspectos são destacados nos trabalhos de Oh (2003a e b, 2002) e colaboradores a respeito da obtenção de titânio poroso por este método. O primeiro refere-se à constatação de que a porosidade diminui com o aumento da pressão de sinterização para uma mesma temperatura, o que é atribuído pelo autor à deformação plástica na fase beta e o segundo refere-se à verificação de que as temperaturas de sinterização praticamente não afetam a densificação dos compactos de titânio o que se contrapõe às situações nas quais são obtidos compactos densos.

Wen *et al.* (2001) utilizaram partículas do dispersante bicarbonato de amônio, misturadas ao pó de titânio para produzir compactos por prensagem uniaxial a 100 MPa. Os compactos verdes obtidos por esta técnica foram tratados termicamente, atingindo porosidades de até 78 %. A estrutura obtida apresentou microporos isolados distribuídos nas paredes de macroporos interconectados. Os autores atribuem a formação destes microporos à contração de volume que ocorre durante o processo de sinterização. As esponjas apresentaram ainda boas propriedades mecânicas expressas nos valores de tensão de compressão de 35 MPa e módulo de Young de 5,3 GPa. Utilizando carbamida como espaçante, num processo muito próximo ao anteriormente descrito, Bram *et al.* (2000) sinterizaram esponjas com 60 a 77 % obtendo valores de tensão de compressão de até 100 MPa. Li *et al.* (2002), utilizaram uma matriz polimérica de poliuretano para sinterizar pó da liga Ti6Al4V pelo método da réplica, produzindo esponjas metálicas reticuladas com 88 % de porosidade, as quais apresentaram tensão de compressão de 10 MPa.

Por meio das técnicas como as descritas anteriormente, são possíveis serem ajustadas as propriedades relacionadas com a porosidade do material. Assim, o domínio do tipo de porosidade (aberta ou fechada), do grau de porosidade (% porosidade), distribuição dos



poros (homogênea ou não) e do formato dos poros (geometria dos poros) é possível a obtenção de material poroso com as propriedades mecânicas desejadas. O grande desafio na produção de peças porosas de titânio é, então, minimizar os efeitos negativos causados pela matriz porosa nas propriedades mecânicas. Wolfath e Ducheyne (1994) mostraram que a tensão em fadiga da Liga Ti-6Al-4V, revestida com porosidade, é equivalente a um terço da liga sólida de mesmo formato e provavelmente este valor deve ser menor ainda para a liga completamente porosa. O desenvolvimento de compactos porosos de titânio deve então considerar a degradação das suas propriedades mecânicas, causadas pela introdução de poros na matriz metálica.

Os materiais celulares apresentam uma combinação de propriedades que os tornam atrativos para uma série de aplicações como materiais de engenharia. Estes materiais combinam as excelentes propriedades dos metais como dureza, tenacidade, deformabilidade e condutividades térmica e elétrica com as vantagens estruturais como leveza e alta área superficial dos materiais porosos (RATS, 1995). Assim, em painéis estruturais tipo sanduíche, eles apresentam menor peso em relação aos convencionais painéis com porosidade tipo favo de mel (“honeycomb”). A capacidade das esponjas metálicas em suportar até cerca de 60 a 70 % de tensão, permite que estes materiais absorvam significante quantidade de energia o que faz deles excelentes para dispositivos de absorção de energia. Uma outra aplicação é como dispositivos de dissipadores de calor, devido a sua boa condutividade térmica, alta área superficial interna e à conectividade com os poros internos, a qual permite a passagem de um gás refrigerante (TRANTERPHE, 2008)

Devido às propriedades já citadas, o titânio é utilizado na produção de estruturas que sejam ultraleves, que possam ser utilizadas a altas temperaturas e que resistam a vibrações e a meios corrosivos (BHOWMIK , 2006; BACHE, 2003 e 1999). É também utilizado em meios de estocagem de hidrogênio, supercondutores utilizados em condições de alta corrente e campo e turbinas para geração de energia a partir de combustíveis fósseis ou

nucleares. Aplicações referentes ao uso ou desenvolvimento de trocadores de calor são uma das mais importantes para o titânio, principalmente quando o meio é a água marinha, salobra ou poluída. Toda a parte estrutural do condensador, bem como os condensadores, são usados extensivamente em plantas, refinarias, sistemas de ar-condicionado, plantas químicas, plataformas. Em todos estes casos é constatada a grande durabilidade e eficiência destes trocadores, pelo fato de não serem freqüentemente divulgadas falhas devido à corrosão no sistema de resfriamento.

Além das propriedades já citadas, a atoxidade do titânio confere-lhe excelente biocompatibilidade, o que justifica a utilização deste metal como biomaterial. Quando é feito um implante de titânio em substituição ao osso, surge uma tensão de blindagem definida como a diferença entre os módulos de elasticidade destes materiais. Um recurso que tem sido utilizado para minimizar esta tensão é a utilização da técnica da metalurgia do pó para produzir titânio com alta porosidade como forma de reduzir o módulo de elasticidade (E) do metal e assim minimizar as tensões causadas em tais implantes (OH, 2003b; WEN, 2001). Próteses de ossos humanos, seja na área dental ou ortopédica, são fabricadas com titânio poroso já há algum tempo. Contudo, recentemente, tem-se vislumbrado uma melhor fixação deste metal ao osso quando o mesmo encontra-se poroso (LI J.P., 2007; LIU, 2007; MANI, 2007; REYES, 2007; THOR, 2007). O titânio poroso tem sido usado para a fixação de ossos humanos porque a superfície porosa do metal contribui para a formação de uma ligação estrutural e funcional entre o osso e o implante. Outro fator importante é que este metal apresenta boa compatibilidade com os tecidos vizinhos que o rodeiam provendo estabilidade por longo tempo.

Uma outra aplicação para o titânio poroso revestido com diamante é a eletroquímica. O processo eletroquímico para tratamento de água, por exemplo, tem demonstrado ser uma nova tecnologia estratégica por causar pouco ou nenhum efeito prejudicial ao ambiente. Além disso, a grande área obtida pelo uso de uma matriz porosa, associada com o alto sobrepotencial do diamante para eletrólise da água, tem confirmado estes eletrodos como

um novo e promissor material para oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (DINIZ, 2007; GERGER, 2007).

## 2.2 A Hidrogenação do Titânio

Uma vez que as deposições de diamante se processam em atmosferas ricas em hidrogênio, um aspecto importante a ser considerado é o efeito causado pelo hidrogênio atômico e/ou molecular na matriz metálica do titânio, utilizada como substrato durante tais deposições. O titânio reage muito facilmente com o hidrogênio produzindo hidretos de titânio, os quais exercem forte influência na microestrutura e nas propriedades mecânicas do titânio (SHAN, 2007; LI M., 2007, ELIEZER, 2006; LUO, 2006; LUPPO, 2005; TETER, 2001; FU, 1999; SHIH, 1998; PENG, 1997). Isto se deve ao fato destas reações produzirem, não apenas o surgimento de novas fases, mas também pela interferência destas fases em parâmetros, como o parâmetro de rede do titânio e a orientação e morfologia da fase precipitada. O processo de hidrogenação do titânio é bastante complicado dependendo de parâmetros como temperatura, pressão, concentração do gás e também do método utilizado. Existem mais de seis fases conhecidas na literatura. A notação para estes hidretos estão listadas na Tabela 1.

Estequiometricamente, os principais hidretos distinguem-se no hidreto  $\gamma$  formado para baixas concentrações de hidrogênio e cuja estequiometria é basicamente TiH. A formação do hidreto  $\delta$  ocorre em situações nas quais a quantidade de hidrogênio é elevada (720 e 930 ppm, por exemplo), com estequiometria variando no intervalo TiH<sub>1,5</sub>-TiH<sub>1,99</sub> e, por último, o hidreto  $\epsilon$ , cuja estequiometria se aproxima da composição TiH<sub>2</sub>. O mecanismo de formação destes hidretos compreende inicialmente a dissolução de átomos de H na matriz de titânio em baixas concentrações, formando uma solução sólida de titânio  $\alpha$ . Se a concentração de hidrogênio estiver acima daquela equivalente à solubilidade deste gás em titânio, que é de aproximadamente 20-22 ppm por p.% ou 0,12 % at., à temperatura ambiente para o titânio puro (WNAG, 2002), então, pode ser formada a fase delta,  $\delta$ , e esta

última, coexistir em uma mistura com a solução  $\alpha$  até que a concentração atinja o valor de 57 % at. de hidrogênio (LEWIS, 1996). A partir desta concentração somente a fase  $\delta$  é formada. Na estequiometria  $\text{TiH}_2$  ( $\text{H/Ti} > 1,98$ ), a fase  $\text{TiH}_2$  ( $\delta$ ) transforma-se na fase  $\text{TiH}_2$  ( $\epsilon$ ) em baixas temperaturas ( $<20^\circ\text{C}$ ) (WANG, 2002).

Tabela 1. Descrição dos hidretos de titânio.

<i>Fases</i>				$V (\text{\AA}^3)$	$\Delta V/V$	
<i>Ti/H</i>	<i>Matriz</i>	$a = b / a$	$c / a$	( <i>p/ átomo</i> )	(%)	<i>Nota</i>
$\alpha$	hcp	2,951	4,683	17,65	0	Solução sólida
$\beta$	ccc	3,30	3,30	18,13	2,5	$T > 883^\circ\text{C}$
$\text{TiH} (\gamma)$	tetragonal	4,199	4,576	20,17	14,3	Metaestável
$\text{TiH}_2 (\delta)$	cfc	4,44	4,44	21,88	24,0	Misturada com fase alfa
$\text{TiH}_2 (\epsilon)$	tfc	4,528	4,279	21,93	24,2	$T < 20^\circ\text{C}$
$\text{TiH}_x (\omega)$	ccc (hexag. distorcida)	4,620	2,828	~	-14,7	Pressão: 42-60 kbar
$\text{TiH}_x$	cfc (ortog. distorcida)	a= 4,34 b= 4,18	4,02	18,23	3,3	Formada a 45-65 kbar, 555-730 K; têmpera $< 90\text{ K}$
$\text{TiH}_2 (\chi)$	tfc (tcc)	4,42 (3,12)	4,18 (4,18)	20,35	15,3	Este artigo

Fonte: WANG (2002)

Um aspecto importante a ser ressaltado no que se refere à reação do hidrogênio com o titânio, é que este desestabiliza a fase  $\alpha$ ; estabilizando a fase  $\beta$  e diminuindo a temperatura de transição da fase  $\alpha$  para a fase  $\beta$ . Isto pode ser verificado pelo diagrama de fases do sistema Ti-H mostrado na Figura 2.1.

O sistema Ti-H é um sistema binário simples com os constituintes terminais sendo uma solução de hidrogênio em Ti- $\alpha$  (hcp) e a fase hidreto -  $\delta$  (a estequiometria aproxima-se de

TiH<sub>2</sub>). Este diagrama mostra que, em elevadas temperaturas, o hidrogênio ligante estabiliza a fase  $\beta$  e cria a região de duas fases ( $\alpha+\beta$ ). A temperatura de transição  $\beta$  é definida como a mais baixa temperatura na qual somente a fase  $\beta$  está presente. Esta temperatura (883 °C) para o Ti puro, decresce para 298 °C para a liga com 39 % at. H (ponto eutético). Uma solução intersticial de H em Ti- $\alpha$  ocorre na temperatura do eutetóide para concentração de hidrogênio > 4,7 % at. H. A solubilidade do hidrogênio na fase  $\beta$  é muito alta (42,5 % no ponto eutetódico) e aumenta com a temperatura até valores de ~ 50%. A fase  $\beta$  é mantida até uma temperatura de cerca de 600 °C abaixo da temperatura de transição  $\beta$ , devido à presença de hidrogênio na solução. Esta porém não pode ser mantida à temperatura ambiente, uma vez que se decompõe em (Ti- $\alpha$  +  $\delta$ ) abaixo de 298 °C. A formação de hidreto é associada com cerca de 17,2 % de expansão de volume, o que produz alta tensão interna na matriz  $\alpha$ . A acomodação deste hidreto mal encaixado na matriz contribui significativamente para a diferença na temperatura de formação do hidreto (durante o resfriamento) e na temperatura de decomposição do hidreto (durante o aquecimento), resultando numa histerese térmica da locação do contorno da fase  $\alpha/(\alpha + \delta)$ . (PATON, 1971).

Senkov *et al.* (2001) estudaram a influência da temperatura e adição de hidrogênio no parâmetro de rede do titânio e verificaram que existe uma dependência linear entre o aumento da concentração de hidrogênio e o aumento do parâmetro de rede. Segundo os autores, a adição de hidrogênio expande o retículo cristalino do titânio  $\beta$ , o que é um indicativo de que o hidrogênio esteja localizado nos interstícios octaédricos da rede cúbica de corpo centrada (CCC). Já o efeito causado pela variação da temperatura está relacionado com a realocação dos átomos de hidrogênio entre os interstícios tetraédricos e octaédricos da referida rede durante o aquecimento e o resfriamento. Uma outra conclusão deste trabalho é que o coeficiente de expansão térmica do titânio CCC varia muito pouco com o aumento na concentração de hidrogênio durante o processo de hidrogenação deste metal, tendo um valor de cerca de  $13,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . (SENKOV, 2001). Um outro trabalho que

concorda com os resultados de Senkov é o publicado por Chen C.Q. *et al.* (2004), no qual é mostrado que o crescente aumento na concentração de hidrogênio promove um aumento no tamanho e no volume do hidreto precipitado e que, quanto maior for a sua espessura, menor será a deformação causada pelo movimento de discordâncias, as quais são responsáveis por deformações na matriz de titânio.

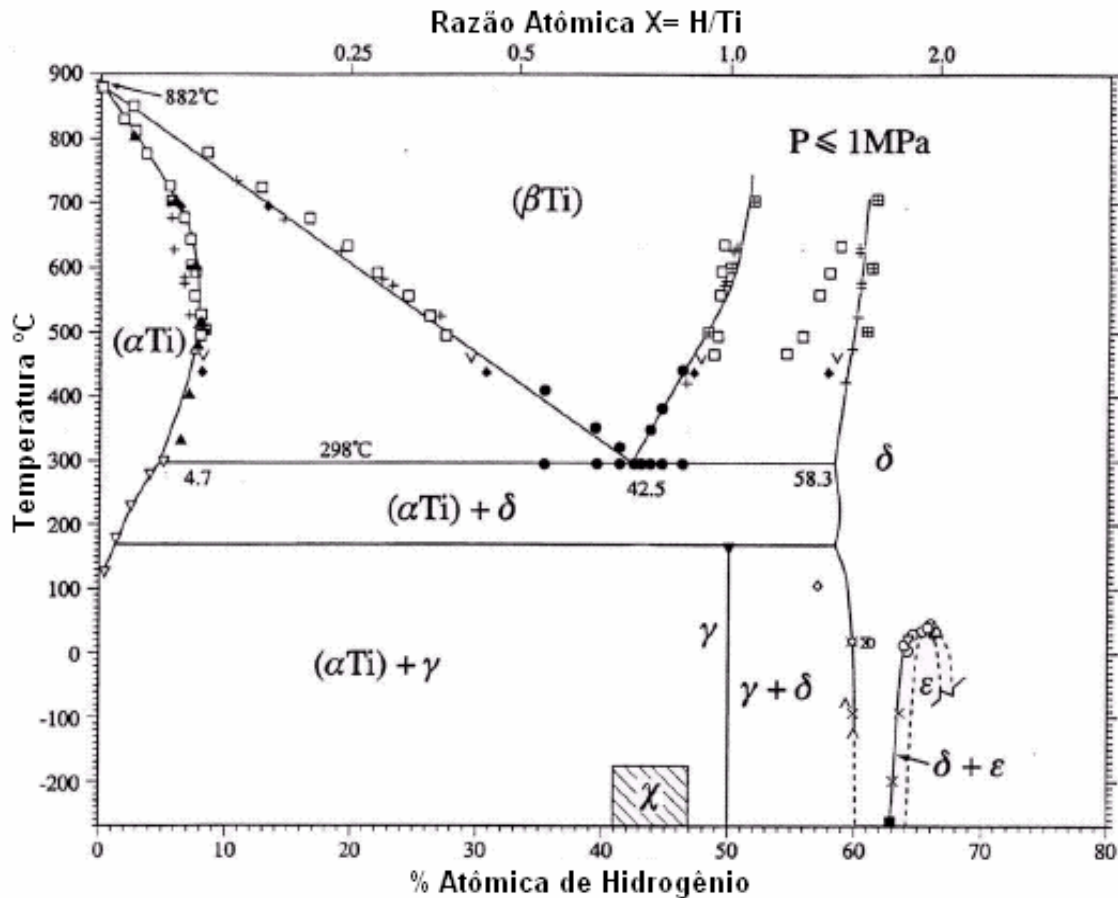


Figura 2.1 – Diagrama de fases Ti-H para  $P < 1$  MPa.

Fonte: MANCHESTER (2000)

Em um trabalho mais recente, Setoyama *et al.* (2004) descreveram as características eletrônicas da solução sólida titânio-hidrogênio, por meio da teoria do orbital molecular. Seus resultados apresentam uma diminuição na ordem de ligação entre os átomos de titânio

com o aumento da concentração de hidrogênio. Por meio de cálculos de densidade de estados, os autores também mostraram que a ligação entre os orbitais 3d (ligação entre os átomos de titânio) decresce com a adição de hidrogênio, enquanto que há o progressivo surgimento dos estados referentes às ligações com orbitais 1s (ligações dos hidrogênios com os átomos de titânio). Assim, à medida que o titânio vai sendo hidrogenado, as ligações entre os átomos de titânio enfraquecem, à medida em que vão se formando ligações entre o titânio e os átomos de hidrogênio. Os autores concluem que este é o motivo para o decréscimo de propriedades como os módulos de elasticidade e tensão de cisalhamento pela hidrogenação do titânio.

### **2.3 Deposição de Diamante Sobre Substratos de Titânio**

Filmes de diamante crescidos sobre o Ti e suas ligas pela técnica da deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (“Hot Filament Chemical Vapor Deposition” – HFCVD) tem sido recentemente produzidos com o objetivo de se obter filmes bem aderidos, melhorando assim, as propriedades do titânio. Fan *et al.* (1997) conseguiram obter filmes de diamante com espessura de 1  $\mu\text{m}$  na liga Ti6Al4V a 790 °C alcançando uma melhora de 30 % na dureza do substrato. Entretanto, a aderência dos filmes de diamante sobre substratos de titânio é prejudicada devido a certos fatores relacionados com a natureza da interface formada entre o filme e o substrato durante o crescimento de diamante. O hidrogênio e o carbono gasosos são espécies que podem facilmente se difundir no volume do titânio gerando uma camada intermediária, composta principalmente pelas fases hidreto de titânio, carbeto de titânio, carbono amorfo e grafite. De forma a entender a natureza desta camada intermediária e sua influência na morfologia e propriedade dos filmes de diamante depositados sobre substratos de titânio, certa quantidade de trabalhos tem sido desenvolvida na literatura (FU, 2000; BUCCIONI, 1999; GRÖGLER, 1997; CAPPUCCIO, 1996; RATS, 1995; PERRY, 1993; TERRANOVA, 1996).

Os aspectos gerais, publicados na literatura, relacionados ao crescimento de diamante CVD sobre substratos de titânio encontram equivalência naqueles que caracterizam a deposição deste sobre outros substratos metálicos. Contudo, não há estudos relacionados à deposição de filmes de diamante sobre substratos de titânio contendo porosidade tridimensional. Nestes substratos devem ser considerados aspectos como a necessidade do crescimento dos filmes em profundidade e em planos diferentes sob as mesmas condições de crescimento. Uma vez que a qualidade dos filmes, a adesão e ainda suas propriedades estruturais dependem diretamente dos parâmetros de crescimento dos mesmos, uma análise destes revela os aspectos típicos do sistema Ti - Diamante-CVD e refletem as características químicas dos mecanismos de crescimento do filme de diamante. Portanto, a observação de tais condições torna-se importante para o entendimento dos referidos mecanismos. Dentre as várias contribuições para esse processo destacam-se:

### **2.3.1 Tratamento da Superfície**

A deposição de diamante sobre titânio apresenta a particular característica de ser dificultada pela formação de tensões características, as quais surgem devido a fatores extrínsecos e intrínsecos (AZEVEDO, 2003). Com a finalidade de amenizar as tensões envolvidas e ainda aumentar a taxa de nucleação, têm-se optado por um pré-tratamento da superfície (ASKARI, 2007 e 2006; AZEVEDO, 2002; MENDES DE BARROS, 1996), que consiste de maneira geral em uma incisão mecânica, cujo objetivo principal é aumentar a rugosidade e a área superficial do titânio. Tal incisão pode se traduzir, por exemplo, em um jateamento da superfície com esferas de vidro, ou ainda em riscar a superfície com um agente abrasivo, como uma pasta de diamante. A superfície assim tratada garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação, aumento da taxa de nucleação e a melhora da ancoragem mecânica. Na seqüência, a superfície é limpa com solvente desengordurante em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante em suspensão de solvente orgânico.



A semeadura tem sido apontada como uma técnica eficiente para o aumento da nucleação no crescimento de diamante CVD (MENDES DE BARROS, 1996). Os trabalhos de Askari *et al.* (2007 e 2006) mostraram que a densidade de nucleação aumenta de menos de  $10^5 \text{ cm}^{-2}$  nos substratos não tratados ultrassonicamente com pó de diamante para  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  naqueles submetidos a esta técnica de preparação da superfície. Pela aplicação de uma diferença de potencial (DDP) entre o substrato e a fonte de íons, a densidade de nucleação do diamante pode ser aumentada sensivelmente. Esta técnica conhecida na literatura como BEN (“Bias Enhanced Nucleation”), foi utilizada por Azevedo *et al.* 2003 para aumentar a densidade de nucleação na liga de titânio Ti-6Al-4V. A eficiência desta técnica reside no fato de que, na presença de uma DDP, as espécies provenientes da região de ativação são aceleradas em direção à superfície do substrato, onde induzem a formação de sítios de nucleação nos quais, posteriormente, serão crescidos os grãos de diamante.

### **2.3.2 Atmosfera de Crescimento**

A atmosfera de crescimento de diamante nos reatores CVD são constituídas, em geral, de hidrocarbonetos ou de uma mistura destes, muito diluída, no gás hidrogênio. A nucleação e o crescimento de diamante é um processo bem conhecido que se desenvolve a partir destes gases. Harris (1988) *et al.* demonstraram que  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$  constituem, junto com o hidrogênio atômico, as principais espécies precursoras durante o crescimento do diamante em reator de filamento quente. Através da simulação da composição gasosa das espécies presentes próximo à superfície dos substratos durante o crescimento de diamante pela técnica HFCVD, May (2007) mostra que a morfologia do filme, a taxa de crescimento e o tamanho do cristal são influenciados pela competição entre átomos de hidrogênio, radicais  $\text{CH}_3$ , e outras espécies  $\text{C}_1$  para reagirem com as ligações livres (sítios ativos) na superfície do substrato. Assim, os experimentos desenvolvidos, tanto em reator de filamento quente, quanto naqueles onde a fonte energética é um plasma, utilizam misturas gasosas como:  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{CO}/\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  em concentrações da fonte de carbono variando na

faixa de 0,1 a 5 % v disseminados numa atmosfera de gás hidrogênio em concentrações típicas de 95 a 99,9 % v.

No que se refere às deposições de diamante sobre substratos de titânio, têm-se trabalhado com uma concentração da fonte de carbono maior nos primeiros minutos de deposição (YAN, 1999) , a qual é posteriormente reduzida para os valores habituais. Tal procedimento foi realizado com o objetivo de intensificar a nucleação e o crescimento de diamante, bem como controlar a formação da camada inicial de carbeto de titânio, a qual segundo os autores, tem uma importante contribuição nos estágios iniciais da deposição. Chen X. *et al.* (2004) variaram a concentração de metano na faixa de 0,5 a 1% analisando as condições de crescimento que propiciariam uma melhor adesão do filme ao substrato. Os resultados evidenciaram que a concentração ideal é de 0,8 % de metano. Por outro lado, Fu *et al.* (2000) mostraram que, apesar da qualidade superior dos filmes de diamante obtidos com concentração de metano de 1 %, a concentração de 2% é melhor, uma vez que nesta concentração foi possível obter filmes com boa qualidade e com o adicional de uma melhor taxa de nucleação e crescimento. Não há trabalhos na literatura que descrevam como este parâmetro influencia na deposição de diamante em substratos contendo porosidade tridimensional e que, portanto, explorem a concentração ideal do gás metano para a deposição de filmes em superfícies mais internas, onde a acessibilidade dos radicais carbonílicos seja dificultada.

### **2.3.3 Temperaturas de Crescimento**

A temperatura de deposição de diamante sobre substratos de titânio é um fator crítico. Primeiro, porque influencia na formação de uma complexa camada intermediária, cuja principal composição é o hidreto de titânio e carbeto de titânio. Estes compostos atuam diretamente na modificação da microestrutura da superfície do substrato e, conseqüentemente, do filme depositado. Segundo, porque contribui para o surgimento de grande tensão térmica residual na interface filme/metal, devido à diferença nos coeficientes de dilatação térmica do diamante e do titânio, o que pode causar a delaminação do filme.

O coeficiente de dilatação térmica pode variar de acordo com o estado da superfície de titânio (fundida, trabalhada ou jateada), a taxa de aquecimento e o método utilizado para a sua determinação. Low *et al.* (2001) determinaram este coeficiente para titânio puro fundido na faixa de 100 a 400 °C para garantir uma medida para o Ti- $\alpha$ . Variando os parâmetros citados, eles encontram valores de coeficiente de dilatação térmica na faixa de  $8,57$  a  $8,96 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Este valor aproxima-se bastante dos valores citados por Souza (1998), para a liga Ti6Al4V, os quais estão representados na Figura 2.2. Verifica-se nesta Figura, que o coeficiente de dilatação térmica do titânio corresponde aproximadamente ao dobro do coeficiente de dilatação térmica do diamante chegando a ser, em algumas temperaturas, cerca de oito vezes maior.

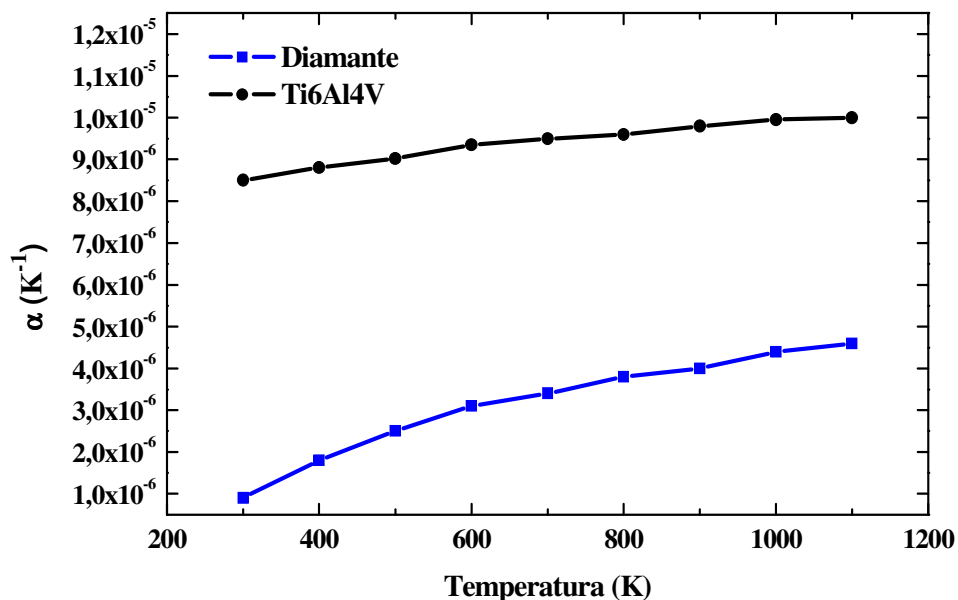


Figura 2.2 – Dependência do coeficiente de dilatação térmica ( $\alpha$ ) do diamante-CVD e da liga Ti-6Al-4V com a temperatura.

Fonte: SOUZA (1998)

Durante o resfriamento do substrato de titânio depositado com diamante até a temperatura ambiente, surgem tensões térmicas ou extrínsecas, as quais se formam devido às diferenças

nos coeficientes de dilatação térmica destes materiais. Tais tensões constituem uma fonte de tensão térmica compressiva, devido ao baixo coeficiente de dilatação térmica do diamante (AZEVEDO, 2003). A Figura 2.3 esquematiza esta tendência.

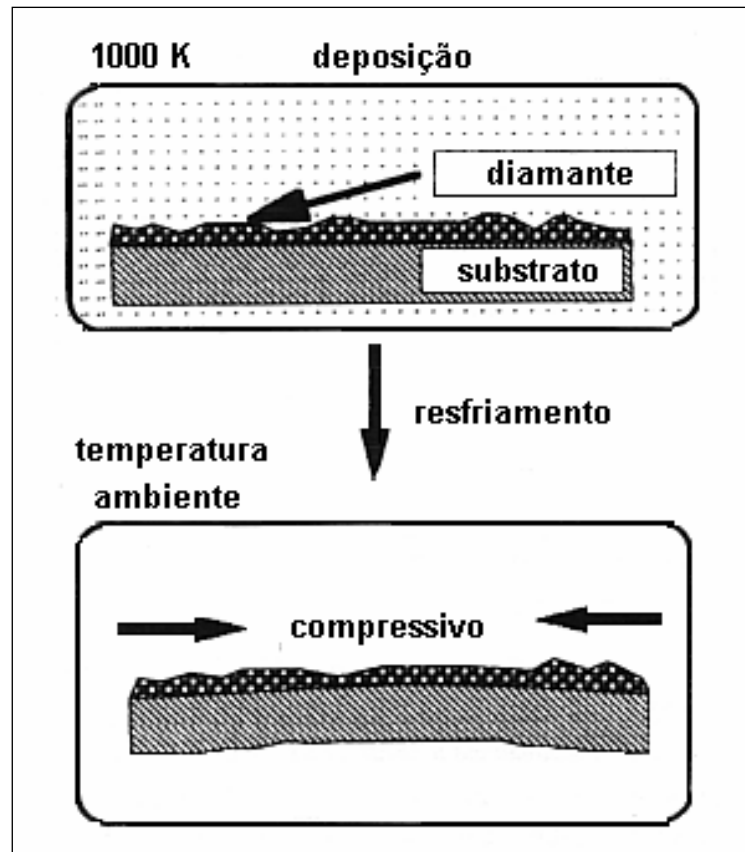


Figura 2.3 – Desenho esquemático do mecanismo de formação da tensão extrínseca.

Fonte: AZEVEDO (2003) adaptado de NAKAMURA (1997)

A tensão térmica ou extrínseca ( $\sigma_t$ ) pode ter seu valor determinado pela seguinte equação (SLACK, 1975):

$$\sigma_t = \int_{T_{substrato}}^{T_{ambiente}} \frac{E}{1-\nu_P} [\alpha_{diamante}(T) - \alpha_{Ti}(T)] dT, \quad (2.1)$$

na qual  $\alpha(T)$  é a relação entre os coeficientes de dilatação térmica do titânio e do diamante em função da temperatura; E e  $\nu_P$  são os módulos de Young e a razão de Poisson do filme de diamante, respectivamente.

Considerando a tensão térmica e ainda o problema da hidrogenação dos substratos de titânio, as temperaturas utilizadas nos experimentos para deposição sobre titânio denso são, de maneira geral, menores (500 °C a 700 °C) do que aquelas utilizadas para deposições em outros substratos metálicos (podem chegar a 1000 °C), em que a diferença nos coeficientes de dilatação térmica, a hidrogenação ou ainda a mudança na microestrutura da superfície não sejam problemas. Acredita-se que esses problemas tornam-se ainda maiores em deposições onde o substrato apresenta grande porosidade, devido à grande área superficial destes; porém, até o momento, ainda não existem estudos que avaliem os efeitos da hidrogenação em elevadas temperaturas nos substratos de titânio porosos.

As condições nas quais são obtidos filmes de diamante mais aderentes são aquelas onde a deposição se processa em menores temperaturas, o que leva à formação de menor tensão térmica. Temperaturas da ordem de 600 °C têm sido consideradas ideais para a redução de tensões em titânio puro. Grögler *et al.* (1997), trabalhando com Ti puro e com a liga Ti-6Al-4V, encontraram menores valores de tensões nos filmes do que os valores previstos por cálculo. Segundo estes autores, a razão para isto seria o surgimento de tensão trativa durante o crescimento, a qual teria origem no contorno de grão. Contudo, este não seria suficiente para explicar a redução da tensão, o que o leva a concluir que a resistente camada

de TiC formada em temperaturas elevadas seria responsável pela redução da tensão térmica na faixa de 1 a 1,5 GPa.

Uma tendência geral na deposição de diamante sobre titânio é a dependência da morfologia em função da temperatura de deposição (FU, 2000; BUCCIONI, 1999; CAPPuccio, 1996). Em temperaturas menores, cerca de 500 a 650 °C, é verificada uma maior homogeneidade estrutural do filme com cristais pequenos e bem facetados; à medida que a temperatura cresce, a morfologia do filme muda, formando estruturas menos rugosas em temperaturas elevadas na forma de bolas, conhecidas na literatura como “cauliflower” devido ao aspecto semelhante ao de uma couve-flor (BUCCIONI, 1999; TERRANOVA, 1996). Esta diminuição da rugosidade do filme é também consequência da hidrogenação do substrato. Utilizando uma atmosfera de deposição (Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na proporção de 180:16:4) pobre em hidrogênio, Fu *et al.* (2000) obtiveram superfícies formadas por filmes menos rugosos e mostraram que esta diminuição da rugosidade do filme é decorrente do fato da microestrutura do titânio não sofrer, nestas condições, mudanças significativas.

### **2.3.4 Nucleação e Crescimento**

A nucleação e o crescimento dos filmes de diamante CVD sobre substratos de titânio têm sido estudados por meio de diversas técnicas de caracterização de superfície, dentre as quais podem ser apontadas: Microscopia Eletrônica de Transmissão – “Transmission Electron Microscopy” (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – “Scanning Electron Microscopy (SEM), Espectroscopia de Raios X Por Dispersão de Energia – “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy” (EDS), Espectroscopia de Espalhamento Raman, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X – “X-ray Photoelectron Spectroscopy” (XPS), Difratomia de Raios X (DRX) – “X-ray diffraction” (XRD) e Difratomia de Raios X em Ângulo Rasante – “Grazing-Incidence X-ray Diffraction” (GIXRD).

Os diferentes estágios de crescimento dos filmes de diamante sobre titânio e suas ligas têm sido estudados pela deposição em vários períodos de tempo e análise em cada período da

morfologia e composição da superfície e interface de crescimento. Particularmente, Fu (1999), Yan (1999) e Terranova (1996) estudaram os aspectos relacionados à nucleação e ao crescimento de filmes de diamante sobre substratos de titânio puro em sistema HFCVD. Os resultados encontrados por estes autores revelam os aspectos característicos do sistema Ti/Diamante- CVD e podem ser assim resumidos:

- Nos primeiros minutos da deposição pouco diamante é encontrado. Juntamente com este formam-se carbeto de titânio (TiC) e hidreto de titânio (TiH<sub>x</sub>).
- O carbeto cresce em um processo de competição com o diamante. À medida que a camada de diamante cresce, e torna-se contínua e espessa, a difusão do carbono até o titânio é dificultada, resultando na queda da taxa de crescimento do TiC.
- Observa-se aumento do volume causado pela formação do carbeto, o qual se deve à porosidade da camada de TiC formada, responsável pela fragilização da interface.
- É possível também observar por espectroscopia de espalhamento Raman a formação de carbono grafítico. Entretanto, como a taxa de ataque químico do hidrogênio atômico sobre a grafite é cerca de 100 vezes maior do que para o diamante (SPITSYN, 1981), prevalece o crescimento deste último. Os resultados experimentais evidenciam que o carbono amorfo ou grafítico localiza-se nos contornos do grão de diamante.
- Na primeira hora, tem-se o crescimento da densidade de nucleação, a qual é definida como o número de diamantes numa área específica visível por MEV. Esta densidade atinge sua saturação logo na primeira hora, uma vez que começa a decrescer à medida que o tempo de deposição aumenta. Neste estágio, pode-se detectar também o crescente aumento no tamanho do grão do diamante bem como a precipitação de hidreto de titânio.
- Na seqüência, prossegue a coalescência dos grãos e crescimento do diamante, ocorrendo nucleação secundária de diamante. Após 4 horas, em análise de difração de raios X, o pico (111) referente ao carbono diamante começa a surgir. Após 15

horas, os diamantes crescidos predominantemente na direção <111>, numa taxa de crescimento de 0,2  $\mu\text{m/h}$ , apresentam-se bem facetados. Neste momento, a crescente redução na camada de carbetto torna-se evidente, uma vez que muito pouco carbetto é detectado após este tempo de deposição (YAN, 1999).

- A amostra depositada após 21 horas foi estudada com variação do ângulo de incidência da radiação X. Os resultados evidenciam a formação do hidreto abaixo das camadas de diamante e de carbetto, os quais não inibem a formação do hidreto, já que o pico referente a este é crescente e muito maior após 21 horas de deposição (YAN, 1999).

## 2.4 Os Eletrodos de Diamante

Os filmes de diamante condutivo policristalino são excelentes candidatos a materiais eletródicos por exibirem uma grande janela de potencial de trabalho, alta resistência à corrosão e estabilidade mecânica quando comparados com outros materiais frequentemente utilizados, como carbono vítreo, grafite e platina (VINOKUR, 1996; SWAIN, 1994a). Pleskov *et al.* (1987) foram os primeiros a estudar o comportamento eletroquímico e fotoeletroquímico dos eletrodos de diamante. A partir de então, muitos estudos foram realizados com os estes eletrodos com o objetivo de caracterizá-lo eletroquimicamente e do ponto de vista de sua aplicação.

Alguns trabalhos realizados com a finalidade de verificar a sensibilidade, precisão, estabilidade e poder de resolução (POPA, 2000; KOPPANG, 1999; MANIVANNAN, 1999; PEILING, 1995) evidenciaram a potencialidade do diamante como sensor eletroquímico. A utilização destes eletrodos possibilitou a detecção de diversos tipos de substâncias, tais como: ácido úrico (POPA 2000), poliaminas (KOPPANG, 1999), traços de Pb em água (GRANGER, 1999), entre outras. Neste último, o eletrodo de diamante detectou traços de chumbo em concentrações abaixo de  $4.10^{-9}$  M.



Experimentos eletroquímicos para a verificação da janela de potencial de trabalho (VINOKUR, 1996; SILVA, 2001, SWAIN, 1994) e resistência à corrosão em meios extremamente agressivos foram também realizados e comparados com outros eletrodos usuais de carbono (CHEN, 1997; DECLEMENTS, 1997 e 1996; SWAIN, 1994). A vantagem que o eletrodo de diamante possui em ter uma janela de potencial de trabalho de aproximadamente 3V, maior em relação a outros usualmente utilizados em análises eletroquímicas, é uma ferramenta útil, pois permite a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais.

Com o objetivo de se caracterizar o eletrodo de diamante, foram realizados alguns estudos da cinética de transferência de carga na interface semicondutor/eletrólito, reversibilidade das reações de oxi-redução (SILVA, 2001; VINOKUR, 1996; ZHU, 1995) e tratamentos superficiais para verificar sua influência nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos de diamante dopados (DUO, 2000; JAVIER DEL CAMPO, 2000; WANG, 2000).

Eletrodos porosos têm atraído especial atenção devido a suas aplicações em eletroanálises, eletrocatalises, baterias e células combustíveis (HONDA, 2000). Uma outra área interessante na qual os eletrodos porosos são importantes é aquela dos capacitores eletroquímicos (HONDA, 2000; RAO, 2000; NIU, 1997; TANAHASHI, 1990). Honda (2000) et al. investigaram as propriedades eletroquímicas de eletrodos de diamante com geometria de favo nanoporoso – “honeycomb electrodes”. A capacitância deste eletrodo poroso foi de cerca de 200 vezes maior do que a do eletrodo de diamante plano. Rao e Fujishima (RAO, 2000) utilizaram os eletrodos de diamante com geometria de favo nanoporoso para a oxidação da histamina e redução do tetracloreto de carbono, ocorrendo em altos sobrepotenciais. Os eletrodos apresentaram excepcional sensibilidade e reprodutibilidade para a detecção de histamina e sulfadiazina.



## **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1 Obtenção dos Compactos Sinterizados de Titânio Poroso**

Os substratos de titânio puro contendo porosidade interna foram obtidos por compactação por prensagem e sinterização dos compactos. O processamento na sua totalidade envolveu quatro etapas: a hidrogenação dos finos de esponjas, a cominuição (moagem) dos hidretos, a compactação e a sinterização das pré-formas. A seguir, são descritas cada uma destas etapas.

#### **3.1.1 A Hidrogenação dos Finos de Esponjas**

Como o titânio puro e suas ligas são relativamente dúcteis e, por este motivo, não podem ser transformados em pó por moagem, é necessária uma alternativa para reduzir o tamanho das partículas do pó. Uma vez que este reage com hidrogênio para formar hidretos, os quais são frágeis tornando a cominuição fácil, pode-se hidrogenar o metal num processo conhecido como hidreto-dehidreto (HDH). A hidrogenação requer equipamentos especiais, uma vez que a reação é extremamente exotérmica. Foi utilizado para este fim, um forno de alto vácuo tipo ASTRO (modelo 1000-3060-FP-20) da Thermal Technology Inc., pertencente à Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial (AMR/IAE/CTA). Este forno opera com um conjunto de bombas que permitem obter um vácuo de até  $10^{-7}$  Torr para a hidrogenação dos finos de esponjas. Ele foi utilizado para fragilizar o pó de titânio obtido pelo processo Kroll (KROLL, 1940) com os seguintes parâmetros experimentais para a hidrogenação de 300 g de titânio: temperatura do início da reação de 680 °C, pressão de 0,07 MPa e tempo de hidrogenação de 1 h. Após a hidrogenação, o titânio fica fragilizado, facilitando o processo de moagem controlada.



Figura 3.1 – Imagem do forno tipo ASTRO utilizado na AMR/CTA para a hidrogenação e sinterização dos compactos de titânio.

### **3.1.2 A Cominuição dos Hidretos**

O pó fragilizado foi moído com a finalidade de se selecionar por peneiração as faixas granulométricas com as quais se desejava trabalhar. No caso do titânio, foi utilizado um moinho com estrutura do mesmo metal e meios de moagem esféricos em aço, para evitar contaminação com elementos provenientes das partes do moinho. O tempo de moagem é função do tamanho de partículas que se deseja obter e do tamanho inicial das partículas do pó. Neste caso, foi utilizado um tempo de 30 min de moagem, o qual se mostrou suficiente para a obtenção da faixa de tamanho de partículas médio esperado.

### **3.1.3 Obtenção dos Compactos por Prensagem**

Com o objetivo de evitar alta densificação dos compactos, o pó obtido por HDH foi peneirado e sua distribuição de tamanho de partículas foi determinada. Com a finalidade de se obter compactos com porosidade controlada, amostras do pó com tamanho médio de partículas de 88  $\mu\text{m}$ , 177  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 350  $\mu\text{m}$  e 590  $\mu\text{m}$  foram compactadas por prensagem uniaxial a 110 MPa utilizando uma prensa hidráulica da Carver Laboratory Press.

### **3.1.4 Sinterização dos Compactos**

Os compactos foram, então, sinterizadas em 1200 °C em vácuo de  $10^{-7}$  Torr no forno vertical tipo ASTRO, mostrado na Figura 3.1. As densidades relativas foram determinadas geometricamente. Foram confeccionados substratos no formato cilíndrico nas dimensões de 12 mm de diâmetro por 3 mm de espessura, para as etapas de crescimento de diamante e para os ensaios de compressão diametral. Para os ensaios de flexão em três pontos foram feitas amostras no formato de um paralelepípedo com dimensões de 40 mm comprimento por 4 mm de altura por 5 mm de largura. As dimensões destas últimas amostras foram relacionadas com as dimensões dos gabaritos e moldes disponíveis, tomando-se também como critério, os tamanhos que se aproximavam daqueles encontrados correntemente na literatura.

## **3.2 Deposição de Diamante Micro e Nanocristalino Sobre Substratos de Titânio**

### **Poroso**

No que se refere ao crescimento de diamante sobre os substratos de titânio com porosidade tridimensional, o presente trabalho foi desenvolvido a partir de três frentes: (i) o crescimento de diamante microcristalino para estudo dos parâmetros de deposição de diamante sobre substratos de titânio poroso, (ii) o crescimento de diamante nanocristalino com a finalidade de ampliar o entendimento sobre o processo de hidrogenação do substrato durante a deposição pela diminuição do fluxo de hidrogênio e ainda produzir eletrodos não

dopados e condutores e por fim, (iii) o crescimento de diamante microcristalino dopado com boro para a produção dos eletrodos porosos. A seguir são detalhados os métodos, materiais e equipamentos utilizados nestas três frentes. Em todos os casos foram utilizados substratos obtidos por sinterização de compactos de um pó, cujo tamanho médio inicial de partículas foi de 350  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.1 A Preparação do Substrato**

A preparação para o crescimento de diamante da superfície de substratos com porosidade tridimensional encontra alguma equivalência naquelas utilizadas para preparar superfícies planas ou mesmo rugosas. Porém, devem ser considerados aspectos como a necessidade de se atingir as superfícies interiores, ou ainda de se evitar o acúmulo demasiado de pó nos macroporos e planos mais internos do substrato devem ser considerados. Assim, o procedimento empregado para o tratamento do substrato de titânio poroso antes do crescimento compreendeu as seguintes etapas:

1. Limpeza das amostras com acetona em banho de ultrassom por 5 min para a retirada de qualquer resíduo apolar das superfícies das mesmas;
2. Secagem por 30 min. Um maior tempo de secagem para este tipo de material é importante para garantir a secagem dentro dos poros e planos mais internos;
3. Semeadura da superfície em banho de ultrassom pela imersão do substrato em uma dispersão de pó de diamante 0,25  $\mu\text{m}$  em hexano por 1 h;
4. Secagem por 30 min; e
5. Limpeza em acetona por 3 min para a retirada do excesso de pó de diamante.

Com relação à etapa três, acima descrita, foi realizado um estudo para se determinar o tempo ideal de semeadura, baseado na observação por MEV da superfície de titânio poroso apenas semeada e da mesma após a deposição de diamante. Para tanto, foram considerados os tempos de 1h e 2 h de semeadura. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.2.

Nesta figura, as imagens em 3.2a e 3.2b revelam a superfície das amostras de titânio poroso após o processo de sementeira (sem deposição de diamante) por 1h e 2h, respectivamente. A Figura 3.2a evidencia que o tempo de 1 h de sementeira originou uma fina camada de pó de diamante bem homogênea depositada na superfície do substrato de titânio. O aumento do tempo de sementeira para 2 h acarretou em um acúmulo de pó de diamante, principalmente nos contornos das partículas sinterizadas, o que pode ser visto na Figura 3.2b. Este acúmulo de pó pode também ser relacionado com a rugosidade da superfície do substrato poroso de titânio, a qual é formada por uma estrutura tipo “degrau”. Esta última será mais detalhadamente discutida no capítulo 4 desta tese.

As Figuras 3.2c e 3.2d apresentam as imagens das amostras de titânio poroso, descritas no parágrafo anterior e mostradas nas Figuras 3.2a e 3.2b, após a deposição de diamante nas seguintes condições: concentração de metano de 1%, tempo de deposição de 4 h, distância de filamento de 5mm, pressão de 50 Torr e temperatura de 500 °C. A Figura 3.2c evidencia a superfície dos planos mais externos do titânio totalmente recoberta por um filme de diamante homogêneo e sem rachaduras. Já a Figura 3.2d mostra que, após a deposição de diamante, se obteve um filme caracterizado por grandes variações de espessura nos contornos e degraus das irregularidades do substrato de titânio e pela conseqüente formação de rachaduras. Esta imagem evidencia que o acúmulo de pó interfere no processo de deposição de diamante, pela formação de um filme extremamente espesso e conseqüentemente cheio de rachaduras. A análise direta da sementeira, bem como da deposição de diamante com sementeiras de 1 h e 2 h, fez com que o tempo de 1 h fosse o escolhido para a preparação da superfície a ser depositada com diamante.

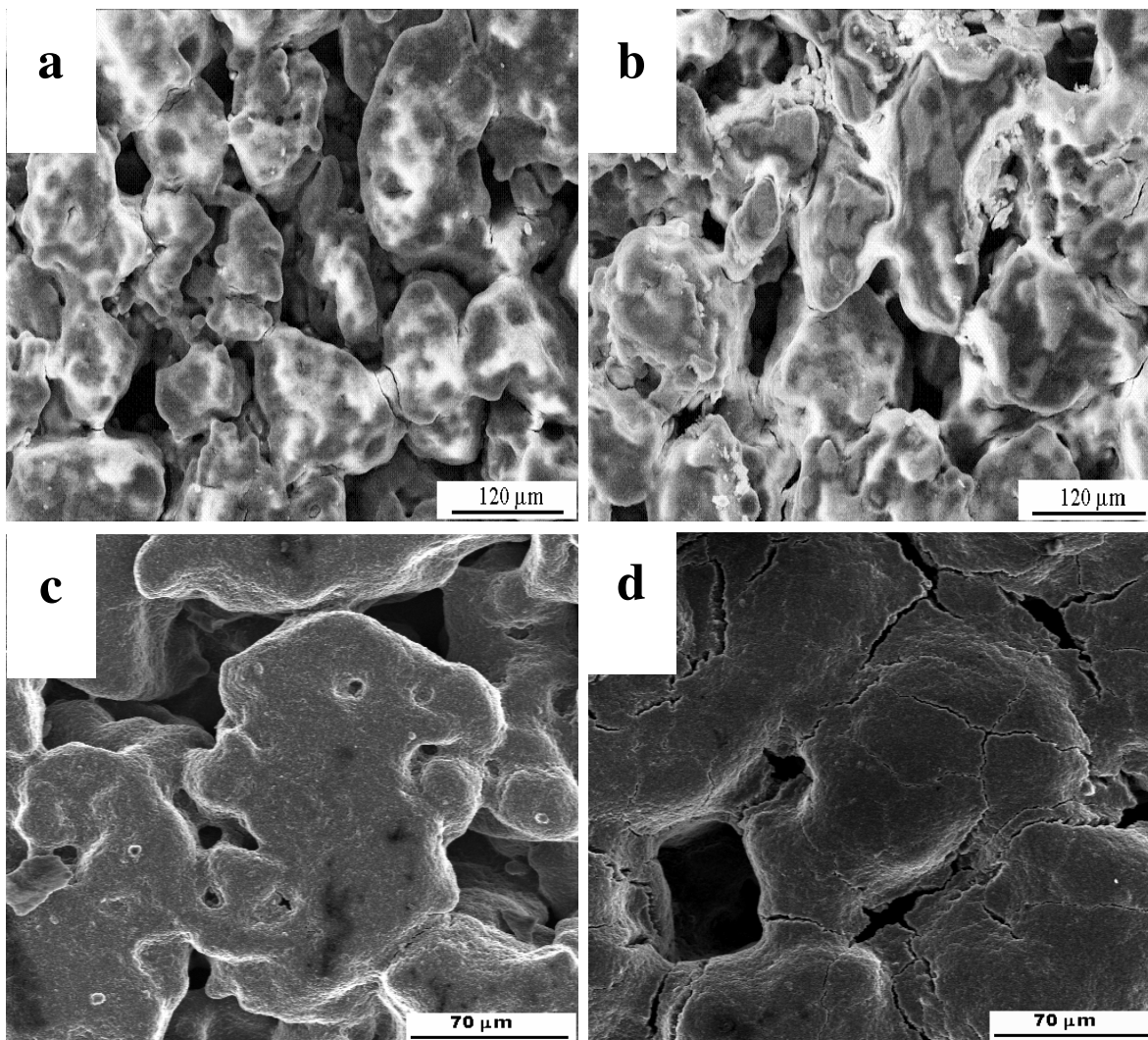


Figura 3.2 – (a) e (b): Superfície de titânio poroso preparada com semeadura por 1 e 2 horas, respectivamente. (c) e (d): amostra de titânio poroso preparada com semeadura por 1h e 2horas, respectivamente, e logo depois depositada com filme de diamante nas seguintes condições: 1% CH<sub>4</sub>, 4horas, 5 mm, 50 Torr, 500 °C.



### 3.2.2 O Crescimento de Diamante Microcristalino

Os filmes de diamante microcristalinos foram crescidos a partir da fase de vapor através da técnica HFCVD usando o gás metano ( $\text{CH}_4$ ) diluído em uma mistura de hidrogênio. O reator (Figura 3.3) utilizado para as deposições, desenvolvido pelo grupo DIMARE, consiste de um tubo Pyrex cujo diâmetro interno é de 60 mm, alojando em sua parte superior dois filamentos retos de tungstênio com  $\phi = 150 \mu\text{m}$  e 2,5 cm de comprimento e um porta-substrato de molibdênio (1×2 cm) na sua parte inferior. Existem, também, duas conexões no reator, uma superior para entrada dos gases que termina próximo ao filamento e outra inferior, na região do substrato para a exaustão dos gases, que é ligada à bomba de vácuo.

A temperatura de crescimento foi atingida com aplicação de corrente, a partir de uma fonte DC Suplitech modelo FA 5040 (fonte CC, 0-50 V e 0-40 A) e de um regulador de voltagem (Variac) modelo TDGC2 de 5 kVA, trabalhando na faixa de 0 a 250 V. A fonte foi utilizada para o aquecimento dos filamentos através do aquecimento dos eletrodos de cobre que o sustentam. O Variac foi utilizado para obter aquecimento adicional do substrato, através do aquecimento dos eletrodos de cobre que sustentam o porta-substrato. O aquecimento adicional permitiu atingir-se a temperatura da superfície do substrato desejada, utilizando-se, para os filamentos, a mesma corrente utilizada em todos os experimentos. A corrente aplicada nos dois filamentos foi fixada na faixa de 11 a 12 A e foi assim mantida, garantindo-se que o aquecimento dos filamentos fosse mantido constante e, por consequência, a quantidade de radicais formadas no mesmo fosse aproximadamente constante, desde que mantido os outros parâmetros, como por exemplo, a concentração dos gases metano e hidrogênio. A temperatura da superfície do substrato foi controlada por um termopar de cromel-alumel, marca Ecil, tipo K com bainha de Inconel de 1/16" fixada dentro da amostra. Após o crescimento, o processo de desligamento do reator seguiu a seguinte seqüência: (i) fechamento da entrada do gás metano para interromper o crescimento e impedir a formação de fases grafíticas durante a diminuição da temperatura, (ii) desligamento lento da fonte que aquecia o filamento, com o auxílio de um regulador de

tensão, o qual permitiu o desligamento da fonte em um tempo total de 4 h, (iii) lento desligamento manual da fonte que aquecia o porta-substrato, e por fim, (iv) o fechamento da entrada de gás hidrogênio. Este processo lento de desligamento do reator foi utilizado para relaxar a tensão térmica e evitar o craqueamento e descolamento do filme durante o resfriamento até a temperatura ambiente.

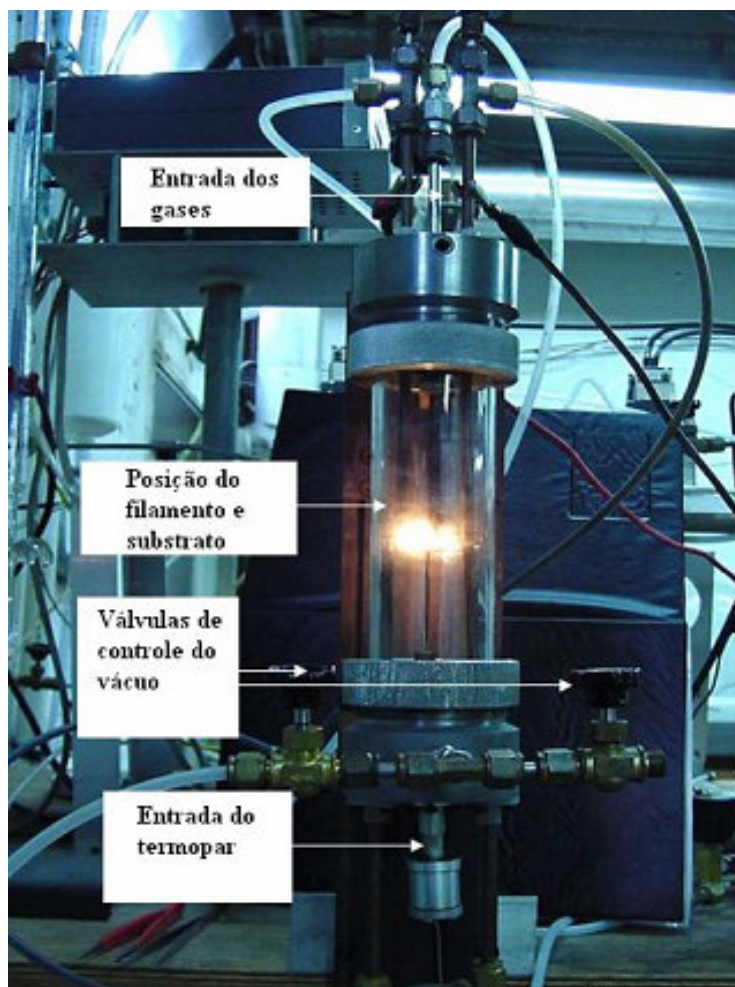


Figura 3.3 – Reator de filamento quente utilizado para as deposições de diamante-CVD microcristalino.

A ativação por filamento quente, chamada HFCVD, consiste do método mais simples para deposição de diamante. É o mais amplamente estudado. Suas vantagens são o baixo custo

do equipamento necessário e a facilidade de escalonamento para deposição de amostras em grandes áreas e em diferentes geometrias. Além disso, por ser um processo puramente térmico, em que os processos químicos são relativamente bem conhecidos, vem sendo largamente usado para estudo dos processos fundamentais envolvidos no crescimento de diamante. A desvantagem é a relativa baixa taxa de crescimento (0,1 - 15  $\mu\text{m/h}$ ) (DAVIS, 1993).

Como mostrado na Figura 3.4, a mistura gasosa flui no interior do reator, sendo ativada através de um filamento quente, e alcança a superfície do substrato. O hidrogênio molecular dissocia cataliticamente sobre a superfície do filamento quente para ativar o processo. A região reativa compreende um volume pequeno ao redor do filamento quente. Isto limita a área de ação de um filamento individual e a melhor distância entre o filamento e o substrato está na faixa de 1 a 10 mm. O escalonamento deste processo também depende desta pequena região de ativação. Uma deposição em grande área é possível somente em reatores com múltiplos filamentos. O filamento quente consiste de fios de tungstênio, de molibdênio ou de tântalo, usualmente aquecidos entre 2000 e 2400 °C.

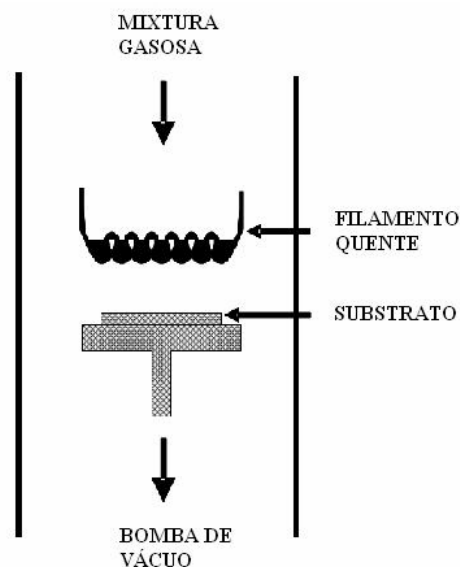


Figura 3.4 – Esquema do reator de filamento quente para a deposição de diamante-CVD.

Fonte: SILVA (2001).

### 3.2.3 O Crescimento de Diamante Nanocristalino

Os filmes de diamante nanocristalino foram crescidos também pela técnica HFCVD em outro reator desenvolvido pelo grupo DIMARE (SILVA, 2007), usando 1,5 % vol de metano ( $\text{CH}_4$ ) diluído em uma mistura de hidrogênio + argônio ( $\text{H}_2 + \text{Ar}$ ) a uma pressão de 50 Torr. O reator utilizado nos experimentos é apresentado na Figura 3.5. Este reator consiste de uma entrada de gases (3), situada logo acima da região dos filamentos (2). Foram utilizados cinco filamentos retos de tungstênio com  $\phi = 123 \mu\text{m}$  e 2,5 cm de comprimento e um porta-substrato (1) de molibdênio ( $1 \times 2 \text{ cm}$ ) na sua parte inferior. Foram utilizados a mesma fonte e Variac e o mesmo tipo de termopar já citados para se aplicar corrente nos filamentos e no substrato e medir a sua temperatura.



Figura 3.5 – Reator de filamento quente utilizado para as deposições de diamante-CVD nanocristalino.

### 3.2.4 O Crescimento de Diamante Dopado

A Figura 3.6 apresenta um esquema da parte interna do reator de médio porte que foi utilizado neste trabalho para a deposição de diamante dopado, e que se encontra em operação no DIMARE do INPE para crescimento de filmes dopados com boro em amostras de até  $(3 \times 3) \text{ cm}^2$ , com capacidade para até 8 filamentos.

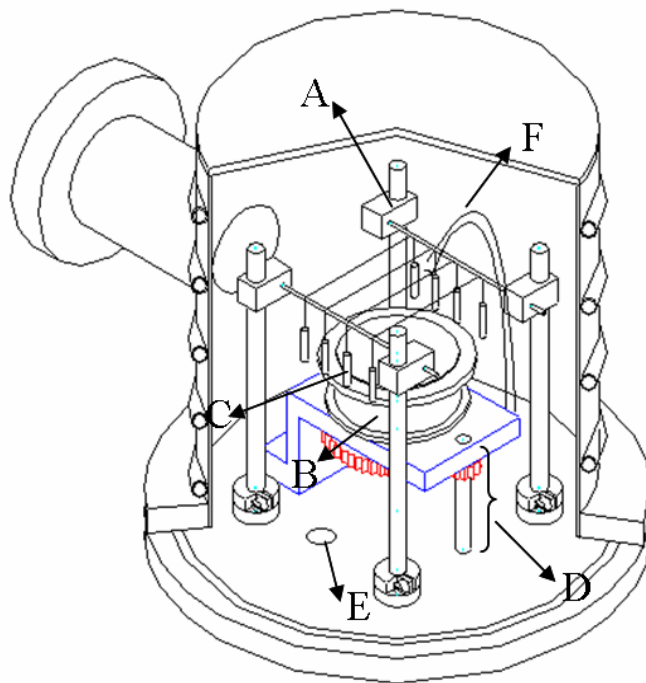


Figura 3.6 – Esquema da parte interna do reator-CVD de médio porte: A) eletrodos; B) cilindro de quartzo; C) pesos; D) mecanismo de rotação; E) saída de gases/entrada de ar; F) entrada de gases.

Fonte: SILVA (2001)

A temperatura de deposição foi atingida com aplicação de corrente nos filamentos, a partir da fonte DC SUPLITEC, já mencionada. Os substratos foram posicionados no porta substrato a uma distância de aproximadamente 7 mm do filamento e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 620 °C durante 8 h. A temperatura do substrato, no

reator, foi medida com um termopar de cromel-alumel (já citado) posicionado à altura da superfície do substrato.

Para a dopagem dos filmes de diamante com boro, foi utilizado o sistema esquematizado na Figura 3.7 Neste sistema, uma linha adicional de hidrogênio (1) passa através de um borbulhador contendo óxido de boro dissolvido em metanol numa concentração de 20000 ppm B/C, o qual é arrastado numa concentração que depende da temperatura, pressão de hidrogênio no borbulhador e fluxo de hidrogênio. A temperatura do borbulhador foi mantida em 30 °C. Foi utilizado um rotâmetro para o controle deste fluxo para o interior do reator. O rotâmetro foi mantido em 50 %, o que foi equivalente, pela sua calibração, a uma concentração da mistura gasosa de cerca de 26 %. Esta mistura gasosa foi misturada com mais hidrogênio e metano, formando a mistura de crescimento de diamante dopado, composta de 1 % de metano, 26 % de (metanol + H<sub>2</sub>) e 90% de hidrogênio.

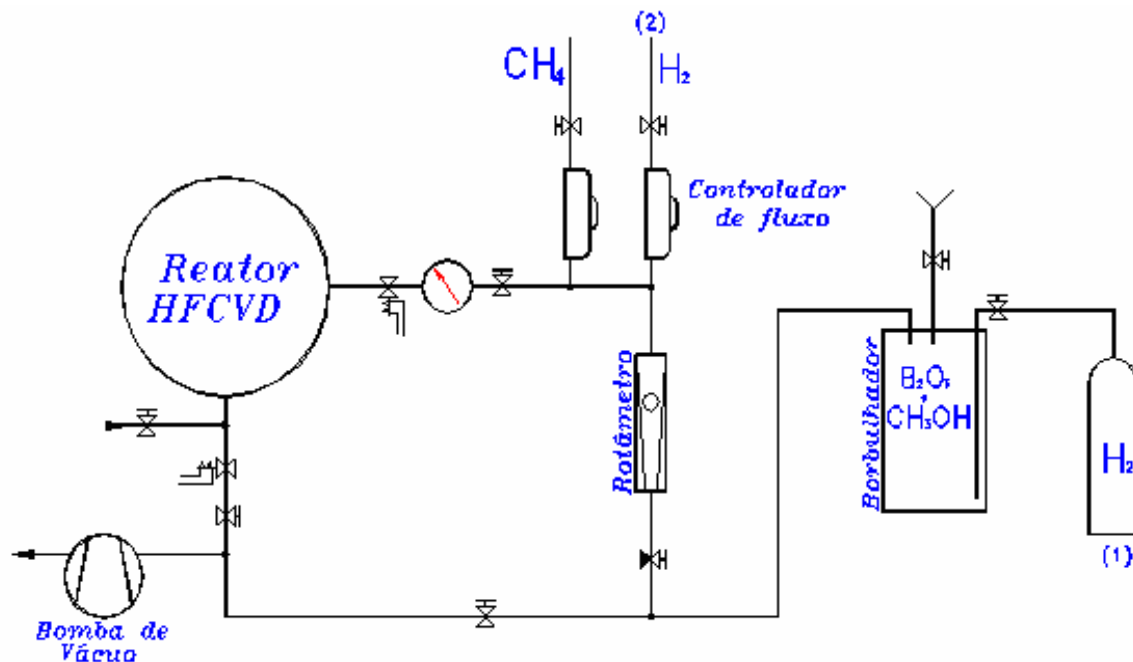


Figura 3.7 – Sistema para crescimento de diamante dopado com boro.

Fonte: SILVA (2001)

A dopagem com boro foi realizada pela adição de óxido bórico ( $B_2O_3$ ) ao metanol ( $CH_3OH$ ) dentro do borbulhador. Quando  $B_2O_3$  é dissolvido em  $CH_3OH$ , trimetilborato ( $(CH_3O)_3B$ ) é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento. O nível de dopagem estudada nesta tese corresponde à concentração de boro de  $1,5 \times 10^{21}$  átomos. $cm^{-3}$ , obtidas por medidas eletroquímicas (curvas Mott-Schottky) em trabalhos anteriores (SILVA, 2001).

### 3.3 Caracterizações Mecânicas

As caracterizações mecânicas realizadas nesta tese compreenderam duas etapas: (i) a caracterização dos substratos de titânio após a sinterização dos compactos, e (ii) a caracterização destes substratos após o processo de hidrogenação. É importante frisar que foi realizado um grande número de testes preliminares, na expectativa de se determinar um que atendesse à necessidade de se caracterizar as tensões suportadas pelos materiais estudados. Uma das dificuldades reside no fato de que ainda não existiam (no momento em que foram realizados) normalizações para os ensaios mecânicos de material metálico poroso. Os ensaios foram, então, realizados considerando-se alguns trabalhos encontrados na literatura (RICCERI, 2001; THIEME, 2001; WEN, 2002 e 2001; ASAOKA, 1985).

Na seção 4.2.1 serão apresentadas as considerações relativas à escolha do ensaio mecânico ideal para caracterizar o titânio com porosidade interconectada. Após uma série de testes para se determinar um ensaio mecânico apropriado, o ensaio de flexão em três pontos foi o escolhido para caracterizar mecanicamente os materiais estudados. Para tanto, foi utilizado uma máquina universal de ensaios mecânicos (Figura 3.8) modelo INSTRON 4301 com carga da célula de 500 kgf numa velocidade de 0,5 mm/min. Uma vez que este ensaio mostrou atender os objetivos desta tese, não foram necessários testes relacionados à aplicação do ensaio de flexão em quatro pontos.

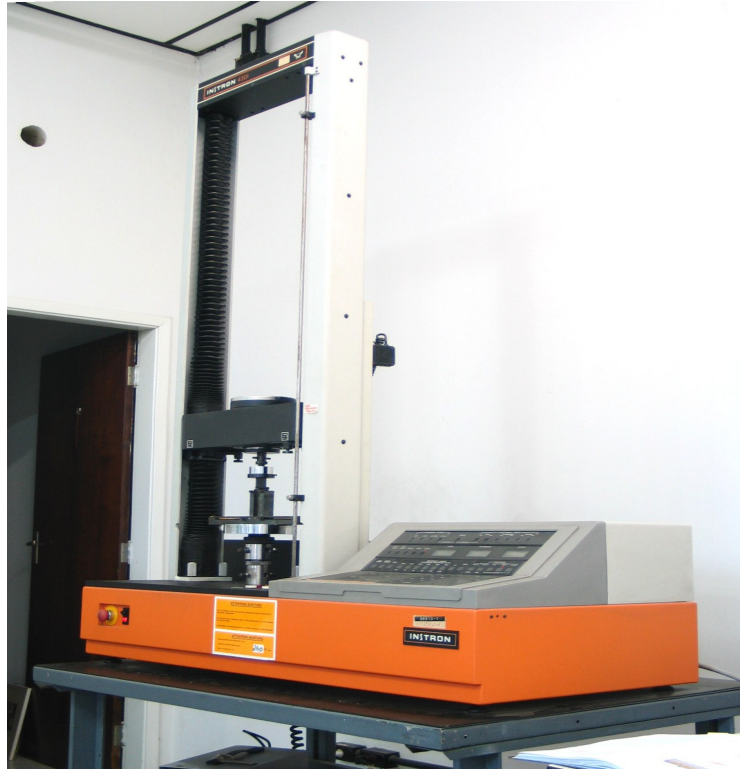


Figura 3.8 – Máquina universal para ensaios mecânicos da AMR/CTA.

O ensaio de flexão em três pontos consiste em apoiar o corpo-de-prova sob dois apoios distanciados entre si de uma distância  $L$  (Figura 3.9a). A carga de flexão ou dobramento é aplicada no centro do corpo-de-prova a uma distância  $L/2$  de cada apoio. Esta carga deve ser elevada lentamente até a ruptura do material. Quanto mais duro for o material, maior aplicação terá este ensaio, porque a facilidade de execução torna-o mais rápido que a usinagem de um corpo-de-prova para ensaio de tração, por exemplo. A Figura 3.9b mostra um paralelepípedo de titânio confeccionado nas dimensões  $(38,9 \times 4 \times 4,8)$  mm para este teste, no momento de sua execução.



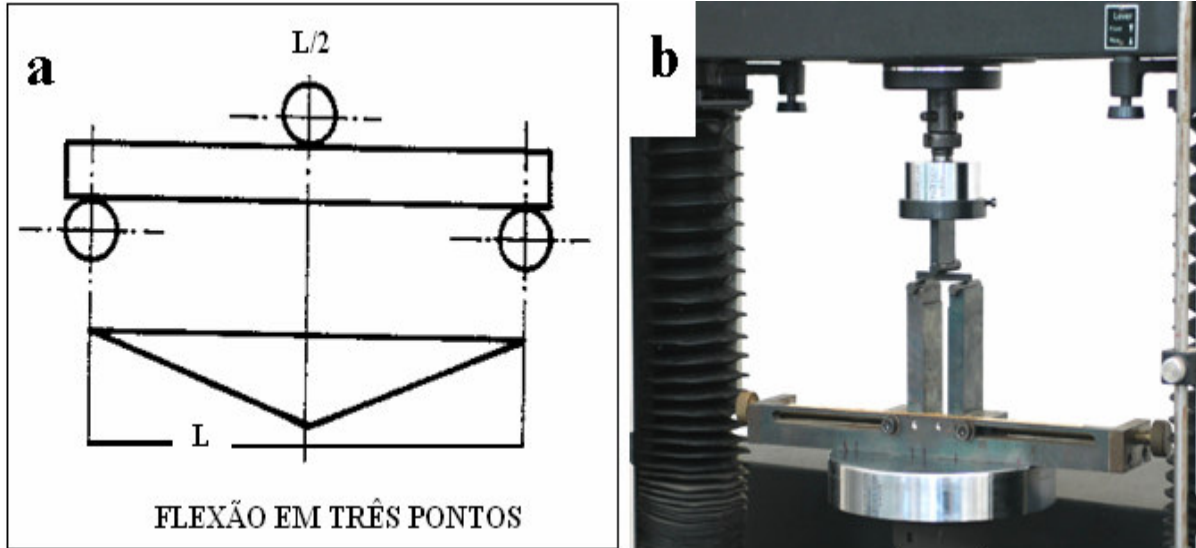


Figura 3.9 – (a) Esquema do ensaio de flexão em três pontos; (b) Barrinha de titânio sendo ensaiada por flexão em três pontos.

O módulo de ruptura ( $M_r$ ) ou resistência ao dobramento é uma propriedade obtida pelo ensaio de flexão em três pontos e que consiste no valor máximo da tensão de tração ou compressão nas fibras extremas do corpo-de-prova durante o ensaio. Este pode ser obtido pelas equações 3.1 em que  $Q_{\text{máx}}$  é a carga máxima atingida no ensaio,  $\phi$  é o diâmetro da barra,  $b$  é a largura da barra e  $h$  é a altura ou espessura da barra (SOUZA, 1982):

$$M_r = \frac{2,546Q_{\text{máx}}L}{\phi^3} (\text{seção} - \text{circular}); e$$

$$M_r = \frac{3Q_{\text{máx}}L}{2bh^2} (\text{seção} - \text{re tan gular}). \quad (3.1)$$

Por este ensaio, é possível também medir o módulo de elasticidade do material, pelas equações 3.2 (SOUZA, 1982):

$$E = \frac{0,424QL^3}{yD^4}(\text{seção - circular}); e$$
$$E = \frac{0,25QL^3}{ybh^3}(\text{seção - re tan gular}),$$
(3.2)

em que  $y$  é a deflexão (flexa) medida para cada carga  $Q$  aplicada. A flexa é medida com micrômetro.

### 3.4 Caracterizações Eletroquímicas

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de diamante dopados com boro e dos eletrodos de nanodiamante foi realizada pelo uso da técnica da voltametria cíclica. Por meio desta técnica foi possível se determinar a faixa (ou janela) de potencial de trabalho dos eletrodos e a reversibilidade dos mesmos, frente aos sistemas constituídos por reações de oxi-redução. As medidas eletroquímicas, para a determinação da faixa de potencial de trabalho, foram realizadas em solução aquosa de KCl 1 mol/L. Para a determinação da reversibilidade dos eletrodos, foram utilizadas soluções aquosas de  $K_4Fe(CN)_6$  1mM em KCl 1 mol/L.

#### 3.4.1 Preparação dos Eletrodos

A montagem dos eletrodos para as medidas eletroquímicas foi realizada pela deposição de diamante dopado com boro (BDD) ou de diamante nanocristalino (NCD) sem dopagem, sobre o substrato de titânio contendo porosidade tridimensional no formato apresentado na Figura 3.10. O formato do substrato foi obtido a partir do corte de um disco cilíndrico de 18 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Tal corte foi feito de forma a deixar uma haste no formato de um paralelepípedo de dimensões (3×5×8) mm. Esta haste foi propositalmente deixada no eletrodo para a fixação do contato elétrico.

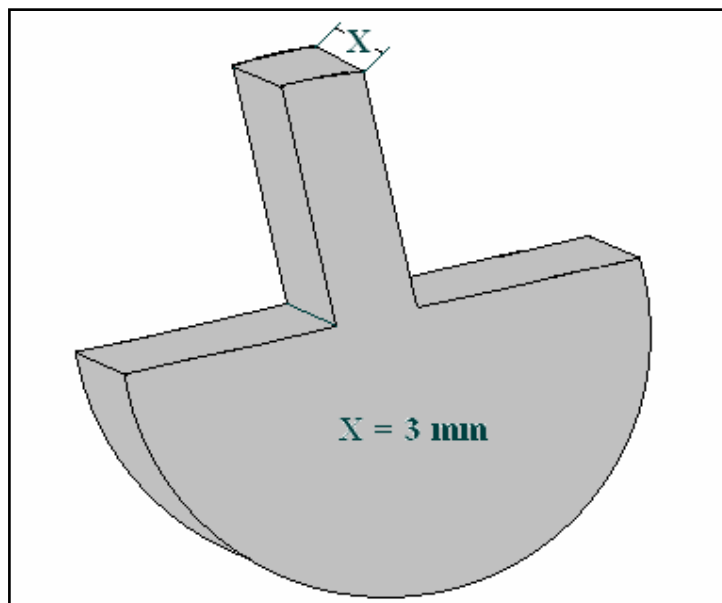


Figura 3.10 – Desenho esquemático do eletrodo BDD ou NCD.

A parte posterior (face onde não foi crescido diamante) e as faces laterais do eletrodo foram isoladas com um adesivo vedante SILASTIC (100% borracha de silicone de cura ácida, isento de diluentes que vulcanizam na temperatura ambiente e resistente na faixa de temperatura de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Precedendo cada experimento, os eletrodos foram abundantemente lavados com água destilada, secados com ar comprimido e deixados em um dessecador a vácuo por 48 h para garantir a secagem dos poros internos.

### 3.4.2 Medidas Eletroquímicas

A célula eletroquímica utilizada para a obtenção das medidas eletroquímicas foi elaborada a partir de um copo de Becker de 250 mL e uma tampa de acrílico com orifícios distribuídos adequadamente para a acomodação dos eletrodos utilizados. As caracterizações eletroquímicas foram realizadas utilizando-se celas eletroquímicas constituídas por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho (Ti/(BDD) e Ti/(NCD)), o contra eletrodo ou eletrodo auxiliar (Pt) e eletrodo de referência (Ag/AgCl em solução de KCl 3 mol/L). O eletrodo Ag/AgCl consiste de um fio de prata,  $\text{Ag}^{\circ}$ , recoberto por um de seus sais

insolúveis, AgCl, imerso em uma solução de sal solúvel, KCl (3 mol/L), contendo o ânion comum, Cl<sup>-</sup>. Esta célula foi utilizada para a determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos e para se verificar a reversibilidade do eletrodo frente ao sistema redox Fe<sup>II/III</sup>. Para a obtenção das referidas medidas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302, acionado por um microcomputador IBM-PC, empregando o programa GPES.

Para as medidas de determinação da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos BDD e NCD, o procedimento consistiu na aplicação de potenciais compreendidos entre -3,0 e 3,0 V, para os eletrodos com uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Como eletrólito suporte foi empregada uma solução de KCl 1,0 mol/L. O sistema foi previamente deareado, através da passagem de nitrogênio gasoso na solução por um tempo de 20 m. Durante a realização dos experimentos, não houve agitação da solução que permaneceu exposta ao ar. O experimento foi conduzido à temperatura ambiente. Desta forma, o perfil I/E foi registrado para os dois eletrodos analisados. As condições experimentais, para a determinação da reversibilidade dos eletrodos BDD e NCD, foram as mesmas; porém, neste caso, foi utilizada uma solução 1 mM de ferricianeto de potássio/1 M KCl e os perfis I/E foram registrados em diversas velocidades de varredura, desde 5 a 100 mV/s, com uma aplicação de potenciais compreendendo entre -0,1 a 0,6 V para os dois eletrodos analisados.

### **3.5 Técnicas de Caracterização**

A seguir, é apresentada uma breve descrição das principais técnicas que utilizadas nesta tese para a caracterização dos substratos de titânio poroso e dos filmes de diamante sobre estes depositados. São elas: microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de espalhamento Raman e difração de raios X. Na caracterização eletroquímica, foi utilizada a técnica da voltametria cíclica.

### **3.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica que permite a visualização da superfície de amostras volumosas, através da sua varredura com um feixe de elétrons. A imagem no MEV é gerada pelo mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra analisada. Para tal, esta é varrida por um feixe colimado de elétrons (elétrons primários) e, com o auxílio dos sinais secundários assim originados a intensidade de um tubo de raios catódicos é modulada, gerando a imagem do objeto. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a sua interpretação. A aquisição de sinal digital possibilita o seu processamento, bem como a manipulação e o processamento das imagens. (MANNHEIMER, 2002).

Alguns números típicos mostram as vantagens de um MEV, o qual tem resolução de cerca de 4 nm, profundidade de foco cerca de 300 vezes maior do que um microscópio óptico, e uma ampliação nominal nos equipamentos mais modernos de até 500.000 vezes, evidenciando detalhes dos microcristais e contornos de grão. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia superficial e em análise de seções de cortes transversais de amostras, permitindo verificar a morfologia do substrato e interface, o que foi muito importante neste trabalho. (GOLDSTAIN, 1992).

As possibilidades de informações oriundas desta técnica não se limitam apenas àquelas relacionadas com a topografia da amostra. Informações relativas à composição superficial do material também podem ser obtidas. Isto pode ocorrer quando elétrons primários colidem com os átomos do material analisado resultando na promoção de elétrons do sólido para níveis mais energéticos. Os elétrons dos átomos excitados irão decair ao seu estado fundamental e emitir fótons de raios X característico. O sinal de raios x emitido pode ser selecionado e agrupado por energia num detector de energia dispersiva de raios X (EDS). Estas contribuições são características dos elementos que as produzem e o MEV pode usar

estes sinais para produzir imagens elementares, que apresentam a distribuição parcial dos elementos particulares no campo de visão (BRUNDLE, 1992).

As análises de MEV e EDS nesta tese foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, localizado no LAS/INPE, e do microscópio modelo LEO 440, localizado no Laboratório de Integração e Teste (LIT) também do INPE. As imagens por MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm em ambos os equipamentos.

### **3.5.2 Difratometria de Raios X (DRX)**

O fenômeno da difração de raios X (DRX) envolve a interação entre a radiação eletromagnética X e a matéria. Em resumo, envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de ângstroms. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; contudo, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. A condição para obter uma interferência construtiva é dada pela lei de Bragg, segundo a qual, quando raios X encontram um material cristalino, são difratados pelos planos atômicos (ou iônicos) dentro do cristal. O ângulo de difração  $\theta$  depende do comprimento de onda  $\lambda$  dos raios X e da distância  $d$  entre os planos de tal forma que as interferências construtivas, obedecem à equação 3.3 (KELLY, 2000; CULLITY, 1978).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.3)$$

Diferenciando a equação de Bragg, tem-se:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (3.4)$$

A técnica de difração de raios X analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. É a técnica mais largamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas das intensidades dos picos de difração. Também é possível a identificação das fases para filmes finos policristalinos (com espessura de até 10 nm), usando equipamentos e geometrias de difrações padrões. Para filmes finos policristalinos aleatoriamente orientados, uma quantidade relativa das fases pode também ser facilmente determinada. Caso ocorra uma orientação preferencial (textura) esta determinação torna-se mais difícil, uma vez que é necessária a coleta de um número muito maior de dados e a introdução de equipamentos sofisticados com diferentes geometrias de difração para que as orientações possam ser efetivamente “vistas”. Dentre estas geometrias de difração está a da difração de raios X de ângulo rasante (GIXRD) na qual a profundidade de penetração dos raios X é grandemente reduzida. Isto tem o efeito de melhorar muito a sensibilidade à superfície e permitir a obtenção do perfil de profundidade (50 Å até micrometros) através da variação do ângulo de incidência (BRUNDLE, 1992).

Um outro fator importante em se tratando desta técnica é a resolução. A largura da linha característica da radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  (radiação incidente) é relativamente grande, apresentando  $\Delta\lambda/\lambda = 3 \times 10^{-4}$ . A divergência do feixe emitido,  $\Delta\theta$ , é da ordem de alguns graus. Em difratômetros convencionais utilizam-se fendas para diminuir essa divergência, porém não se consegue  $\Delta\theta$  menores do que  $0,1^\circ = 1,7 \times 10^{-3}$  rad. O processamento de materiais cristalinos com técnicas como epitaxia, difusão, implantação ou ataque químico, produz variações na distância interplanar  $\Delta d/d$  da ordem de  $10^{-5}$ . O feixe de raios X incidente deve

possuir tanto uma divergência  $\Delta\theta$ , quanto variações no comprimento de onda  $\Delta\lambda/\lambda$  também da ordem de  $10^{-5}$ . Os difratogramas convencionais de raios X não oferecem essa resolução. Portanto, para investigar com precisão cristais ou camadas epitaxiais cristalinas, necessita-se utilizar um difratômetro com maior precisão.

O difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD instalado no LAS/INPE utiliza um monocromador de quatro cristais de Ge (220) para alcançar a resolução necessária. Com este dispositivo é obtido um feixe monocromático e convergente com dispersão  $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$  e divergência  $\Delta\theta = 12'' = 0,0032^\circ$ . Esse feixe, agora no eixo do difratômetro, incide na amostra localizada no goniômetro e é difratado para o detector. O goniômetro de alta resolução possui movimentos independentes e permite chegar à resolução angular de  $0,0001^\circ$ . O porta-amostras acoplado ao goniômetro é provido de movimentos tais de forma a permitir que as medidas sejam realizadas em diferentes pontos da amostra, permitir também o ajuste dos planos cristalinos da amostra ao plano de difração ou, ainda, permitir que sejam feitas incidências inclinadas.

Para filmes contendo muitas fases, a proporção entre cada fase pode ser determinada a partir das intensidades integradas dos padrões de difração. Se as fases no filme tiverem orientação randômica, ou textura de fibra quase completa, esta determinação é simples (CULLITY, 1978; SEGMULLER, 1985; SCHWARTZ, 1987). Além disto, o formato do pico de difração pode fornecer informações sobre a presença de imperfeições, isto é, a presença, a extensão e o tipo de falhas no empilhamento (CULLITY, 1978; SCHWARTZ, 1987; WARREN, 1969). O tamanho do cristalito ( $L_C$ ) é outra informação que pode ser retirada dos espectros XRD, pela largura do pico ( $\Delta 2\theta$ ) utilizando a fórmula de Scherrer (CULLITY, 1978), (equação 3.4):

$$L_C \sim \frac{\lambda}{(\Delta 2\theta) \cos \theta} \quad (3.4)$$

em que  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação X incidente.



Os difratogramas RDX deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação  $\text{CuK}\alpha$ , localizado no LAS/INPE. Os espectros foram coletados com um passo de  $0,02^\circ$  e 2,0 de integração. Os valores de  $2\theta$  utilizados na varredura variaram de  $20^\circ$  a  $120^\circ$ . As análises de (GIXRD) foram obtidas num equipamento Philips X'Pert MRD com valores de  $2\theta$  variando entre  $30^\circ$  e  $100^\circ$  e ângulos de incidência variando entre  $1^\circ$  e  $15^\circ$ . A análise dos espectros obtidos foi feita tomando-se como referências, os padrões coletados na base de dados de difração do pó JCPDS – “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” (JOINT, 2002). Esta técnica foi importante para se analisar estruturalmente os substratos de titânio, para caracterizar a estrutura do filme de diamante e estudar a composição da camada intermediária, bem como a sua evolução durante o processo de deposição de diamante.

### **3.5.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica valiosa para a caracterização de materiais devido sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies analisadas. As vibrações moleculares podem gerar informações estruturais, de orientação e químicas, as quais podem definir o ambiente molecular de interesse com alto grau de especificidade. Os espectros, são mais sensíveis ao comprimento, força e arranjo das ligações num material, do que a sua composição química. O espectro Raman de um cristal responde mais a detalhes de defeitos e desordem do que a traços de impurezas e imperfeições químicas relacionadas (BRUNDLE, 1992).

O efeito Raman é originado do princípio que a intensidade de um feixe de luz diminui mensuravelmente quando passa através de um meio não absorvente. Ele é baseado no espalhamento inelástico da luz, que surge das interações de fótons com as vibrações da rede ou de fônons. Os fônons são acoplados aos fótons por polarização induzida no cristal pelo campo elétrico de um feixe de luz intensa. Uma vibração da rede é ativa no Raman quando a vibração muda a polarizabilidade (COLTHUP, 1975). Alguns fótons serão emitidos dos

dipolos oscilantes induzidos, que podem ter a mesma frequência do feixe inicial (espalhamento elástico Rayleigh) ou terem suas frequências deslocadas por uma quantidade igual à frequência vibracional da rede (espalhamento inelástico Stokes ou anti-Stokes). A frequência deslocada é o espalhamento Raman. O espalhamento Stokes é o efeito normalmente medido no Raman. Os modos vibracionais são dependentes das ligações atômicas no sólido e, por este motivo, os espectros Raman podem ser utilizados para interpretar as estruturas nos sólidos (DAVIS, 1993).

A espectroscopia Raman é largamente utilizada como uma ferramenta de diagnóstico para avaliação de filmes de diamante depositados pela técnica CVD. A técnica é útil porque cada alótropo do carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. O diamante, por exemplo, apresenta uma vibração de primeira ordem relacionada com o fônon de simetria  $T_{2g}$ , o qual é ativo somente no espectro Raman. Esta banda aparece como uma fina linha em  $1332\text{ cm}^{-1}$  e é a assinatura característica do diamante. A grafite apresenta uma fina e intensa banda em  $1580\text{ cm}^{-1}$ , a qual tem sido atribuída a um modo  $E_{2g}$  de estiramento da ligação C-C. Juntos, o par  $1357\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  são designados como bandas D e G, respectivamente. A largura da linha e a razão das intensidades D/G variam dependendo da estrutura do carbono (KNIGHT, 1989). Além de identificar cada fase de carbono, a espectroscopia Raman é uma técnica não-destrutiva, requer pouca ou nenhuma preparação da amostra e pode ser feita de forma localizada, ou seja, podem ser analisadas pequenas regiões em um filme heterogêneo (PRAWER, 2004).

Os espectros de espalhamento Raman, nesta tese, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS/INPE. A energia de excitação do laser de  $\text{Ar}^+$  foi de 2,41 eV, correspondente ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é da ordem de 5  $\mu\text{m}$ . Essa técnica foi importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino.

### 3.5.4 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é um método no qual um potencial que varia com o tempo é aplicado ao eletrodo, segundo uma dada função,  $E(t)$ , constituindo-se de um método denominado potenciodinâmico (SUMODJO, 1985). No caso da VC com varredura linear de potencial, é empregada a função linear e o potencial varia com o tempo conforme a expressão 3.5:

$$E = E_i - vt, \quad (3.5)$$

Em que  $E_i$  é o potencial inicial e  $v$  é a velocidade de varredura de potencial, sendo:

$$v = \frac{dE}{dt}, \quad (3.6)$$

De um modo geral, os métodos empregados para a investigação cinética dos processos de eletrodos são realizados com o auxílio de uma célula eletroquímica composta de três eletrodos:

- 1) O eletrodo de trabalho, no qual ocorrem os processos (semi-reações) em estudo;
- 2) O eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo, que serve como conduto para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir; e
- 3) O eletrodo de referência, em relação ao qual se aplica o potencial do eletrodo de trabalho.

Uma vez que o eletrodo de referência tem um desempenho constante, seu potencial é fixado. Qualquer mudança na célula é atribuída ao eletrodo de trabalho. Diz-se que é observado ou controlado o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Isto é equivalente a observar ou controlar a energia dos elétrons na superfície do eletrodo de trabalho (BARD, 1980).

A Figura 3.11 apresenta a relação entre a varredura de potencial imposta ao eletrodo de trabalho e a resposta da corrente a este potencial aplicado. Este tipo de voltamograma cíclico é característico de um caso onde o processo que ocorre na superfície do eletrodo é limitado apenas por difusão, ou seja, um processo reversível. A curva pode ser representativa, por exemplo, de um processo de oxi-redução. Na primeira fase da varredura o trecho AB do voltamograma está associado ao contínuo carregamento da dupla camada elétrica (camada de Helmholtz). Em seguida quando o potencial de redução da espécie eletroativa (como exemplo) é alcançado, o que segue é um rápido crescimento da corrente (trecho BC). No ponto C, todo o processo que ocorre na superfície do eletrodo é controlado por difusão e a fina camada de átomos que recobre a superfície do eletrodo é rapidamente reduzida. O processo de difusão determina o fornecimento contínuo da espécie reduzida na superfície do eletrodo. Todavia, em virtude da lentidão deste processo, ocorre um progressivo empobrecimento dos íons na solução próximo à interface. Este empobrecimento é responsável pela queda de intensidade da corrente no trecho CD. Após a inversão do sentido da varredura de potencial, a espécie que foi reduzida passa a ser oxidada, iniciando-se a reação anódica. Considerações análogas àsquelas feitas para a curva ABCD podem ser tomadas para o trecho EFGH.

Ainda na Figura 3.11, estão assinalados os parâmetros cinéticos que serão usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos testados nesta tese. São eles: os potenciais de pico catódico ( $E_{p_c}$ ) e anódico ( $E_{p_a}$ ) e as correntes de pico catódico ( $I_{p_c}$ ) e anódico ( $I_{p_a}$ ).  $E_i$  é o potencial no qual se inicial a varredura e  $E_\lambda$  é o potencial de inversão do sentido da varredura.

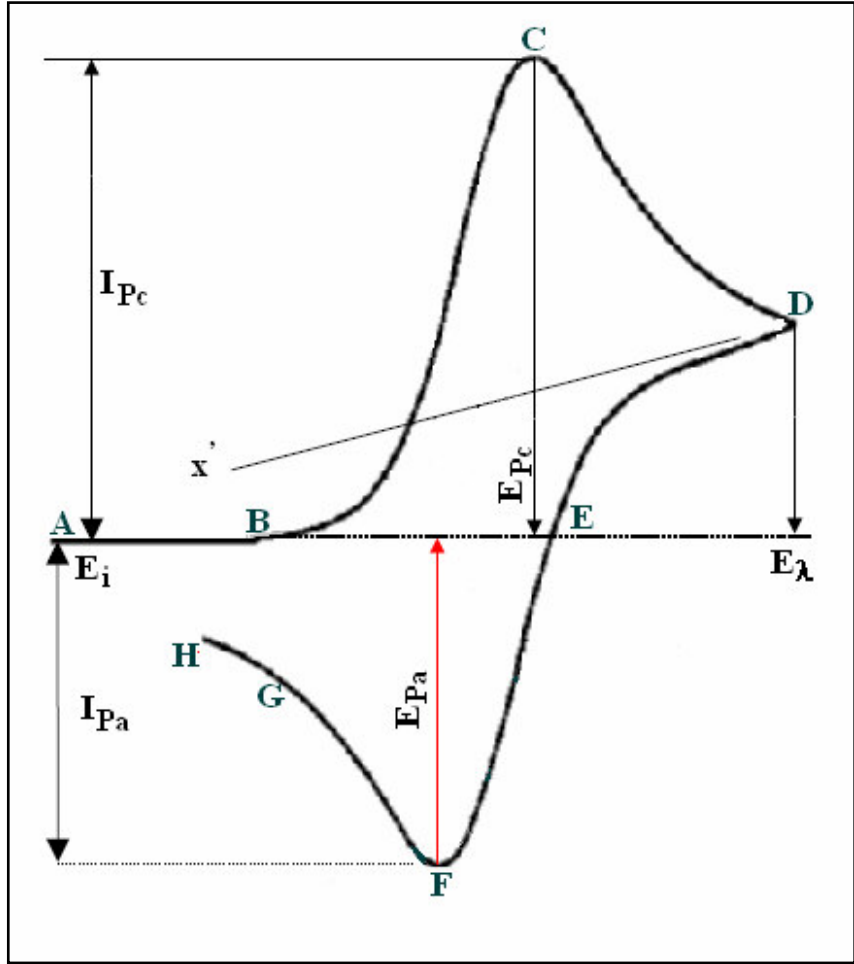


Figura 3.11 – Aspectos básicos de um voltamograma típico de um sistema reversível.  $I_{Pa}$  é determinado através de uma linha que se inicia no ponto F até a linha base  $x'$ .

Fonte: Adaptada de SILVA (2001).

A corrente de pico catódico pode ser expressa pela equação de Randles-Sevcik (BARD, 1980):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^\infty v^{1/2}, \tag{3.7}$$

sendo  $I_p$  dado em ampére, A (área) em  $\text{cm}^2$ ,  $C_0^\infty$  em  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $v$  em  $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $D_0$  em  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Da equação 3.7, observa-se que a corrente de pico é proporcional à concentração da espécie eletroativa ( $C_o^\infty$ ), à raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v$ ) e do coeficiente de difusão ( $D_o$ ). Note-se que a corrente de pico cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) e que o valor absoluto da razão entre as correntes de pico catódico e anódico é igual à unidade, e não depende da velocidade de varredura.

Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico em função de  $v^{1/2}$ , que deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação ( $I_p/v^{1/2}$ ) constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo. A aplicação dos critérios de reversibilidade para a caracterização dos eletrodos de diamante foi objeto do estudo feito por Silva (2001). Os resultados apresentados neste trabalho comprovam o comportamento quase-reversível dos eletrodos de diamante.

Os processos quase-reversíveis ocorrem quando a velocidade relativa de transferência de elétron com respeito àquela do transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na superfície do eletrodo. Na região de quase-reversibilidade, a corrente observada terá contribuição de ambas as reações. Como consequência, os processos serão reversíveis, para baixas velocidades de varredura, e irreversíveis, para altas velocidades de varredura (GREEF, 1985). Os critérios de reversibilidade que podem ser utilizados para confirmar a quase-reversibilidade de um sistema eletroquímico, os quais foram utilizados para caracterizar os eletrodos desenvolvidos nesta tese, são que seguem:

- a)  $\Delta E_p$  aumenta com  $v$ ;
- b)  $\Delta E_p$  aproxima-se de  $(60/n)$  mV à medida que  $v$  é diminuído;
- c)  $I_p$  aumenta com  $v^{1/2}$ , mas a relação não é proporcional; e
- d)  $E_{Pc}$  altera-se negativamente com o aumento de  $v$ .

## 4. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE TITÂNIO PURO COM POROSIDADE INTERNA

### 4.1 Processamento do Pó e Obtenção dos Compactos Sinterizados de Titânio

O substrato de titânio contendo porosidade interna foi desenvolvido neste trabalho de tese a partir do processamento do pó de titânio puro. Para tanto, fez-se necessário a hidrogenação deste pó para o controle de sua faixa granulométrica. A Figura 4.1 apresenta a imagem obtida por MEV das partículas do pó obtido pela técnica HDH. As superfícies das partículas apresentam porosidade e rugosidade do processo de hidrogenação. O formato angular apresentado por estas partículas constitui-se uma desvantagem para a fluidez do pó no momento de sua deposição nas cavidades do molde utilizado para a compactação. Neste caso, o fluxo do pó é restringido devido às pontes formadas entre as partículas angulares; como conseqüência, a densidade de empacotamento é baixa e menos consistente quando comparada com o empacotamento de partículas esféricas. Contudo, para a obtenção de substratos porosos o pó, obtido desta forma, mostra-se ideal, já que a baixa densidade de empacotamento deve contribuir para a formação de uma maior quantidade de poros.

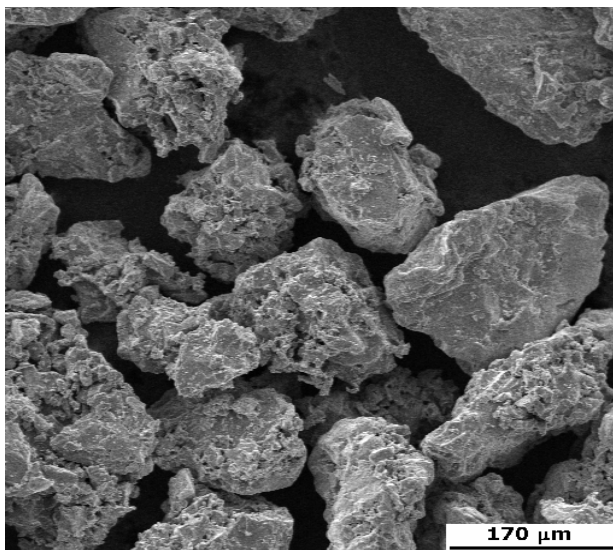


Figura 4.1 – Imagem obtida por MEV do pó de titânio obtido pelo processo Krool e fragilizado pela técnica HDH.

Após a hidrogenação e moagem do pó de titânio, a faixa granulométrica deste foi determinada e o gráfico da distribuição da faixa de tamanho de partículas foi levantado (Figura 4.2).

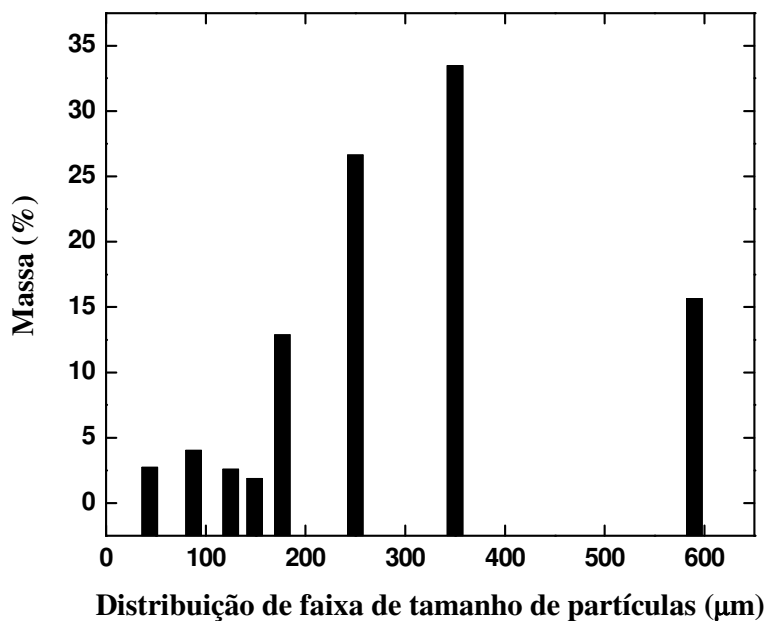


Figura 4.2 – Distribuição de faixa de tamanho de partículas após 30 minutos de moagem do pó de titânio hidrogenado.

Pode-se verificar que o pó moído por trinta minutos apresentou faixas de tamanho médio de partículas que variaram entre 45 e 590  $\mu\text{m}$ , sendo as faixas com maior tamanho médio de partículas predominantes. Estas faixas foram utilizadas no processo de prensagem de compactos de titânio poroso. Alguns requisitos básicos foram necessários para se evitar problemas durante a compactação, que resultassem em falhas no produto. Dentre estes podemos citar:

- 1) Distribuição homogênea das partículas do pó durante o preenchimento do molde;
- 2) Aplicação homogênea de pressão; e
- 3) Remoção do compacto sem danificar a peça.



O aumento da pressão de compactação pode introduzir defeitos no interior das amostras, como consequência das distribuições de tensões dentro do compacto. Segundo Schwartz e Weinstein (1965), ocorrem falhas quando a tensão cisalhante em qualquer plano do material atinge um valor crítico. Este valor é linearmente dependente da tensão normal àquele plano e está relacionada com o esforço compressivo do avanço do pistão sobre o pó.

Um outro defeito de compressão foi proposto por Thompson (1981) e é conhecido como efeito de tampa (“end-capping”). Segundo o autor, ele aparece por ocasião do retorno do punção após a compactação, considerando um corpo verde em uma matriz, cujo punção está sendo retirado logo após a compactação. A pressão sobre a parte superior do corpo verde é reduzida em virtude do retorno do punção, enquanto que, nas suas laterais e no fundo, as paredes da matriz o mantêm preso. Nesta situação, há um favorecimento para tensões trativas ou cisalhantes na região próxima ao punção. Quando o material atinge seu limite de deformação plástica, tem-se o início da formação de trincas. Este defeito é chamado de “end-capping”.

A pressão aplicada ao pó durante a compactação não é transmitida de maneira uniforme, estando dependente das condições do molde. Quando uma pressão vertical unidirecional é aplicada em um pó confinado em um molde, é originada uma pressão nas paredes laterais da matriz, desenvolvendo atrito entre o pó e as paredes do molde, restringindo seu movimento e causando uma distribuição não uniforme de pressão ao longo das laterais do compacto, além de uma redução na pressão até sua base.

Todos os problemas citados foram minimizados durante a compactação do pó de titânio pela utilização de moldes retificados, feitos com aço de alta dureza e elevada resistência mecânica. Utilizou-se ainda a compactação de dupla ação, onde se aplicam pressões iguais no extremo superior e inferior (simultaneamente) do compacto, associado ao sistema de camisa flutuante. A utilização da camisa flutuante permitiu diminuir o gradiente de pressão, pelo seu movimento durante a compactação.

Após a compactação, os compactos à verde foram sinterizados e os resultados encontrados estão apresentados no gráfico da Figura 4.3, em que se verifica a porosidade como função do tamanho médio das partículas do pó utilizado para a obtenção dos compactos. As porosidades variaram entre 35 e 40 %, ficando evidente a tendência de crescimento da porosidade total com o aumento do tamanho médio das partículas do pó.

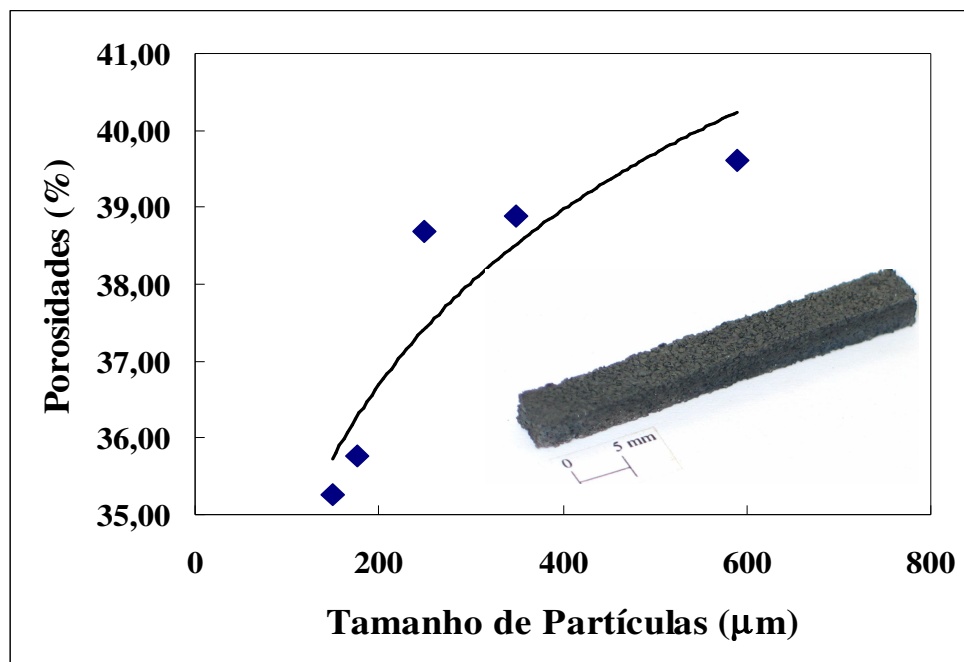


Figura 4.3 – Porosidade total como função do tamanho médio das partículas do pó. Inseto: paralelepípedo (40×4×5) mm de titânio poroso.

A relação entre os parâmetros de processamento e as propriedades dos substratos obtidos pela técnica da sinterização de compactos foi extensivamente estudada com a finalidade de se otimizar o processo de obtenção do substrato e de se obter um compacto com porosidade adequada para que fosse utilizado como substrato na deposição de diamante. Nesta fase, os parâmetros de processamento mais importantes e que, portanto, devem ser considerados são: o tamanho médio inicial de partículas, a pressão de compactação e a temperatura de sinterização.

A pressão de compactação desempenha um importante papel na densificação de materiais com alta porcentagem de porosidade interna. A porosidade diminui com o aumento da pressão de sinterização para uma mesma temperatura, o que é associado à deformação plástica do pó de titânio na área de contato entre as partículas, uma vez que o titânio é rapidamente deformado acima da temperatura de transição  $\beta$  (OH, 2003a,b e 2002). Assim, durante o processamento dos compactos porosos de titânio, optou-se por não aplicar pressão, de forma a garantir um menor nível de densificação possível e, conseqüentemente, um maior nível de porosidade.

Em relação à temperatura de sinterização, o pó de titânio puro pode ser sinterizado em cerca de 1000°C (FROES, 2000). Sabe-se também que a temperatura de sinterização praticamente não afeta a densificação dos compactos de titânio com o tipo de porosidade proposta nesta tese (OH, 2003a,b e 2002). Assim, a porosidade dos compactos de titânio produzidos por metalurgia do pó pode ser controlada pelo tamanho inicial das partículas do pó, o que já foi mostrado na Figura 4.3.

#### **4.2 Caracterizações Morfológica e Estrutural dos Compactos Sinterizados de Titânio com Porosidade Interna**

A microscopia eletrônica de varredura foi uma ferramenta muito importante no estudo da morfologia do substrato. Para a análise dos planos mais internos e avaliação do tipo de porosidade do substrato, algumas amostras foram quebradas com o auxílio de uma ferramenta adequada e as suas seções transversais foram analisadas. Neste caso, não houve necessidade de corte ou polimento, uma vez que o objetivo era simplesmente avaliar a porosidade interna do material.

A Figura 4.4a, apresenta um dos substratos obtidos por metalurgia do pó, no qual o pó de titânio foi prensado com 800 kgf e sinterizado em 1200 °C. A imagem revela uma visão geral da amostra, representada por planos inseridos numa estrutura aleatoriamente direcionada. É possível identificar, nesta imagem, vários tipos de planos. Os planos mais

superiores são representados na Figura 4.4a, como planos de número 1. Estes planos formam regiões com dimensões variando em torno de 50  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  representadas por patamares, os quais se comunicam com o exterior. É possível observar que mesmo nos patamares, a superfície é ondulante, o que é proveniente da irregularidade da superfície das partículas do pó de titânio utilizadas para a confecção dos compactos. Abaixo destes planos estão os planos de número 2, que são formados por hastes com dimensões menores que os patamares (cerca de 20  $\mu\text{m}$ ) que se propagam em direções aleatórias, formadas durante a etapa de sinterização. É importante observar que tais planos apresentam uma face superior (voltada para cima em relação aos planos 1) e uma face inferior (voltada para baixo em relação aos planos 1). A formação destas hastes deve-se ao processo de propagação do material durante a sinterização devido aos mecanismos de transferência de massa no estado sólido.

Adentrando mais ainda no compacto sinterizado, têm-se os planos representados pelo número 3, os quais se comunicam diretamente com o interior do substrato culminando nos buracos. Em muitos casos, estes planos formam canais que, ao se propagarem para o interior do compacto, irão dar origem aos poros de transporte, que são melhor definidos no decorrer da discussão.

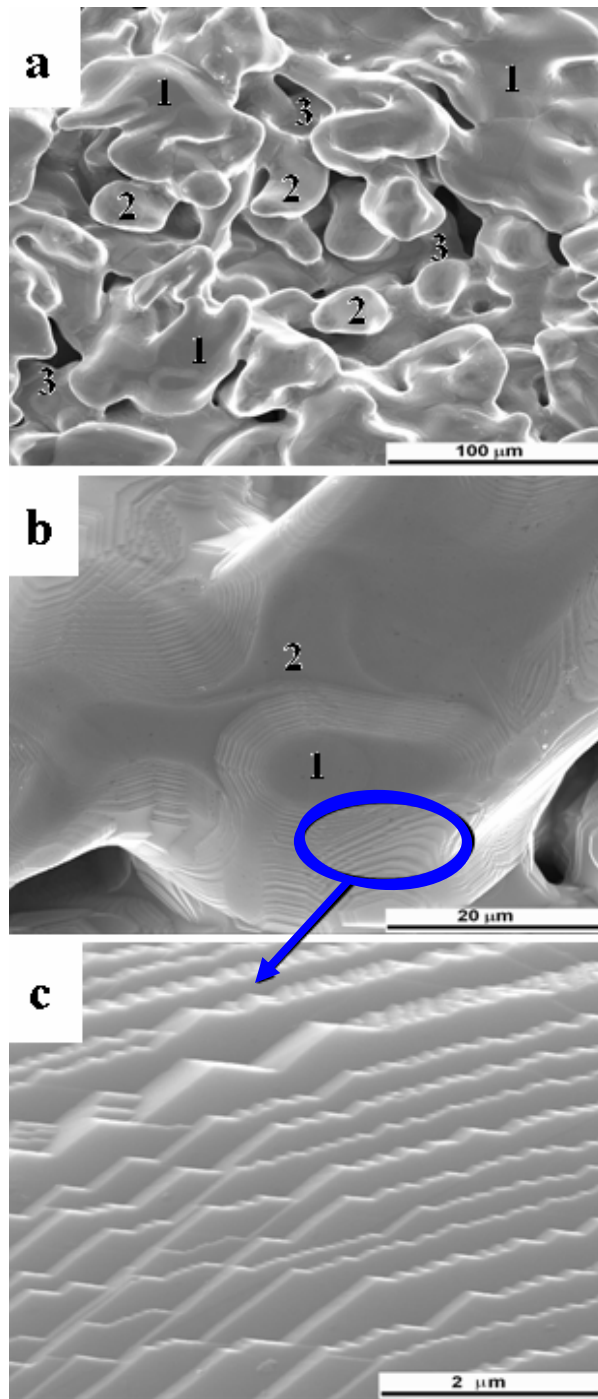


Figura 4.4 – (a) Visão geral da superfície do compacto de titânio poroso, obtida por MEV; (b) Superfície do substrato de titânio poroso em maior ampliação; (c) Detalhe da morfologia da superfície do compacto mostrando a estrutura tipo “degrau”.

A existência de planos com diferentes alturas é um aspecto também revelado à medida que se observa a superfície do titânio em maiores ampliações. A Figura 4.4b mostra a superfície do compacto sinterizado em uma maior ampliação. A região representada pelo número 1 nesta imagem é formada por um plano poligonal mais alto que se propaga concentricamente em planos de maiores dimensões radiais na direção de um plano base indicado nesta imagem pelo número 2. Esta propagação dos planos dá origem a uma estrutura no formato de “degrau”, melhor visualizada na Figura 4.4c. Esta imagem foi obtida pela ampliação de regiões como a indicada na figura 4.4b por um círculo. Nela é possível verificar que este tipo de estrutura apresenta, nestas regiões, dimensões que variam da escala micrométrica para a nanométrica. É evidente que o conjunto destes “degraus” confere à superfície do compacto de titânio pós-sinterizado uma rugosidade decorrente do processamento por metalurgia do pó. Isto porque tal estrutura pode ser atribuída ao escorregamento dos planos cristalográficos do titânio durante a contração de volume que normalmente ocorre em compactos durante o processo de sinterização no estado sólido.

Pela análise de imagens obtidas por MEV de regiões mais internas ou regiões de poros no compacto de titânio sinterizado, é possível observar-se também, que o mesmo apresenta a formação de estruturas do tipo hastes entre as partículas do pó (Figura 4.5a), as quais advêm do processo de densificação devido aos mecanismos de transferência de massa no estado sólido. O desenho circular apresentado na Figura 4.5a evidencia a região onde as partículas do pó de titânio se ligaram por transferência de massa. Uma vez que a temperatura de sinterização afeta muito pouco a densificação de compactos porosos neste processo (OH, 2003b), o tamanho médio inicial das partículas do pó e o formato foram os fatores dominantes que governaram as porosidades obtidas para estes materiais.

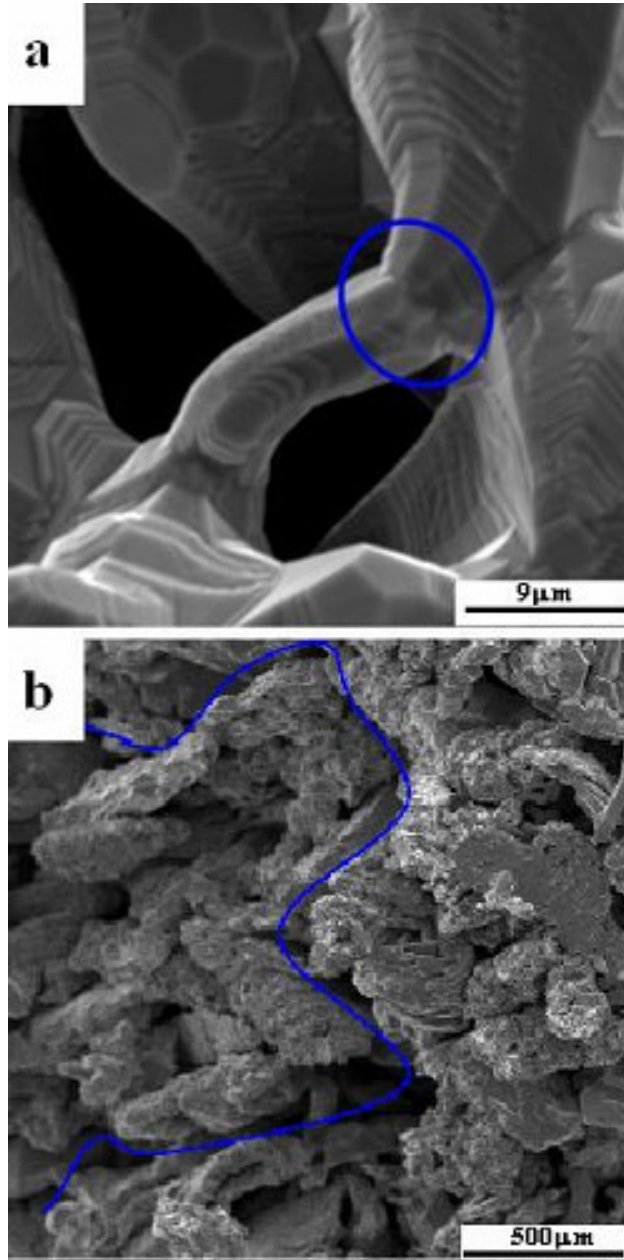


Figura 4.5 – (a) Imagem obtida por MEV de uma região de poro do compacto de titânio poroso evidenciando a microestrutura interna e a formação de “hastes”; (b) Seção de corte do compacto de titânio poroso evidenciando a interconectividade dos poros.

Os poros formados em um dado material podem ser classificados de acordo com seu tamanho e forma. A faixa de tamanhos de poros estende-se desde dimensões moleculares até alguns centímetros, em alguns materiais. Uma classificação baseada no tamanho de poro foi proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada – “*International Union of Pure Applied Chemistry*” (IUPAC) para aplicação na área de catálise (IUPAC, 2008). Segundo esta classificação, microporos possuem dimensões menores que 2 nm, mesoporos são aqueles entre 2 e 50 nm e macroporos são os maiores que 50 nm. Esta classificação é arbitrária e é baseada nas características de adsorção de gases pelos sólidos. Ela tem sido utilizada para classificar os poros de um determinado material quanto ao seu tamanho. Wen *et al.* (2002 e 2001) classificaram os poros obtidos pela sinterização de titânio na faixa de 200 a 500  $\mu\text{m}$  como macroporos, mesmo apesar destes terem dimensões que vão muito além da escala de classificação da IUPAC.

As considerações feitas até aqui, revelam que o titânio poroso obtido neste trabalho é formado por dois tipos de porosidade. O primeiro é formada por macroporos introduzidos no volume do material como resultado dos parâmetros de processamento utilizados durante a obtenção deste material (tamanho médio inicial de partícula, pressão e temperatura de sinterização). Um segundo tipo de porosidade localizada nas paredes do material é característica de sua superfície e é formada por nanoporos e microporos, que surgem provavelmente devido à contração de volume que ocorre durante o processo de sinterização.

A forma dos poros varia desde poros alongados até bolhas esféricas. As trincas podem seguir caminhos tortuosos e conectarem-se com outros poros para formarem uma rede extensa e irregular dando origem a poros chamados poros de transporte, ilustrados na Figura 4.6, como poros tipo T. Nesta figura é também possível visualizar: (i) os poros abertos (tipo O), que se comunicam com a superfície do material; (ii) os poros cegos (tipo B), dispostos no interior do material e que se comunicam com os poros de transporte e (iii) os poros fechados (tipo C), os quais são não comunicantes. A forma e o tamanho dos poros



podem ter um importante efeito sobre algumas propriedades, como a resistência à flexão e a expansão térmica, mas a classificação mais utilizada é com relação ao tamanho de poros, uma vez que estes apresentam uma maior influência em tais propriedades.

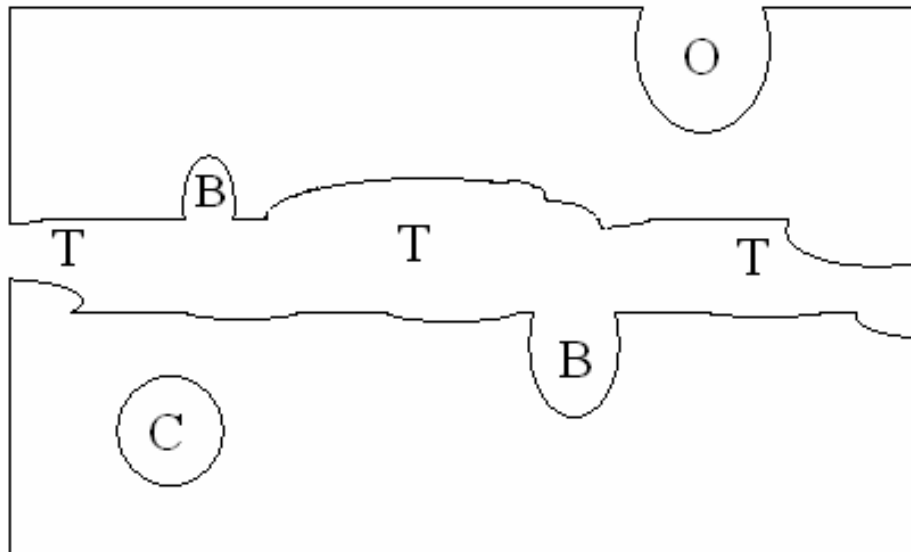


Figura 4.6 – Classificação dos poros em um sólido poroso – O: Poro aberto; C: Poro fechado; T: poros de transporte; e B: poros cegos.

Os poros apresentados na seção de corte apresentada na Figura 4.5b mostram que a porosidade do compacto sinterizado de titânio não se concentrou unicamente na superfície do compacto, mas propagou-se para o seu interior formando uma rede tridimensional interconectada. A propagação da porosidade para o interior do substrato pode ser confirmada por esta imagem, a qual também evidencia a presença dos poros de transporte (indicado pela linha), o que confirma que a porosidade deste material é interconectada, tendo sido, portanto, obtido um material tridimensionalmente poroso.

Ainda com o intuito de caracterizar morfológica e estruturalmente o substrato de titânio poroso, foram feitas análises de difração de raios X, EDS e densidade real. O difratograma mostrado na Figura 4.7 revela o titânio, com seus principais picos  $35^\circ$ ,  $40.1^\circ$ ,  $52.8^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,

70,6°, 76,2° e 77,3° correspondendo aos planos de difração do titânio (100), (101), (102), (110), (103), (112), (201), respectivamente (JCPDS 89-5009) (JOINT, 2002). Estes resultados, bem como o EDS mostrado na Figura 4.8, evidenciam que o processo de obtenção dos substratos de titânio pela metalurgia do pó deu origem a um material sem contaminação confirmando a eficiência do processo pela pureza química do titânio obtido. Este é um aspecto importante, uma vez que desde o processamento do pó até a obtenção do compacto sinterizado, podem ter sido geradas contaminações químicas incorporadas pela estearina utilizada durante a compactação ou ainda proveniente das partes do moinho ou do ambiente do forno de sinterização. Além disto, fica claro que a sinterização ocorreu de forma a eliminar o cloro residual utilizado na produção do pó através do processo Kroll.

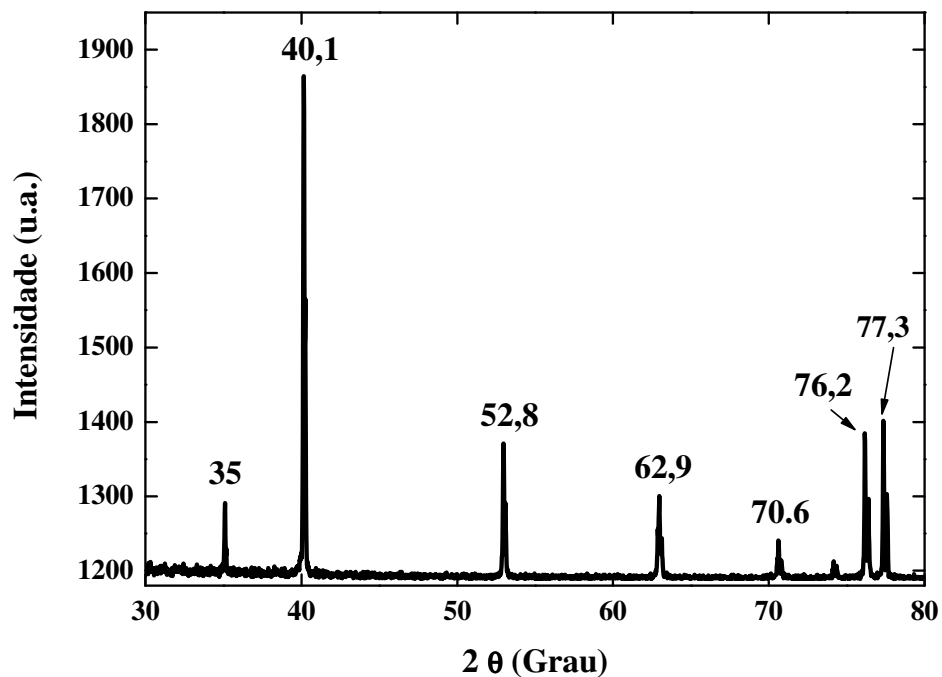


Figura 4.7 – Difratoograma de raios X do compacto de titânio pós- sinterizado.

Após o estudo e a variação dos parâmetros de processamento durante a obtenção dos substratos porosos de titânio, obteve-se um tipo de material formado predominantemente por macroporos e isento de impurezas, dentro dos limites de detecção das caracterizações utilizadas. A análise em picnômetro a hélio revelou uma massa específica de  $4,6 \text{ g cm}^{-3}$ , bem próxima à massa específica teórica de  $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Na escolha do substrato ideal para a deposição de diamante, foi levado em consideração o tamanho dos macroporos formados no volume do material. Foram consideradas as amostras com maiores tamanhos de poros, uma vez que estas permitiriam a chegada dos gases reagentes mais facilmente à superfície dos poros mais internos, durante o processo de deposição de diamante. Assim, foram consideradas as amostras compactadas com pós com tamanho médio de partículas de  $250 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $350 \text{ }\mu\text{m}$  e  $590 \text{ }\mu\text{m}$ . Conhecido o fato de que a introdução de poros influencia negativamente nos valores dos parâmetros das propriedades mecânicas do material, sendo este efeito potencializado com o aumento do diâmetro dos poros (RYAN, 2006), e ainda, considerando a disponibilidade de material mostrada na Figura 4.2, foram escolhidas para a deposição de diamante amostras compactadas a partir de pó de titânio com tamanho médio inicial de partícula de  $350 \text{ }\mu\text{m}$ .

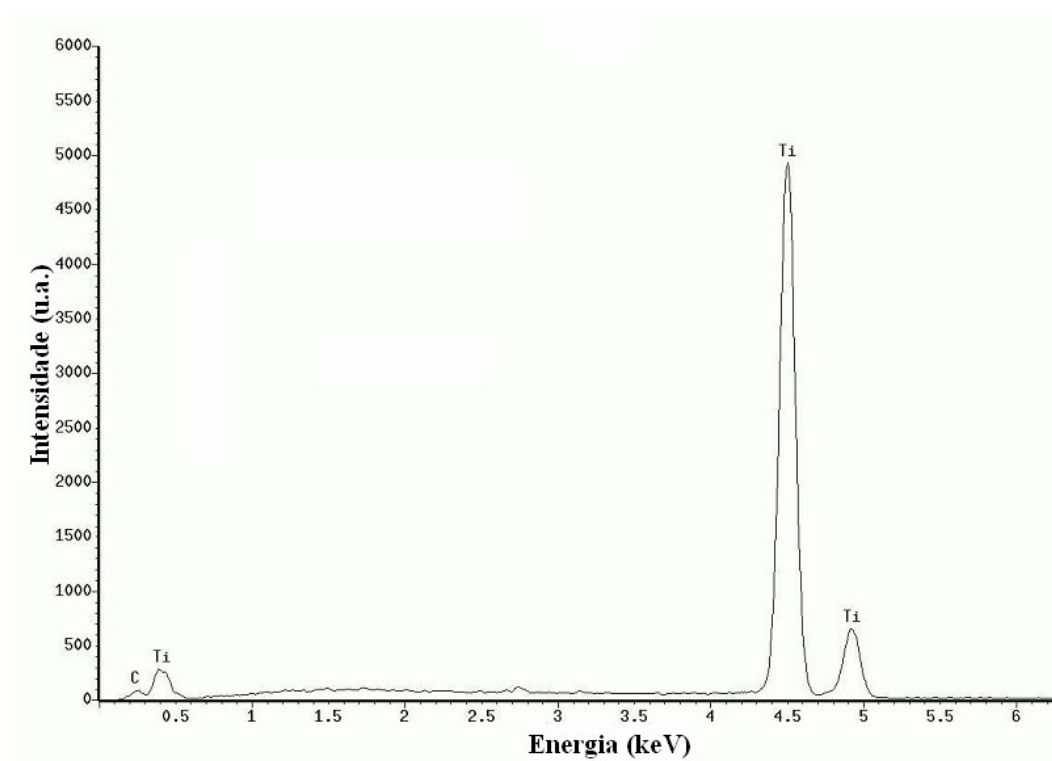


Figura 4.8 – Espectro de EDS do compacto de titânio pós-sinterizado.

## 4.3 Caracterização Mecânica

### 4.3.1 Considerações Iniciais

A resistência mecânica de um material pode ser avaliada pelo nível de tensão na qual ocorre a fratura. Uma vez que os materiais fraturam para diferentes níveis de tensão, sob carregamentos diferentes (compressão, tração, ou flexão), é necessário especificar o teste utilizado na obtenção de um determinado valor.

Uma vez que as propriedades mecânicas de materiais contendo porosidade tridimensional são pouco conhecidas e que não existem normas para os ensaios mecânicos de materiais metálicos porosos, o presente trabalho de tese passou por uma extensa fase de definição de procedimentos. Nesta foram feitos vários testes para se determinar o procedimento mais adequado na caracterização da resistência mecânica dos materiais porosos aqui

desenvolvidos. Neste contexto, foram preparados corpos-de-prova, ensaiados por: compressão uniaxial, compressão diametral e flexão em três pontos. Os resultados são os que seguem.

#### **4.3.2 Definição dos Procedimentos Experimentais**

Para os ensaios de compressão uniaxial foram produzidos 10 corpos-de-prova para cada faixa de tamanho inicial de partículas testado. As dimensões destes corpos-de-prova foram 10 mm de altura por 6,15 mm de diâmetro. Estes ensaios foram realizados em uma máquina universal tipo MOHR & FEDERHAFF AG, pela aplicação de uma determinada carga sobre o material. Os ensaios de compressão uniaxial levaram a um achatamento dos corpos-de-prova como mostrado na Figura 4.9. Após a aplicação de uma carga de compressão de 2 toneladas, estes cilindros sofreram uma deformação correspondente a uma redução de suas alturas em 40 %. Aplicando-se uma carga maior, de 4 toneladas, esta redução foi de 64 %. As deformações sofridas deram-se sem nenhum aparente craqueamento macroscópico. A principal consequência deste achatamento é que, a partir de um determinado valor de carga, (neste caso 4 toneladas), o material chega a um limite de deformação elástica e começa a deformar plasticamente comportando-se como um material denso. Isto se deve ao colapso dos poros, resultado do fechamento destes.

O ensaio de compressão visa, entre outros pontos, a determinação da tensão de ruptura do material, uma vez que esta tensão torna-se uma referência não somente para a comparação com outros materiais, bem como para a aplicação do material analisado. Assim, o comportamento do material frente a uma dada carga aplicada pode ser analisado até o limite de sua resistência. Como para os compactos de titânio com porosidade interna não foi possível determinar a tensão de ruptura, este ensaio não foi adotado. Contudo, uma sugestão para futuros trabalhos seria a aplicação de uma mesma carga de compressão em compactos sinterizados contendo diferentes quantidades e/ou tipos de poros, a fim de se comparar a deformação causada no material e assim, poder-se relacionar valores algumas propriedades como uma função da porosidade.

Um outro ensaio realizado durante este período de definição de procedimentos para caracterizar mecanicamente os compactos de titânio tridimensionalmente porosos foi o de flexão diametral. Para tanto, foram produzidos compactos cilíndricos com 2 mm de altura por 18 mm de diâmetro. Estes compactos foram produzidos a partir de pó com tamanho médio de partículas de 177  $\mu\text{m}$  e 350  $\mu\text{m}$ , para se analisar o comportamento das pastilhas em compressão diametral como função do grau de porosidade. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal tipo MOHR & FEDERHAFF AG pela aplicação de uma determinada carga sobre os compactos sinterizados.

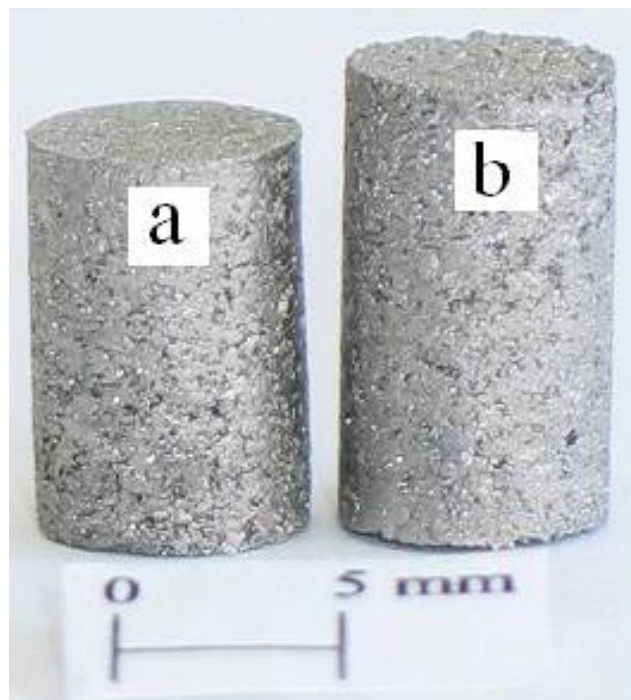


Figura 4.9 – a) Corpo-de-prova de titânio poroso ensaiado em compressão uniaxial; b) Corpo-de-prova de titânio poroso antes do ensaio de compressão uniaxial.

A Figura 4.10 apresenta as pastilhas no momento do ensaio (Figura 4.10a) e após o ensaio (Figura 4.10b). As pastilhas suportaram uma carga que variou entre 136 e 172 kgf sem

rompimento catastrófico. Este resultado mostrou que estas pastilhas sofrem predominantemente deformação plástica antes do término do ensaio. Este comportamento predominantemente plástico do titânio tridimensionalmente poroso foi observado em todos os ensaios mecânicos feitos. Isto mostra que a introdução da porosidade no material não alterou de maneira significativa o caráter dúctil de ruptura do material.

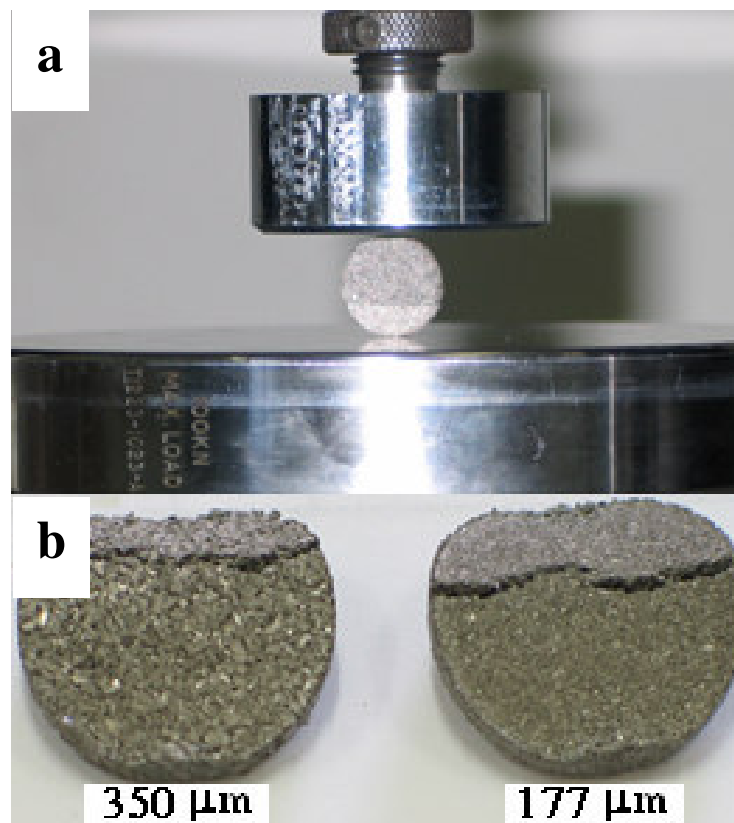


Figura 4.10 – a) Corpo-de-prova de titânio poroso sendo ensaiado em compressão diametral; b) Corpos-de-prova de titânio poroso após o ensaio de compressão diametral.

A Figura 4.10b mostra que a ruptura do material deu-se transversalmente à direção da carga aplicada. Em um ensaio de compressão diametral característico, o material quebra de forma

que a trinca se propague linearmente na direção do carregamento. Assim, é possível determinar-se a tensão de ruptura do material pela equação (SOUZA, 1982):

$$M_r = \frac{2P}{\pi Dt}, \quad (4.1)$$

Em que P é a carga aplicada no momento da ruptura, D é o diâmetro da pastilha e t é a espessura da pastilha. Assim, no ensaio de compressão diametral de pastilhas de titânio com porosidade tridimensional, não foi possível se determinar a tensão ou módulo ( $M_r$ ) de ruptura do material.

#### **4.3.3 Os Ensaio de Flexão em Três Pontos**

Dentre os testes feitos com a finalidade de se definir o ensaio mais adequado para caracterizar mecanicamente os substratos de titânio com porosidade tridimensional, o escolhido foi o ensaio de flexão em três pontos (Figuras 4.11a e 4.11b). Este ensaio mostrou-se mais adequado por permitir determinar a resistência do material pelo módulo de ruptura, além de permitir estudar o comportamento mecânico do material pela análise das curvas de tensão de dobramento em função do deslocamento. Assim, foram preparados corpos-de-prova no formato de paralelepípedos com as dimensões (40 x 5 x 4) mm. Foi ensaiado um total de cinco amostras.



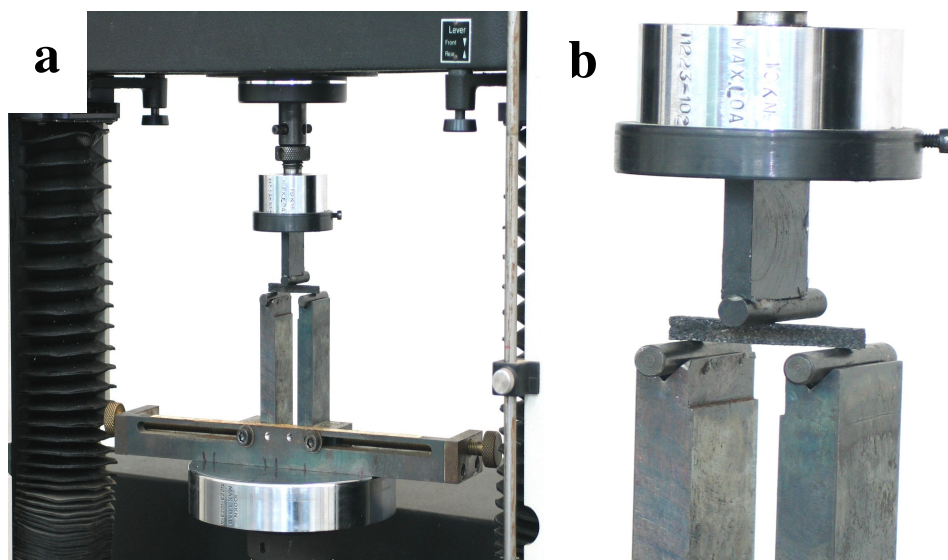


Figura 4.11 – Imagem do paralelepípedo de titânio puro tridimensionalmente poroso com porosidade de 40 %, sendo ensaiado por flexão em pontos obtido com pó de tamanho médio inicial de partículas de 350  $\mu\text{m}$ .

Uma típica curva força-deslocamento produzida a partir do teste de flexão em três pontos para o titânio com uma porosidade tridimensional de aproximadamente 40 % está apresentada na Figura 4.12. A análise desta curva revela o comportamento predominantemente dúctil do titânio metálico poroso, uma vez que não foi observada ruptura catastrófica do material.

O formato da curva de carregamento e descarregamento também evidencia a boa integridade do material. Durante o carregamento, em apenas um momento (em aproximadamente 0,5 mm), foi possível verificar-se uma queda brusca na tensão de dobramento. Isto pode ser atribuído à existência de algum tipo de porosidade não homogênea, oriunda do processo de produção dos compactos a verde.

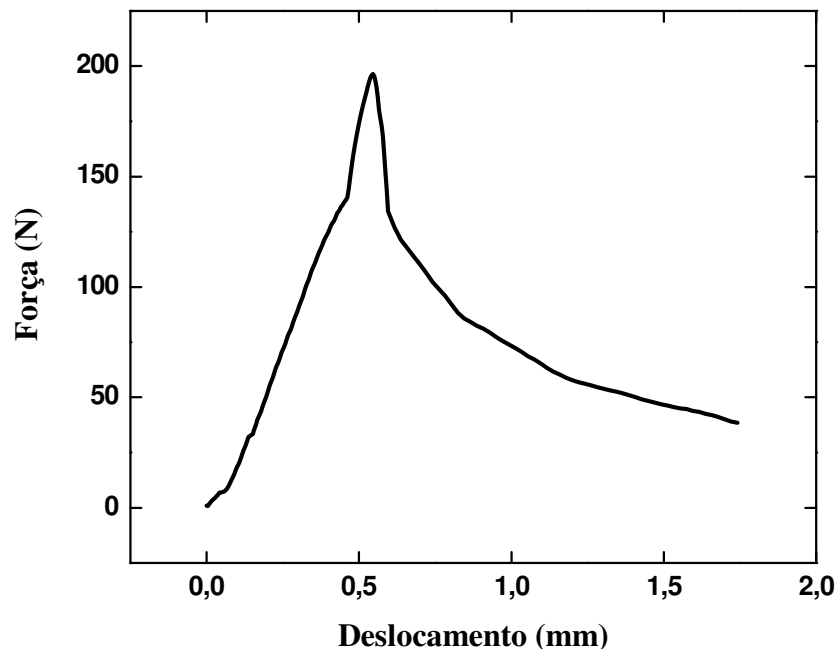


Figura 4.12 – Curva força-deslocamento para titânio puro tridimensionalmente poroso com porosidade de 40 %.

A deflexão de ruptura para este material acontece em uma tensão de aproximadamente 197 N. Por este valor foi possível calcular a tensão máxima de ruptura do material pela equação 3.1, mostrada no capítulo 3 (seção 3.3). O resultado ilustra um valor médio de tensão de ruptura de 115 MPa. Este valor é muito superior aos valores encontrados por Gaefke (2004) para a tensão média máxima de ruptura em compressão do carbono vítreo reticulado (CVR), material também utilizado para a produção de eletrodos recobertos com diamante semiconductor (WELCH, 2005). No trabalho de Gaefke (2004), o CVR apresentou uma tensão média máxima de ruptura de 0,2 MPa para um compacto com tamanho médio de poros em torno de 500  $\mu\text{m}$ . Apesar da porosidade do CRV ser muito maior do que a do compacto de titânio apresentado nesta tese, a diferença nos valores de tensão máxima de ruptura é evidente e estes resultados foram satisfatórios para qualificar o compacto de titânio poroso para a finalidade desejada, ou seja, a produção de eletrodos.

## **5 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE DIAMANTE MICROCRISTALINO DEPOSITADOS SOBRE TITÂNIO PURO COM POROSIDADE INTERNA**

Este capítulo de tese é resultado do estudo da variação dos parâmetros de deposição de diamante microcristalino sobre o substrato tridimensionalmente poroso de titânio puro. O substrato foi produzido pela sinterização de pré-formas obtidas a partir de pó titânio com tamanho médio inicial de partículas de 350  $\mu\text{m}$ .

As propriedades dos compósitos formados pela deposição de diamante microcristalino, sobre substratos de titânio, com porosidade tridimensional, pela técnica CVD (Ti-diamante-CVD) são extremamente dependentes dos parâmetros experimentais em que estes são obtidos. Assim, o crescimento e a caracterização do diamante depositado sobre este tipo de substrato foram estudados no reator de filamento quente mostrado na Figura 3.6 (capítulo 3). Os parâmetros extensamente estudados foram: a composição da atmosfera gasosa, a pressão total dos gases dentro do reator, a distância do filamento à superfície do substrato, a temperatura do substrato durante a deposição e o tempo de deposição.

O estudo da influência dos parâmetros de crescimento na nucleação e crescimento de diamante sobre os substratos de titânio com porosidade tridimensional é um processo bem complexo. Este estudo deve considerar não somente a nucleação, o crescimento e a morfologia do diamante crescido na superfície dos planos mais externos (planos do tipo 1) e mais internos (planos dos tipos 2 e 3). Devem também ser considerados os aspectos relacionados com a contribuição do processo para o fechamento dos filmes na superfície dos planos mais internos, bem como aqueles necessários para evitar a formação de rachaduras, as quais podem levar à perda de aderência com posterior delaminação do filme. Um outro aspecto importante refere-se à contribuição da camada intermediária que é formada pela reação do titânio com o carbono e com o hidrogênio durante o processo de deposição de diamante.

A pureza, ou razão  $sp^3/sp^2$ , dos filmes de diamante foi avaliada pela técnica da espectroscopia Raman. Como o sinal Raman é 50 vezes mais sensível às fases de carbono não diamante do que ao diamante cristalino (KNIGHT, 1989), a porcentagem de carbono diamante no total do teor de carbono em cada amostra foi quantificada pelo “índice de pureza” (IP), calculado pela da equação 5.1 (GUO, 2007):

$$IP = \frac{I_D}{I_D + I_C / 50}, \quad (5.1)$$

Em que  $I_D$  e  $I_C$  correspondem às áreas integradas dos picos de diamante em torno de  $1332 \text{ cm}^{-1}$  e das fases de carbono não diamante localizadas no Raman em torno de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As áreas das curvas de diamante e carbono não-diamante foram deconvoluídas utilizando funções lorentzianas.

A cristalinidade dos filmes e a composição e quantidade das fases presentes no material foram avaliadas por difração de raios X (DRX) e por difração de raios X em ângulo rasante, (GIXRD). Devido à maior profundidade de penetração do feixe de raios X na técnica DRX (CULLITY, 1978) em relação à técnica GIXRD, ela permite analisar um volume maior do material, não privilegiando apenas as camadas superficiais, mas todo o volume do material. Por outro lado, pela técnica GIXRD é possível, por meio da diminuição do ângulo de incidência, iluminar uma área maior da amostra, podendo-se detectar camadas finas. Assim, estas técnicas foram utilizadas de acordo com o objetivo proposto. Para avaliar a tendência de crescimento dos filmes (TC), foi utilizada a técnica DRX, uma vez que se desejava avaliar a contribuição de todas as fases presentes durante o crescimento, desde a superfície, passando pela interface e, finalmente, chegando até o substrato de titânio. Quando da variação da temperatura de crescimento (item 5.6), a técnica utilizada foi a GIXRD, para se estudar especificamente a evolução das fases  $TiC$  e  $TiH_2$  e diamante na região próxima à interface do material.

O total de radicais de carbono produzidos durante o processo CVD alcança o substrato e é envolvido na formação de TiC pela difusão no volume do titânio ou ainda no crescimento do filme de diamante cristalino. As principais fases contendo carbono, encontradas nos espectros DRX dos filmes de diamante sobre o substrato de titânio foram: diamante (111), TiC (111) e TiC (200). Os espectros DRX dos materiais desenvolvidos nesta tese apresentaram alta complexidade devido à natureza destes materiais. Os fatores que contribuíram para esta alta complexidade incluíram: a natureza porosa do material, que é fonte do alto grau de ruído nos difratogramas, e a grande variação de espessura dos filmes de diamante, devido principalmente às bordas no contorno dos poros, durante os estágios iniciais do estudo dos parâmetros de deposição, pela predominância dos picos relacionados com o titânio e a formação de hidreto e/ou carbeto de titânio. Todas estas contribuições dificultaram a análise dos picos referentes às reflexões do diamante e carbeto de titânio. A principal consequência é que os picos predominantes foram aqueles mais intensos, motivo pelo qual foram considerados apenas os picos já citados. A relação entre estes picos foi calculada pela equação 5.2, denominada de “tendência de crescimento” (TC) (GUO, 2007):

$$TC = \frac{A_D}{A_{TiC}}, \quad (5.2)$$

em que  $A_D$  e  $A_{TiC}$  são, respectivamente, a área dos pico de diamante (111) e a soma das áreas dos picos TiC (111) e (200) na faixa de  $2\theta$  de  $34^\circ$  a  $45^\circ$ . A relação TC pode fornecer informações sobre a competição estabelecida por átomos de carbono disponíveis durante o crescimento. Assim, um valor de TC maior do que 1, indica que, da fração total de carbonos disponíveis, uma maior quantidade foi utilizada para o crescimento de diamante (111). Um valor de TC menor do que 1 demonstra que a maior parte dos carbonos participa na difusão ao longo do volume do titânio, com a consequente formação de TiC.

Os valores calculados de IP e TC por meio dos espectros Raman e DRX, foram utilizados como indicadores da qualidade dos filmes e estudo da formação da intercamada de TiC. Além desta última, a formação da intercamada de hidreto de titânio foi também estudada e os resultados obtidos são mostrados no item 5.1. A apresentação e discussão dos resultados são iniciados pelo estudo do processo de hidrogenação do substrato e, na seqüência, são apresentados os estudos dos demais parâmetros.

### **5.1 A Hidrogenação do Titânio**

Foram realizadas hidrogenações dos substratos em diferentes temperaturas (de 500 °C a 800 °C) para avaliar a influência do grau de hidrogenação do titânio no processo de deposição de diamante. Estas hidrogenações foram feitas no mesmo reator de filamento quente utilizado para a deposição de diamante-CVD. Os parâmetros dentro do reator foram mantidos similares aos utilizados durante as deposições, com exceção da adição de metano, que foi suprimida. Os parâmetros que fixados foram: a pressão dentro do reator de 50 Torr, tempo de hidrogenação de uma hora, fluxo de hidrogênio de 98 sccm e a distância dos filamentos em relação à superfície do substrato de titânio mantida em 5 mm.

As imagens MEV da Figura 5.1 evidenciam a variação de morfologia devido ao efeito do hidrogênio na microestrutura da superfície do titânio, bem como na sua composição volumétrica como um todo. É possível verificar a formação de trincas ao longo de toda a superfície do titânio (Figura 5.1a), o que confirma o alto grau de fragilização da amostra nestas condições. Tal fragilização é decorrente da precipitação do hidreto de titânio durante o processo de hidrogenação da matriz metálica. Um dos efeitos causados pela precipitação desta nova fase entre os átomos de titânio é o aumento do parâmetro de rede (SENKOV, 2001) e a conseqüente expansão do volume do retículo metálico, que promove o enfraquecimento das ligações entre os átomos de titânio.

O hidrogênio também altera a composição e o equilíbrio de fases durante o processo, diminuindo a temperatura de transição  $\alpha$ - $\beta$  (MCQUILLAN, 1950). A principal

conseqüência é a redução da temperatura na qual será formada a fase  $\beta$ . Esta fase é formada por uma microestrutura com tamanho de grãos maiores e isto pode explicar o aumento de rugosidade observada na superfície do titânio causado pela adição de hidrogênio no reator de filamento quente (Figura 5.1b). Fu *et al.* (2000) verificaram uma mudança na microestrutura formada por grãos hexagonais do substrato de titânio para uma microestrutura  $\alpha$ -martensítica após a deposição de diamante em reator CVD ativado por plasma. Segundo os autores, nas temperaturas de 600 °C a 700 °C, o titânio alfa transforma-se na estrutura cúbica  $\beta$ , acelerando o aumento do tamanho dos grãos. Pela comparação da Figura 5.1b com a Figura 4.1c (capítulo 4) é possível verificar que a estrutura tipo “degrau” é mantida, apesar do aumento da rugosidade do titânio. Isto se deve ao aumento do tamanho dos grãos ocorrer em dimensões menores que os degraus com textura de dimensões nanométricas.

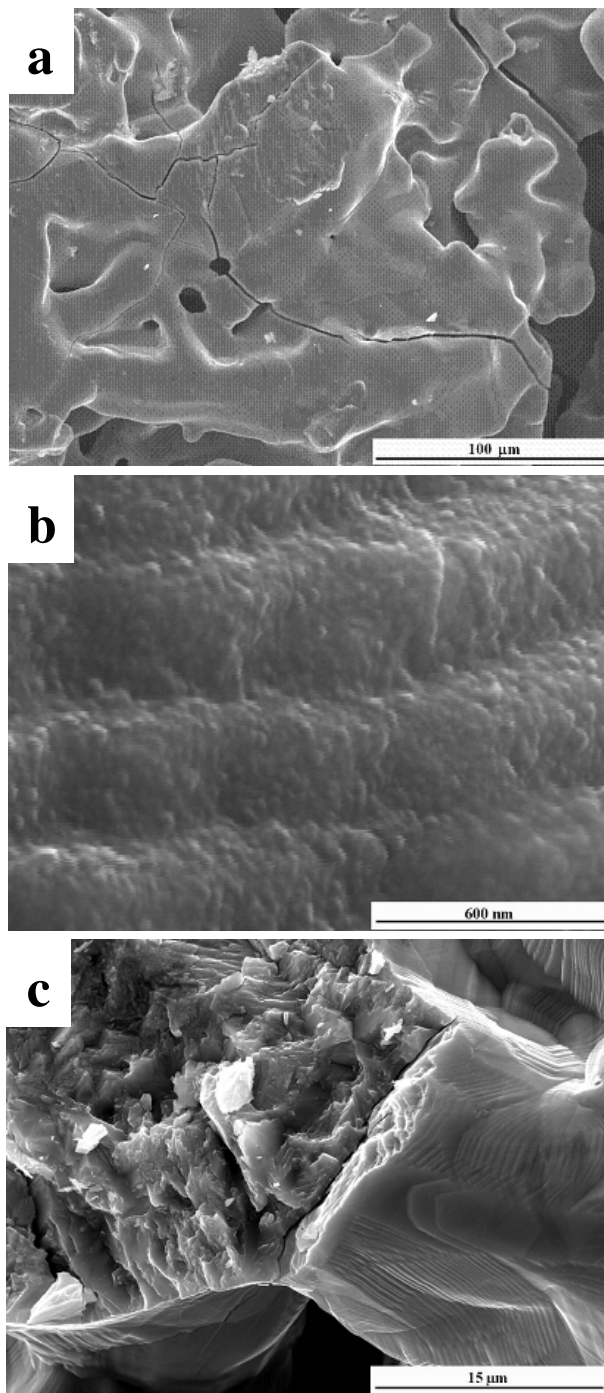


Figura 5.1 – Imagem obtida por MEV do titânio com porosidade tridimensional hidrogenado em 600 °C: (a) superfície do titânio; (b) superfície do titânio com aumento maior; (c) Seção de corte evidenciando o tipo de fratura.



Os espectros GIXRD foram coletados nos ângulos de incidência de 1°, 3° e 15° ao longo da faixa de 30° a 100°. Estes espectros estão apresentados nas Figuras 5.2 a 5.4 para as amostras hidrogenadas nas temperaturas de 500 °C (Figuras 5.2a, 5.3a e 5.4a), 600 °C (Figuras 5.2b, 5.3b e 5.4b), 700 °C (Figuras 5.2c, 5.3c e 5.4c) e 800 °C (Figuras 5.2d, 5.3d e 5.4d). A Figura 5.5 apresenta o espectro nos três ângulos estudados para a amostra obtida a 800 °C. Nestes espectros, os picos relacionados às reflexões das fases de hidreto de titânio estão assinalados.

Uma análise cuidadosa do espectro apresentado na Figura 5.2 (ângulo de incidência de 1°) revela que este é dominado pelas reflexões referentes aos hidretos de titânio, com valores de  $2\theta$  correspondendo às seguintes estequiometrias:  $\text{TiH}_{0,66}$  JCPDS 78-2382 (JOINT, 2002) [ $2\theta = 75,4^\circ$  (113)];  $\text{TiH}_{0,71}$  JCPDS 40-0980 (JOINT, 2002) [ $2\theta = 37,1^\circ$  (111)];  $\text{TiH}$  JCPDS 40-1244/61-0139 e 65-0139 (JOINT, 2002) [ $2\theta = 52,4^\circ$  (121),  $2\theta = 62,5^\circ$  (220),  $2\theta = 65,8^\circ$  (221),  $2\theta = 69,5^\circ$  (113) e  $2\theta = 76,8^\circ$  (220)];  $\text{TiH}_{1,7}$  JCPDS 78-2215 (JOINT, 2002) [ $2\theta = 36,1^\circ$  (111),  $2\theta = 42,5^\circ$  (020)] e  $\text{TiH}_2$  JCPDS 65-1028 (JOINT, 2002) [ $2\theta = 85,6^\circ$  (400)]. Verifica-se a predominância das reflexões relativas às estequiometrias  $\text{TiH}$ .

É interessante ressaltar que a maioria destas reflexões é exclusiva de suas respectivas estequiometrias. Por exemplo, a reflexão em  $2\theta = 52,4^\circ$  é exclusiva da estequiometria  $\text{TiH}$  e não está presente nas demais. Isto possibilita a identificação desta fase como a predominante no tempo de hidrogenação de uma hora. Então, pode-se afirmar que o aumento de volume de cerca de 14 % (WANG, 2002) que acompanha a formação desta fase pode ser o maior responsável pela formação das rachaduras na superfície do titânio durante o seu processo de hidrogenação.

A análise do espectro coletado com ângulo de incidência de 3° (Figura 5.3) evidencia um aumento nas intensidades das reflexões correspondentes à estequiometria  $\text{TiH}$  e o desaparecimento dos picos correspondentes à estequiometria  $\text{TiH}_{1,7}$  mostrando uma diluição do hidrogênio difundido ao longo do volume do titânio. À medida que os raios X

penetram mais profundamente nas amostras, este efeito ainda é observado; porém, torna-se mais pronunciado. Isto é observado na diminuição das intensidades dos picos apresentados na Figura 5.4 (ângulo de incidência de 15°). Neste ângulo de incidência, os raios X estão interagindo com as camadas mais internas do material e, portanto, pode-se afirmar que a menor concentração da fase TiH seja consequência da difusão do hidrogênio, nos estágios iniciais do processo de hidrogenação, ao longo do volume do titânio.

Uma vez que os espectros das Figuras 5.2 a 5.4 mostram que a concentração das fases de hidreto de titânio aumenta com a temperatura, foram comparados os espectros da amostra hidrogenada a 800 °C, em todos os ângulos aqui estudados. Estes espectros estão ilustrados na Figura 5.5, onde também é verificado o efeito da diluição da fase TiH nas camadas mais internas do material (ângulo de incidência de 15 °), quando os espectros são analisados indo-se de 3 ° para o referido ângulo. Os resultados até aqui apresentados, mostram que o ângulo de incidência de 3 ° é o ideal para se determinar a composição das fases de TiH presentes no processo de hidrogenação do titânio, nas condições aqui estudadas. A diminuição das intensidades destas fases, no ângulo de incidência de 1°, aponta para um efeito de saturação no tempo de hidrogenação estudado.

É importante ressaltar que, em todos os ângulos estudados, a quantidade de hidrogênio que reage com a matriz de titânio para formar o hidreto de titânio aumenta com a temperatura. Isto corrobora com o estudo apresentado na próxima seção para o número de rachaduras como função da temperatura de crescimento, uma vez que a formação das rachaduras nos filmes pode ser associada também com a hidrogenação do substrato de titânio. Este problema é maior para as temperaturas mais elevadas.

Durante o processo de deposição de diamante, o carbono presente na atmosfera gasosa difunde-se na matriz de titânio para formar TiC. É razoável, então, afirmar que, durante a primeira hora de deposição, seja estabelecida uma competição no que diz respeito a difusão de carbono e à formação de TiH tetragonal. Esta competição deve exercer influência no processo de deposição de diamante nos primeiros estágios de crescimento, uma vez que da

mesma dependerá a quantidade e disponibilidade de radicais de carbono para a nucleação e crescimento do diamante-CVD.

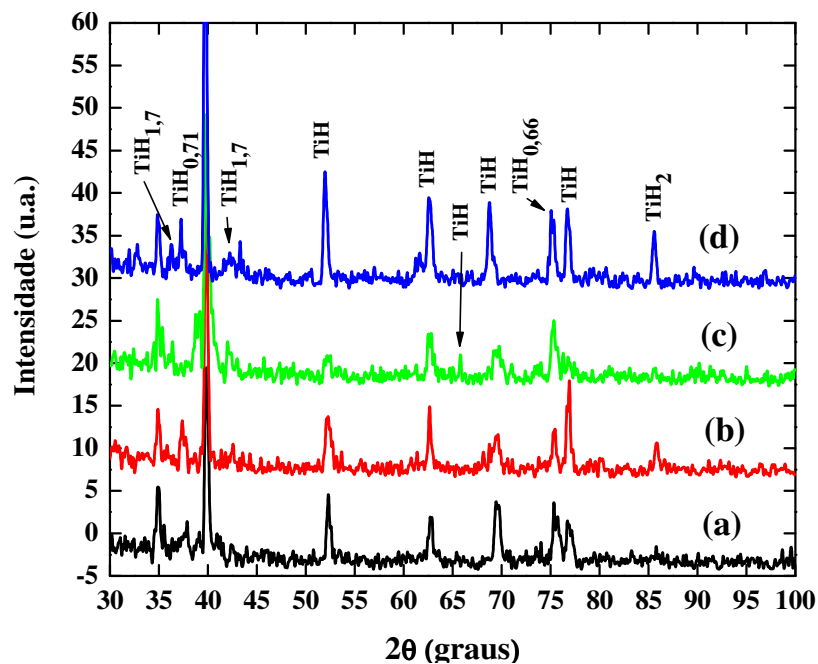


Figura 5.2 – Difratomogramas de raios X obtidos nom ângulo de incidência de  $1^\circ$  em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.

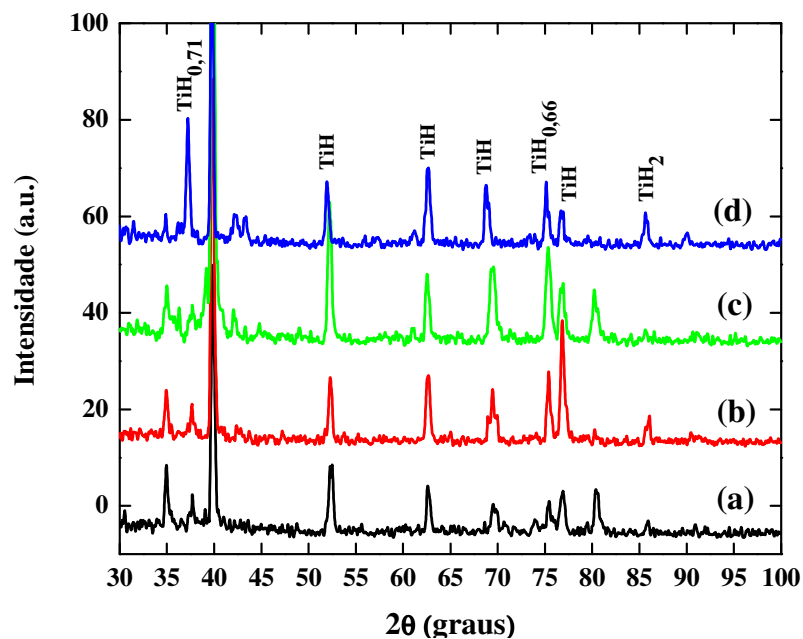


Figura 5.3 – Difratogramas de raios X obtidos no ângulo de incidência de 3° em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.

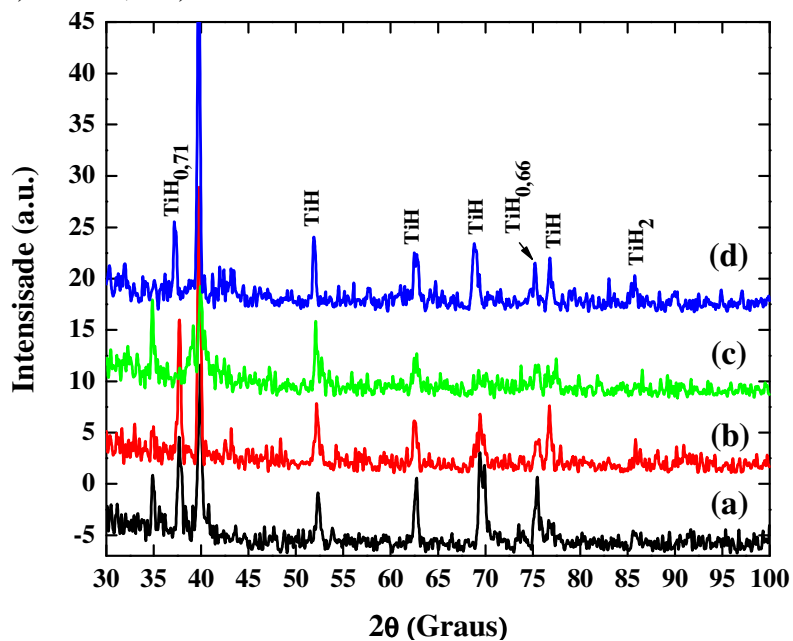


Figura 5.4 – Difratogramas de raios X obtidos no ângulo de incidência de 15° em função da temperatura de hidrogenação: a) 500 °C; b) 600 °C; c) 700 °C; e d) 800 °C.

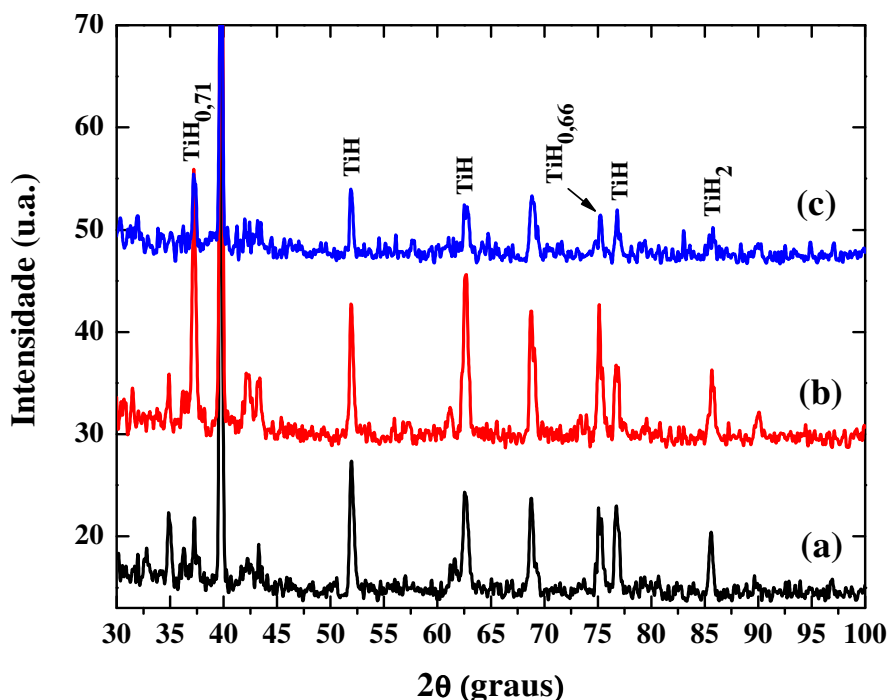


Figura 5.5 – Difratomogramas de raios X obtidos nos ângulos de incidência de: a) 15°; b) 3°; e c) 1° para a temperatura de hidrogenação de 800 °C.

Para avaliar o efeito deste processo de hidrogenação nas propriedades mecânicas do substrato de titânio poroso foram realizados ensaios de flexão em três pontos. A Figura 5.6 apresenta as curvas força-deslocamento obtidas por este ensaio para as amostras de titânio hidrogenado a 600 °C (TiH<sub>x</sub>) e para o titânio puro não-hidrogenado. A comparação destas curvas revela o caráter predominantemente dúctil para o titânio puro. A hidrogenação propicia uma mudança no caráter da amostra de dúctil para frágil. Isto é evidenciado pela ruptura catastrófica do material, que é observado pela queda brusca da carga aplicada. Este comportamento pode ser confirmado pela Figura 5.1c, em que a seção de corte apresenta a superfície de ruptura característica de material frágil. Além disto, a deflexão na ruptura para o titânio hidrogenado é cerca de 60 % do valor correspondente ao titânio puro. Estes resultados tornam evidente que o hidrogênio exerce uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas do titânio com porosidade interna.

As propriedades mecânicas de um material estão diretamente relacionadas com sua estrutura atômica. Em um trabalho mais recente, Setoyama *et al.* (2004) descrevem as características eletrônicas da solução sólida titânio-hidrogênio, por meio de teoria do orbital molecular. Seus resultados mostram um decréscimo na ordem de ligação entre os átomos de titânio com o aumento da concentração de hidrogênio. Por cálculos de densidade de estados, os autores mostraram que a ligação entre os orbitais 3d (ligação entre os átomos de titânio) decresce com a adição de hidrogênio, enquanto que há o progressivo surgimento dos estados referentes às ligações com orbitais 1s (ligações dos hidrogênios com os átomos de titânio). Assim, à medida que o titânio vai sendo hidrogenado, as ligações entre os átomos de titânio enfraquecem, com a formação de ligações entre o titânio e os átomos de hidrogênio. Os autores concluem que este é o motivo para o decréscimo de propriedades mecânicas durante a hidrogenação do titânio.

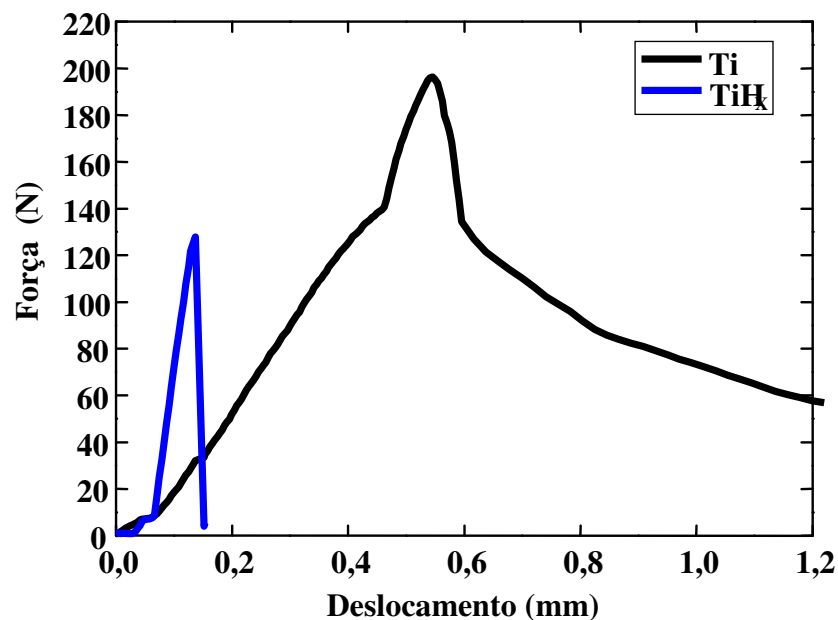


Figura 5.6 – Curva força-deslocamento para uma amostra de titânio hidrogenado obtido a 600 ° C .

## **5.2 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Distância do Filamento à Superfície do Substrato**

No processo de nucleação e crescimento de diamante em reator HFCVD, os filamentos desempenham um papel crucial. Na região chamada de região de ativação, o aquecimento dos filamentos, em faixa de temperaturas de cerca de 2000 °C a 2400 °C, propicia a dissociação do hidrogênio molecular, produzindo hidrogênio atômico (LIU, 1995 e DAVIS, 1993). Depois de formados, estes radicais serão disseminados até a região próxima à superfície do substrato, chamada de região de crescimento, onde desempenharão importantes funções. A primeira é o ataque químico aos átomos de carbono grafite ( $sp^2$ ), promovendo a sua remoção. A segunda função do hidrogênio atômico é a de se ligar às ligações quebradas na superfície do substrato, fazendo com que elas passem a ser terminadas em hidrogênio, o que estabiliza a superfície enquanto o crescimento acontece. Uma outra função do hidrogênio é de reagir com os fragmentos de hidrocarbonetos da fase gasosa, transformando-os em espécies menores, o que evita a sua polimerização na superfície do substrato. Finalmente, os radicais de hidrogênio criam sítios ativos na superfície, através de reações de abstração de hidrogênios, removendo algumas das ligações de hidrogênio terminais (MAY, 2006d). Um exemplo da influência do filamento no processo de crescimento de diamante, devido ao aumento de hidrogênio atômico pelo aumento da energia térmica, está no fato que o aumento da temperatura do filamento gera um aumento na densidade de nucleação e na taxa de crescimento dos filmes na faixa de pressão de 5 a 500 Torr no sistema HFCVD (BRUNSTEINER, 1993). Park *et al.* (1993) mostraram que uma densidade máxima de nucleação é alcançada para uma temperatura do filamento de 2100 °C.

Portanto, a distância do filamento à superfície do substrato é um parâmetro importante, uma vez que, além de influenciar a temperatura na superfície do substrato, determina a quantidade de radicais que chegam a esta superfície. Considerando o problema já citado da hidrogenação do substrato de titânio, este parâmetro torna-se mais importante ainda, pois

quanto mais próximo o filamento se encontrar da superfície do titânio, mais hidrogênio atômico chegará até a mesma, contribuindo para a hidrogenação da matriz de titânio.

Os aspectos descritos têm sido considerados nos trabalhos apresentados na literatura para crescimento em reator HFCVD, uma vez que as distâncias de filamento utilizadas encontram-se, na maioria dos trabalhos propostos, entre 5 a 9 mm (BUCCIONI, 1999; FAN, 1997; TERRANOVA, 1996). Apesar da verificação que este parâmetro tem sido levado em consideração, não há um estudo sistemático que avalie a distância de filamento utilizada durante a deposição de diamante com o grau de hidrogenação do substrato. Em se tratando de substratos com porosidade tridimensional, como o apresentado nesta tese, um outro aspecto deve ser considerado, que é alta área superficial destes materiais. Assim, a distância de filamento à superfície do substrato deve ser tal que promova a obtenção de filmes com boa qualidade e, sobretudo, que reduza o efeito causado pela hidrogenação do substrato.

A escolha adequada da distância do filamento para o crescimento de diamante sobre os substratos de titânio contendo porosidade tridimensional foi realizada pela análise da formação das fissuras durante o processo de deposição e pela avaliação do fechamento dos filmes à temperatura de 600 °C, pressão de 50 Torr e tempo de deposição de 4 horas. A seguir são apresentados os resultados referentes às análises para este parâmetro.

A metodologia utilizada para avaliar a tendência de crescimento do número de fissuras com a distância de filamento à superfície do substrato compreendeu as seguintes etapas:

- 1) Foram coletadas imagens obtidas por MEV de três amostras. Cada uma delas foi crescida com diamante nas distâncias de filamento de 3, 5 e 7 mm, respectivamente;
- 2) Foi registrado um total de cinco imagens de cada amostra;



- 3) Para cada amostra foi utilizada a mesma ampliação da imagem. A escolha da ampliação deu-se de forma a atender aos critérios de visualização da maior área possível e do maior número possível de fissuras;
- 4) Após a obtenção das imagens, elas foram trabalhadas em um programa de edição de imagens com aplicação do efeito negativo. Este efeito permitiu uma melhor visualização das fissuras;
- 5) A cuidadosa contagem do número de rachaduras por imagem permitiu o levantamento do número total de fissuras nas amostras analisadas;
- 6) Foi traçado, então, um gráfico que mostra a evolução das fissuras com o aumento da distância de filamento à superfície do substrato.

A Figura 5.7a apresenta uma das imagens obtidas por MEV do filme de diamante depositado sobre o substrato de titânio com porosidade interna, em uma distância de filamento de 3 mm e sua imagem recíproca negativa (Figura 5.7b). Para facilitar a comparação das imagens, as trajetórias das rachaduras no filme foram evidenciadas pelas linhas azuis na Figura 5.7b. É interessante observar que, na imagem real, algumas destas rachaduras têm sua visualização dificultada, ou até mesmo suprimida. A comparação das imagens evidencia que a imagem negativa propicia uma melhor visualização das fissuras facilitando o seu processo de contagem durante a análise.

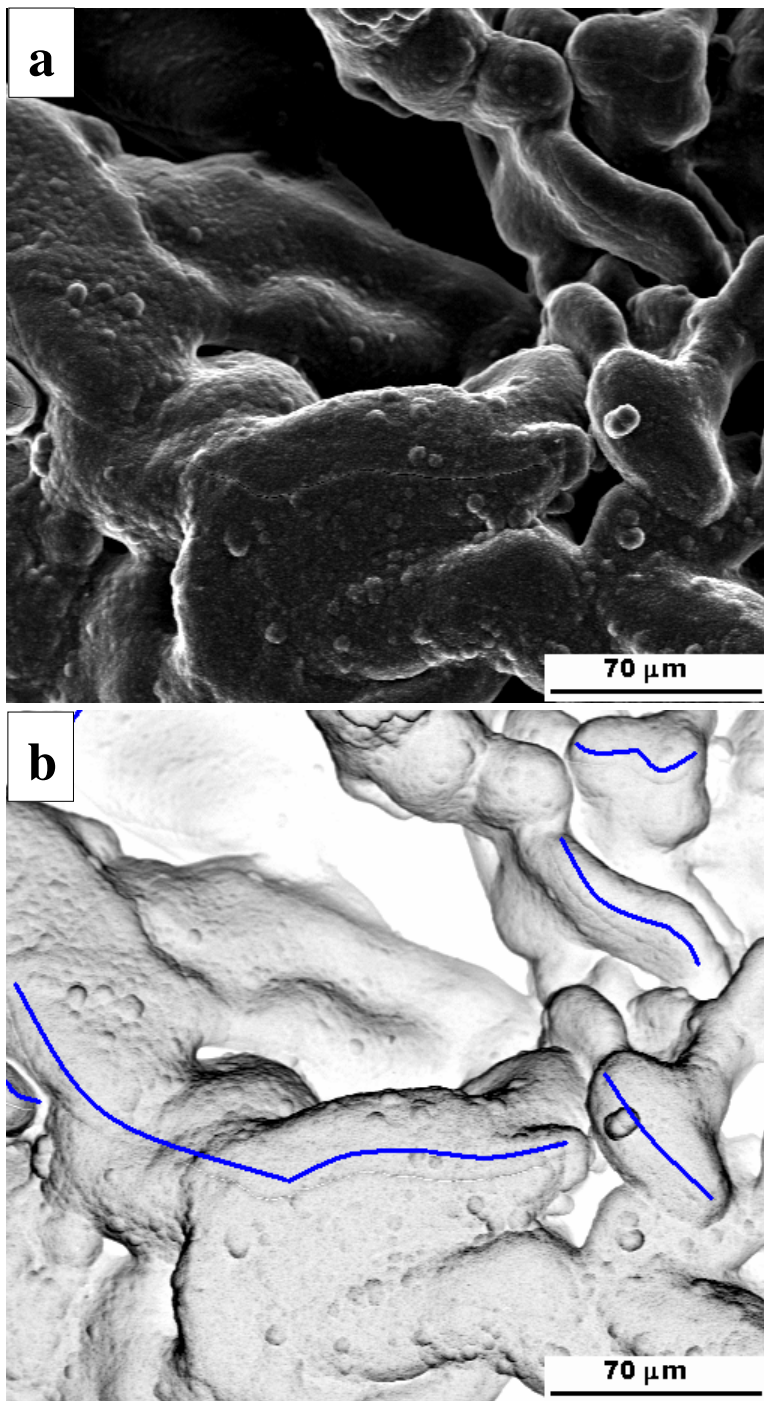


Figura 5.7 – Imagem obtida por MEV do substrato de titânio recoberto com diamante, evidenciando as fissuras do filme: a) imagem real; b) recíproca negativa.

Os resultados mostrados no gráfico da Figura 5.8 apontam para uma tendência geral que é o crescimento no número de fissuras no filme para distâncias de filamentos menores. Tal tendência pode ser explicada em termos da produção de hidrogênio atômico nas proximidades da superfície do substrato de titânio. Quanto mais próximo o filamento estiver da superfície do substrato, maior quantidade hidrogênio atômico e/ou molecular alcançará a superfície do substrato, reagindo com este, e proporcionando a formação de hidreto de titânio. O crescente aumento na precipitação de hidreto gera um aumento considerável no volume do retículo cristalino do titânio provocando um aumento no número de fissuras.

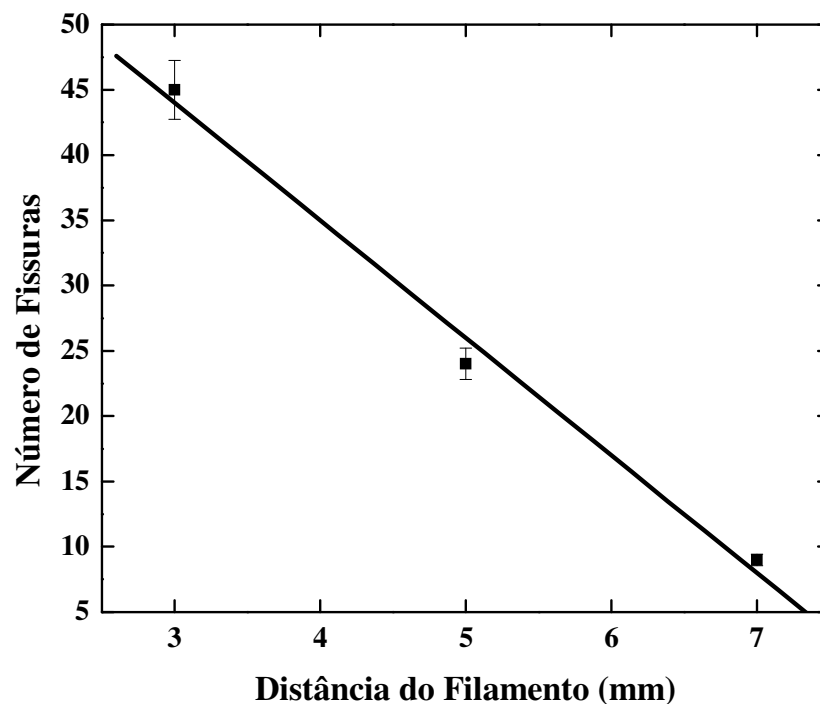


Figura 5.8 – Gráfico da evolução das fissuras nos filmes de diamante depositados sobre substratos de titânio poroso como função da distância do filamento à superfície do substrato.

A observação experimental destas rachaduras revelou que, na medida em que a distância de filamento é reduzida, estas vão ficando cada vez mais espessas. Este comportamento foi confirmado ao longo de todo o trabalho experimental desta tese, uma vez que foi realizado um número muito grande de deposições para confirmar os resultados obtidos. Este aumento na espessura das rachaduras dos filmes de diamante denota um aumento na quantidade de hidrogênio na matriz de titânio para distâncias de filamento menores. Este aumento na quantidade de hidrogênio propicia a formação de hidretos com maior estequiometria e conseqüentemente, maior volume da fase, o que justifica a maior espessura das rachaduras.

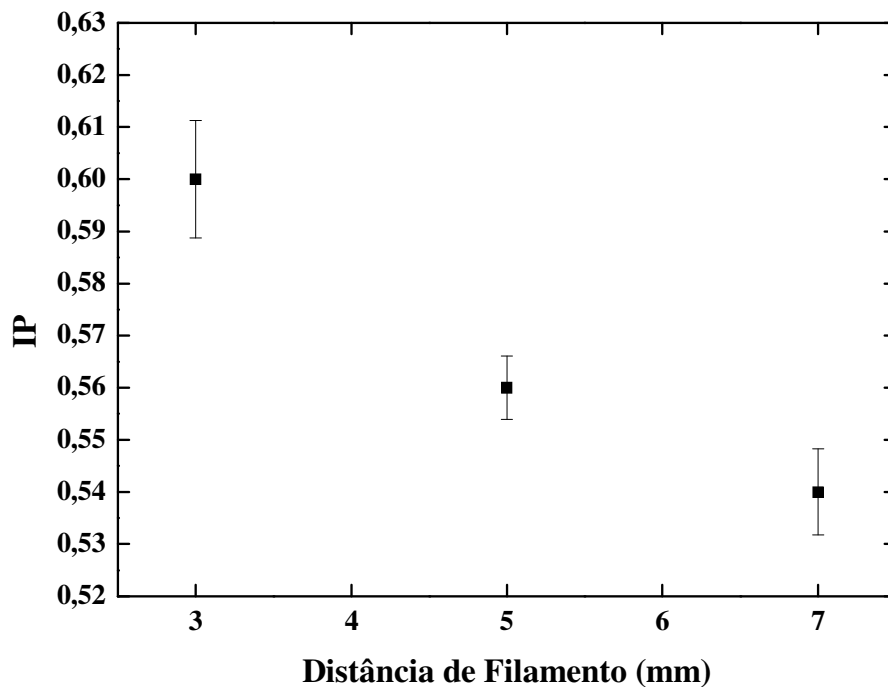


Figura 5.9 – Influência da distância de filamento sobre o índice de pureza (IP).

A Figura 5.9 apresenta os valores do IP calculados pela equação 5.1, após o ajuste dos espectros Raman das amostras depositadas com uma distância de filamento de 3, 5 e 7 mm. A análise da evolução do IP evidencia que não há uma mudança significativa neste parâmetro, à medida que as deposições são processadas com distâncias de filamento maiores (variação de 0,04). Além disto, os valores apresentados, em torno de 54 a 58% de

pureza, são muito baixos, o que desmotiva o uso deste critério para a escolha adequada da distância de filamento adequada. Somando-se a isto, as considerações já apresentadas concernentes ao processo de hidrogenação do substrato, fizeram com que fosse decidido se trabalhar com a distância de filamento maior, para amenizar o processo de hidrogenação, e conseqüente fragilização das amostras e formação de rachaduras nos filmes. Os outros parâmetros de deposição otimizaram o processo na obtenção de um filme aderente, sem rachaduras e que recobriu toda a amostra nos planos de superfície, contornando os poros e planos mais profundos como é discutido nos próximos itens.

### **5.3 Crescimento e Caracterização de Diamante sobre Titânio como Função da Pressão Total dentro do Reator**

A pressão total dos gases dentro do reator é uma variável que pode influenciar na morfologia, qualidade e taxa de nucleação do diamante durante o processo CVD. Para o estudo deste parâmetro, os filmes de diamante foram obtidos nas mesmas condições de crescimento (temperatura de 600 °C, distância de filamento de 7 mm, concentração de metano de 1% e um tempo de deposição de 4 horas) variando-se a pressão total dos gases dentro do reator em 20, 35 e 50 Torr.

A Figura 5.10 apresenta as imagens obtidas por MEV da superfície das amostras depositadas a 20 Torr (Figura 5.10a), 35 Torr (Figura 5.10b) e 50 Torr (Figura 5.10c). As imagens ilustram que, nas baixas pressões de 20 e 35 Torr, a morfologia do diamante é formada por cristais bem facetados com orientação cristalográfica variando entre  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$ . Com o aumento da pressão para 50 Torr verifica-se uma mudança na morfologia do diamante e, então, a estrutura tipo couve-flor torna-se evidente. Esta mudança conota um aumento na taxa de nucleação secundária com o aumento da pressão.

Outro aspecto mostrado nestas imagens é a tendência na diminuição do tamanho do grão com o aumento da pressão. O diamante obtido a 20 Torr apresentou um tamanho de grão em torno de 1  $\mu\text{m}$ . O aumento da pressão para 35 Torr acarretou uma diminuição no

tamanho do grão em torno de 0,5  $\mu\text{m}$  e, em 50 Torr, uma redução ainda maior não permitiu que o tamanho do grão fosse estimado pela imagem obtida por MEV. Esta redução do tamanho do grão com o aumento da pressão total dos gases dentro do reator durante a obtenção destes filmes pode ser atribuída a um aumento na taxa de nucleação do diamante nos estágios iniciais de crescimento.

O efeito da pressão, principalmente para deposições sobre substratos contendo porosidade tridimensional, está no fato que o livre caminho médio dos radicais torna-se maior para baixas pressões. Isto contribui para um aumento na taxa de ataque dos radicais livres sobre a superfície do substrato, além de permitir que um número maior de radicais tenha condições de chegar nas regiões mais internas ou mais distantes do filamento durante a deposição. Como o substrato de titânio apresentado nesta tese apresenta porosidade tridimensional, este fator passou a ser muito importante na análise do efeito da pressão sobre a deposição de diamante. A comparação das Figuras 5.10d, 5.10e e 5.10f comprova claramente que a pressão de 20 Torr foi ideal para garantir um perfeito recobrimento da superfície dos planos mais internos do titânio.

O estudo dos compósitos de diamante obtidos pela deposição sobre substratos contendo porosidade tridimensional deve ser desenvolvido de modo a se verificar as contribuições dos parâmetros de deposição para a deposição dos filmes no interior do substrato. Assim, as imagens MEV mostradas nas Figuras 5.10d (20 Torr), 5.10e (35 Torr) e 5.10f (50 Torr) ilustram regiões correspondentes aos planos mais internos ou buracos das mesmas amostras apresentadas em 5.10a, 5.10b e 5.10c, respectivamente. É possível verificar que a pressão de 20 Torr contribuiu para um melhor fechamento dos filmes em relação às pressões de 35 e 50 Torr. Este melhor fechamento do filme deve-se ao fato do número de sítios ativos, disponíveis para a nucleação do diamante, ser maior nestas condições levando a um aumento da taxa de nucleação dos filmes com a redução da pressão.

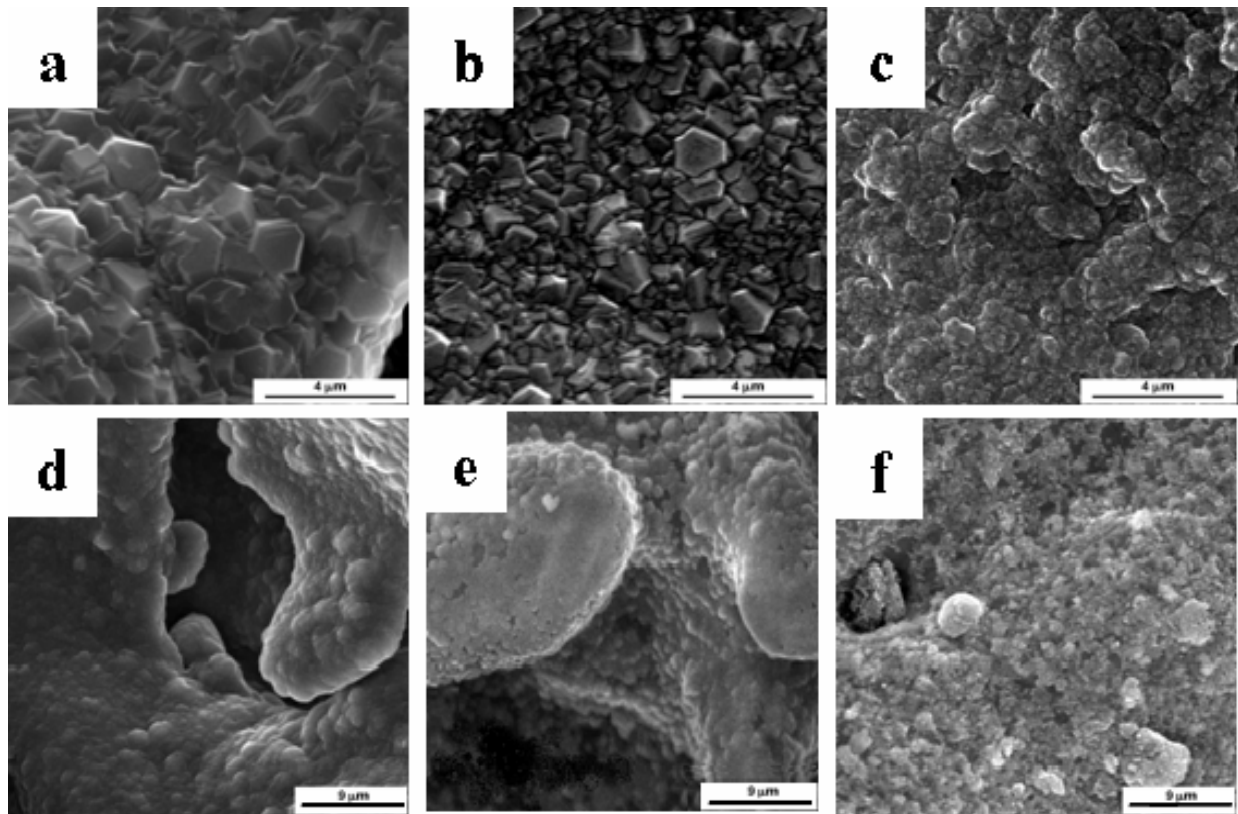


Figura 5.10 – Imagem obtida por MEV do filme de diamante CVD sobre substrato de titânio puro poroso, após 4 horas de deposição: (a) e (d) 20 Torr; (b) e (e) 35 Torr; e (c) e (f) 50 Torr. [a, b e c são imagens das superfícies; d, e, e f são imagens dos planos mais internos].

A Figura 5.11 evidencia que o IP máximo é alcançado a 20 Torr. Este indicador mostra que a altas pressões a qualidade do filme de diamante foi reduzida. Esta redução na qualidade do diamante pode ser relacionada ao aumento da taxa de nucleação e formação da estrutura tipo couve-flor, a qual tem um efeito negativo no crescimento do diamante pela incorporação de defeitos na rede cristalina deste (BÜHLMANN, 1999). Kim *et al.* (1993), estudando o efeito da pressão na nucleação de diamante sobre substratos de Si (101) em HFCVD revelam que uma máxima densidade de nucleação ocorre a 5 Torr. Os autores explicam a dependência da densidade de nucleação com a pressão por um efeito de

competição entre a formação de SiC, a qual aumenta a densidade de nucleação e ao ataque químico de hidrogênio atômico, sendo este último responsável pela diminuição do número de sítios de nucleação. No caso do substrato de titânio, esta competição é estabelecida pela formação de TiC, que tem influencia direta no aumento da taxa de nucleação do substrato. Este aspecto é mais detalhadamente estudado no item 5.6 desta tese.

Nas regiões mais interiores, pode-se racionalizar este aumento na densidade de nucleação com a redução da pressão, para o substrato de titânio, pela formação da camada intermediária de TiC. Uma vez que a redução da pressão tem como consequência o aumento do livre caminho médio dos radicais de hidrogênio atômico formados no filamento, uma quantidade maior destes radicais irá chegar à superfície do titânio e, em particular, aos planos mais internos do substrato. Como já mencionado, uma das funções do hidrogênio atômico é reagir com os fragmentos de hidrocarbonetos da fase gasosa, transformando-os em espécies menores. Então, uma redução da pressão propiciará, pela chegada às regiões mais interiores de maior quantidade de hidrogênio atômico, um aumento na quantidade de espécies de carbono aptas a reagir com a superfície do titânio. À medida em que a deposição é iniciada, é estabelecida uma competição referente ao uso destas espécies de carbono, já que este pode tanto difundir superficialmente participando da formação do diamante, quanto difundir ao longo da matriz de titânio para formar o TiC. Admite-se que, nestas condições uma maior quantidade de radicais de carbono irá reagir com as superfícies de titânio formando TiC. Os átomos de carbono da esfera de coordenação externa do carbeto de titânio passarão a atuar como sítios ativos para a nucleação do diamante. Isto justifica o aumento da densidade de nucleação, nos planos mais internos, com a redução da pressão.

A influência da pressão no processo de deposição é muito complexa (DUA, 2004). Ela também pode ser analisada pelo seguinte ponto de vista: a concentração dos radicais produzidos na fase gasosa é proporcional à pressão dos gases reagentes. Disto resulta que, para altas pressões, um aumento no choque entre as partículas reagentes pode propiciar a formação de radicais de carbono contendo uma maior estequiometria. Assim, serão



produzidos radicais de carbono do tipo  $\bullet\text{CH}_3$ ,  $\text{:C}_2\text{H}_2$  e  $\text{:}\dot{\text{C}}\text{H}$ . O maior número de valências livres destes radicais, somado ao fato de que em maiores pressões uma maior quantidade de hidrogênio atômico será formada e poderá atacar os referidos radicais, originando um número crescente de ligações, o que culminará na formação de um maior número de sítios ativos. Um outro ponto é que estes tipos de radicais apresentam uma influência negativa no crescimento de diamante, o que explica o decréscimo na qualidade dos filmes de diamante com o aumento da pressão, expresso pela queda do IP com a pressão.

Estes fatores em conjunto contribuem para o aumento da taxa de renucleação e explicam a formação da estrutura tipo couve-flor para valores de pressão maiores, como neste caso o de 50 Torr. Fica também evidente que o tipo de substrato apresenta alta influência nos parâmetros de deposição.

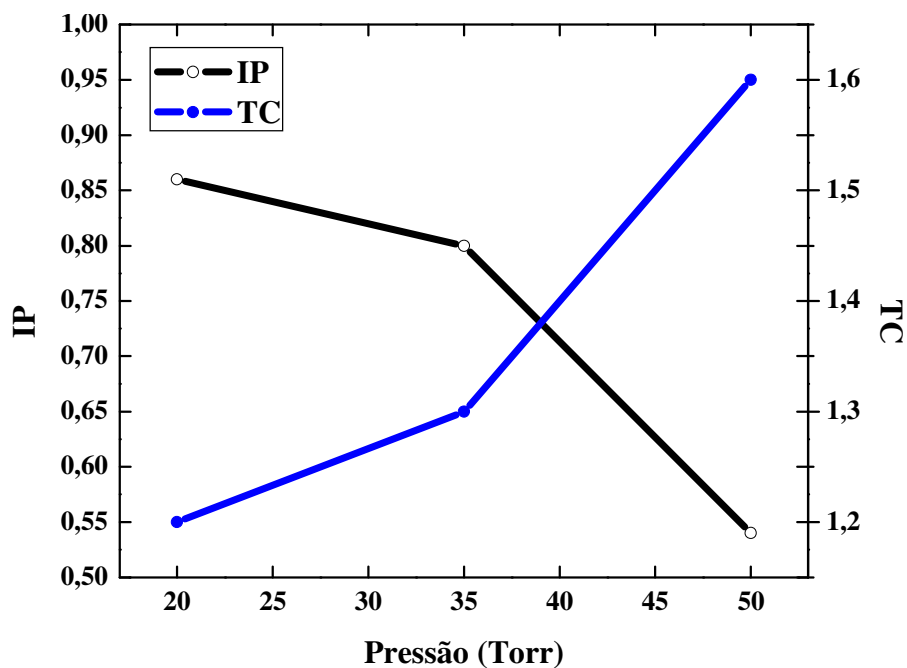


Figura 5.11 – Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) com a pressão total dos gases.

Pela análise dos espectros DRX, foram calculados os valores de TC para as amostras aqui analisadas e para as subseqüentes deste capítulo. O objetivo principal foi compreender o efeito da variação da pressão (e dos demais parâmetros posteriormente estudados) na evolução das fases diamante e TiC. Uma vez que a fase TiC encontra-se nestes materiais localizada na interfase e não na superfície, optou-se pela técnica DRX. Isto porque nesta técnica, como já mencionado, os raios X penetram o material analisado mais profundamente. Desta forma, as informações obtidas a respeito das fases presentes e suas intensidades relativas, mostrariam as contribuições tanto da superfície quanto da interface do material. A Figura 5.11, ilustra uma inversão nos valores da TC. Para pressões maiores, a tendência de crescimento de diamante é maior do que a tendência de formação da camada de TiC. Uma vez que o filme de diamante começa a crescer, a difusão do carbono para o interior da matriz de titânio é dificultada e com isso a taxa de crescimento do TiC diminui. A partir daí prevalece a formação de diamante, o que explica o aumento no valor de TC com o aumento da pressão.

Todos os efeitos até aqui relatados apontam para a pressão de 20 Torr como a mais indicada (dentro das condições utilizadas nesta tese) para a deposição de filmes de diamante sobre os substratos de titânio contendo porosidade tridimensional. Este valor de pressão contribui para a deposição de diamante com uma alta taxa de crescimento e alta qualidade do diamante, além de permitir um total recobrimento do filme nas superfícies mais internas do substrato.

#### **5.4 Crescimento e Caracterização de Diamante sobre Titânio como Função do Tempo de Deposição**

Uma vez escolhida a pressão de deposição como a de 20 Torr, o estudo dos parâmetros de deposição, nesta tese, prosseguiu com a análise do efeito do tempo sobre a deposição de diamante nos substratos de titânio poroso. Para tanto os parâmetros foram fixados em: temperatura do substrato de 600 °C, distância de filamento à superfície do substrato de

7 mm, pressão de 20 Torr e concentração de metano a 1%. Os resultados referentes a estas deposições estão, apresentados nas Figuras 5.12.

As Figuras 5.12a e 5.12c mostram as imagens referentes às superfícies das amostras depositadas com um tempo de deposição de 4h e 6 h, respectivamente. A análise destas figuras evidencia que não houve mudança significativa na morfologia da superfície destes filmes, sendo os mesmos diferenciados apenas pelo aumento na taxa de crescimento dos grãos de diamante com o aumento do tempo de deposição de 4 h para 6 h.

As Figuras 5.12b e 5.12d são respectivas aos planos mais internos das amostras depositadas nos tempos de 4 h e 6 h. A imagem apresentada na Figura 5.12 b é referente a uma região mais interna do que a região apresentada na Figura 5.10d (mesma amostra) para o tempo de deposição de 4 h. Pode-se verificar, pela análise desta imagem, que o tempo de deposição de quatro horas foi insuficiente para um total fechamento do filme nas regiões mais profundas da amostra (Figura 5.12b). Já o filme obtido no tempo de deposição de 6 h, é caracterizado pela sua continuidade. Para tempos maiores do que 6 h, também foi alcançada uma cobertura total dos filmes; porém, o surgimento de rachaduras nos mesmos, devido ao aumento da espessura destes filmes, desmotivou a sua análise.

Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para a deposição de diamante sobre substratos de titânio, uma vez que eles evidenciam que, de forma geral, tempos muito pequenos não são suficientes para uma total cobertura do filme enquanto que tempos muito elevados, levam a sua delaminação pela formação de filmes muito espessos (YAN, 1999; CAPPUCCHIO, 1996). Considerando, ainda que, quanto menor for o tempo de deposição, menor será o tempo em que a matriz volumétrica de titânio estará exposta à influência do hidrogênio atômico, o tempo de 6 h foi o escolhido para prosseguir com o estudo dos parâmetros de deposição de diamante sobre os substratos de titânio.

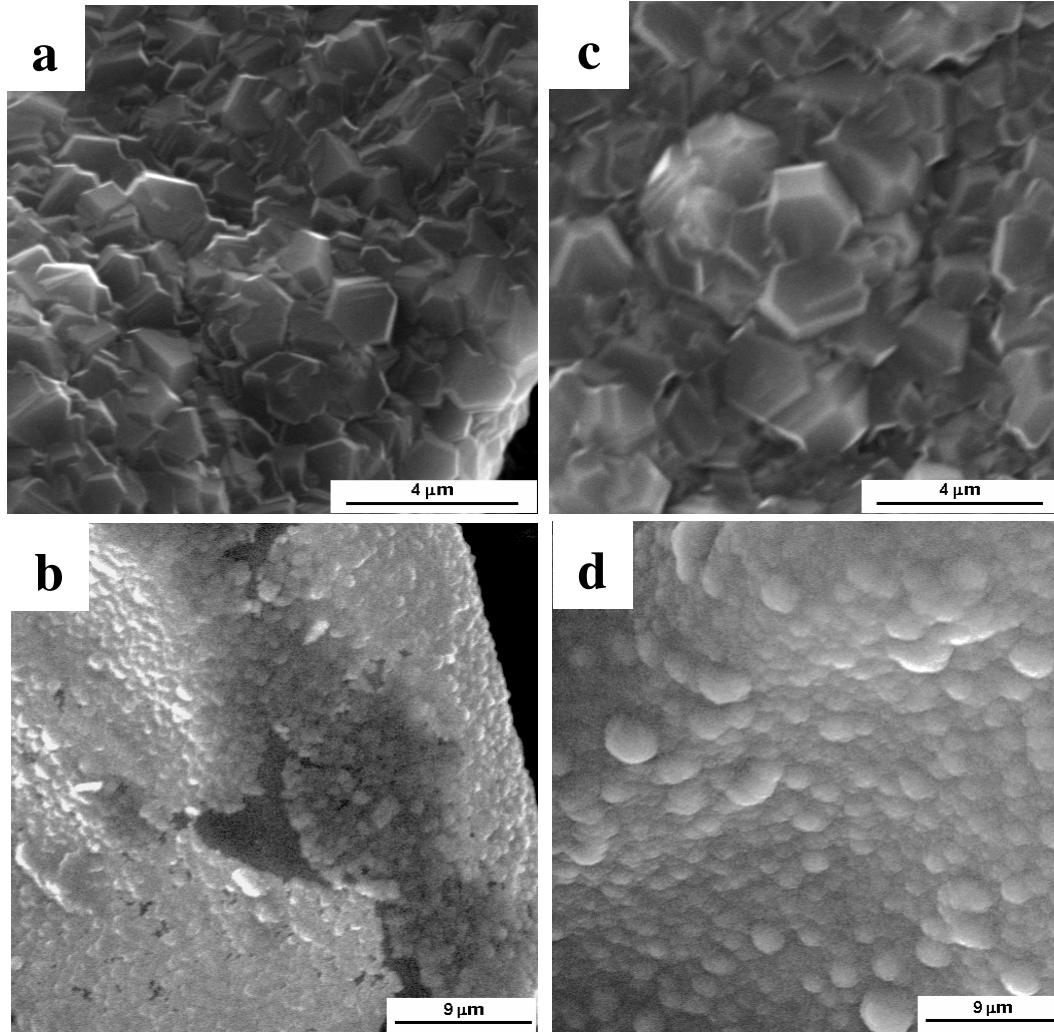


Figura 5.12 – Imagem obtida por MEV do filme de diamante CVD sobre substrato de titânio puro tridimensionalmente poroso após: (a) e (b) 4 horas de deposição; (c) e (d) 6 horas de deposição. [a e c são imagens das superfícies; b, e d são imagens de planos mais internos].

## 5.5 Crescimento e Caracterização de Diamante sobre Titânio como Função da Concentração de Metano

A influência da concentração do gás metano na nucleação e crescimento de diamante sobre os substratos tridimensionalmente porosos de titânio foi investigada variando-se este parâmetro de 1 a 3 %, mantendo-se a temperatura do substrato de 600 °C, a distância de filamento à superfície do substrato de 7 mm, a pressão de 20 Torr num tempo de deposição de seis horas. A Figura 5.13 apresenta a evolução da morfologia do topo da superfície dos filmes depositados nas concentrações de 1,0% (Figura 5.13a), 1,5 % (Figura 5.13b), 2,0%, (Figura 5.13c), 2,5 % (Figura 5.13d) e 3,0 % (Figura 5.13e), além da morfologia da superfície de planos mais internos (buracos) em 1,0% (Figura 5.13f), 1,5 % (Figura 5.13g), 2,0%, (Figura 5.13h), 2,5 % (Figura 5.13i) e 3,0 % (Figura 5.13j).

A concentração do gás metano tem um efeito significativo na nucleação e crescimento dos filmes de diamante. A Figura 5.13 apresenta que ocorreu um crescente aumento no tamanho do grão de diamante à medida que a concentração de metano aumentou até 2,0 %. Acima desta concentração, começou a surgir nucleação secundária e o tamanho do grão começou a diminuir, até que, em 3,0 % de metano, estes voltaram a crescer.

Sabe-se que, em reatores HFCVD, a densidade de nucleação de diamante sobre substratos de silício aumenta com a concentração de CH<sub>4</sub> (KIM, 1991; SINGH, 1994). A composição gasosa influencia não somente a densidade de nucleação, mas também na morfologia do filme de diamante resultante (HAUBNER, 2002; BÜHLMANN, 1999). Isto pode ser visto no filme de diamante obtido a 2,5 % de metano, em que uma visível mudança na nucleação do diamante é observada. O aumento da nucleação secundária é também visível nos planos mais internos da amostra, em que se verifica uma grande redução do tamanho do grão. Esta redução corrobora o aumento da taxa de nucleação nos planos mais internos. Nos planos mais externos, o aumento do grão e a renucleação com o aumento da concentração de metano são os fatores dominantes.

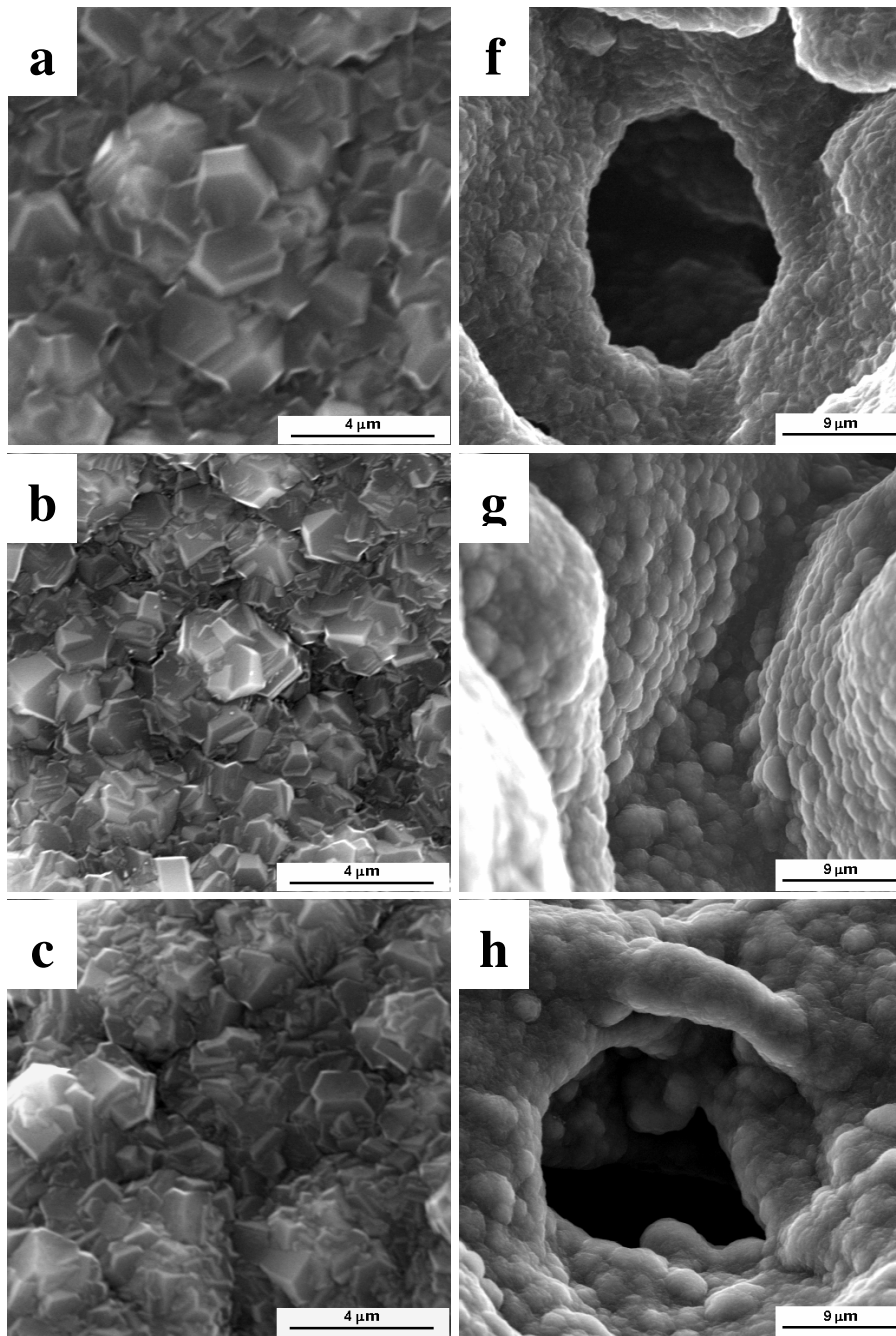


Figura 5.13 – Imagens obtidas por MEV dos filmes de diamante obtidos em diferentes concentrações de metano: superfícies dos planos mais externos: (a) 1,0%; (b) 1,5 %; (c) 2,0%; (d) 2,5 % e; (e) 3,0 %. Superfícies dos planos mais internos: (f) 1,0%; (g) 1,5 %; (h) 2,0%; (i) 2,5 %; e (j) 3,0 %.

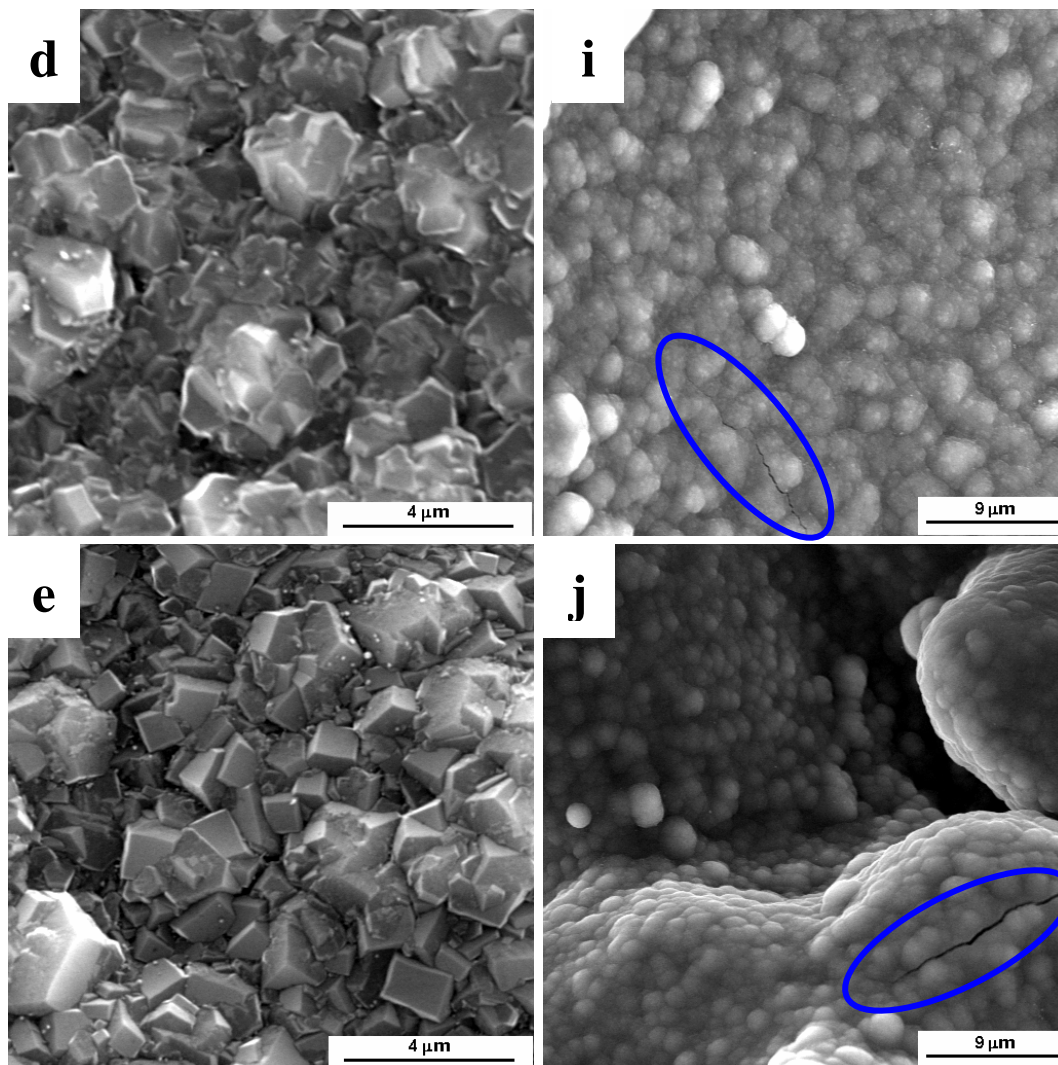


Figura 5.13 – (Conclusão).

É evidente, nas imagens da Figura 5.13, que a influência da composição gasosa foi diferente para o crescimento de diamante no topo da amostra e nas regiões mais internas. Nestas últimas, em que a composição gasosa é rarefeita, ocorreu uma queda no tamanho do grão de diamante e a estrutura tipo couve-flor predominou. Isto evidencia que não apenas a taxa de nucleação influencia na formação deste tipo de estrutura, mas também a composição gasosa. Haubner and Lux (2002) relataram que, para baixas temperaturas de deposição (menores que 800 °C), a microestrutura formada por diamantes facetados é dominante para concentrações de metano menores que 8,0 %. Isto está de acordo com a

microestrutura dos filmes obtidos neste trabalho de tese, no que se refere às suas superfícies. Porém, o mesmo não é observado para as regiões mais internas do substrato, o que mostra que as condições de crescimento nestas regiões são diferentes em relação às regiões mais externas. Para estas regiões mais internas, outros fatores devem contribuir para a formação da microestrutura tipo couve-flor. Um destes fatores é a baixa concentração de hidrogênio atômico e de radicais carbonílicos, que influenciam diretamente no ataque aos carbonos  $sp^2$  e na formação de TiC, respectivamente.

A Figura 5.14 apresenta um crescente aumento nos valores de IP até 2,0 % de metano. Valores de concentrações de metano maiores ou menores que 2,0 % reduziram a pureza do diamante. A concentração inicial de metano está relacionada à razão das concentrações de C para H sobre a superfície do substrato (SCHÄFER, 1989). Para concentrações de metano menores que 1,0 %, foi produzida uma quantidade insuficiente de radicais de carbono durante a reação na fase gasosa. Como consequência, nas áreas próximas às superfícies, a razão carbono para hidrogênio foi baixa e os filmes não fecharam (resultado referente a 0,5 % de  $CH_4$ , não mostrado). Num ambiente rico em hidrogênio atômico, o carbono adsorvido quimicamente na superfície do substrato foi desorvido com facilidade retornando à fase gasosa e reagindo com átomos de hidrogênio para formar hidrocarbonetos. Quando a concentração de metano se tornou alta, uma grande quantidade de radicais de carbono foi produzida e trazida até à superfície do substrato. Então, houve a formação de uma alta razão da concentração de carbono para hidrogênio atômico nas regiões próximas às superfícies do substrato. Devido à alta afinidade do titânio pelo carbono, a alta concentração de carbono favoreceu a formação de TiC. O elevado teor de carbono não diamante aumentou quando não houve ataque efetivo do hidrogênio atômico, ou seja, em 2,5 % de  $CH_4$ . Além disto, a queda no valor de TC mostra que a difusão de carbono para formar TiC predomina sobre a formação de diamante nesta concentração. Isto permite associar o processo de renucleação com o predomínio na formação de TiC. Para 3,0% de metano a grande quantidade de carbono na atmosfera gasosa privilegiou a formação de fases não diamante, o que foi diretamente observado na queda de IP.



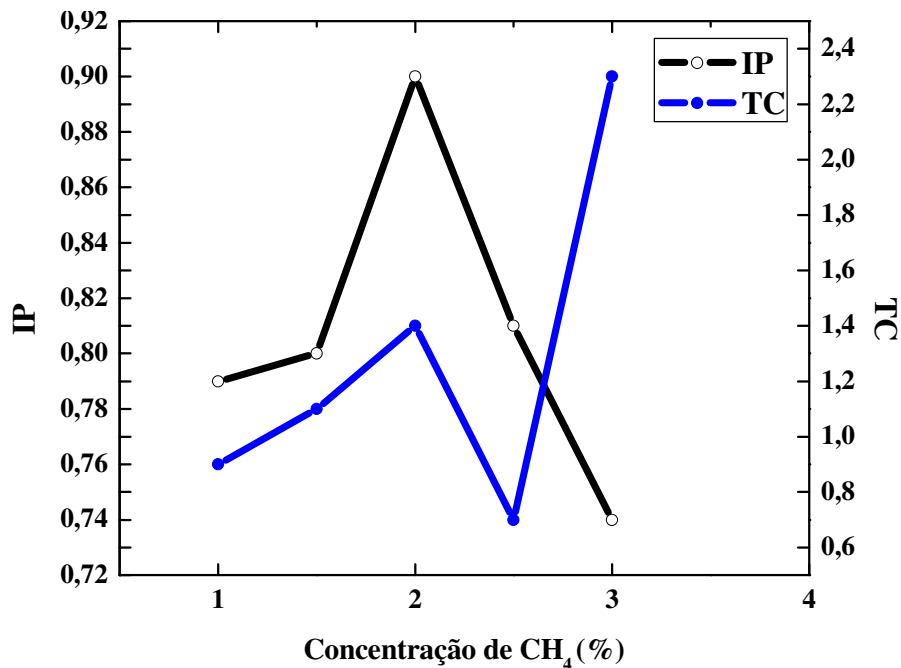


Figura 5.14 – Dependência do índice de pureza (IP) e da tendência de crescimento (TC) com a concentração de metano.

Ainda em se tratando da formação dos filmes de diamante, verifica-se que, acima da concentração de metano de 2,5 %, começam a surgir rachaduras nos filmes, principalmente nas regiões de buraco (ênfatisadas pelas elipses), que é visualizado nas Figuras 5.13i e 5.13j. O surgimento de rachaduras leva a crer que as altas concentrações de metano, não são suficientes por si só para inibir o processo de hidrogenação do substrato. É importante frisar que, nestas regiões mais internas, a espessura dos filmes deve ser bem menor, o que ameniza a possibilidade de rachadura por tensões causadas pela diferença nos coeficientes de dilatação térmica dos materiais. Ao longo de todo o trabalho experimental desta tese foi constatada uma tendência geral de maior facilidade de formação de rachaduras nos planos mais internos do que nos planos superiores. O motivo para tal ainda é desconhecido e isto mostra que, em se tratando de deposição de diamante sobre substratos porosos de titânio, alguns aspectos ainda precisam ser estudados. De forma geral, os resultados discutidos

nesta seção indicam que a melhor concentração de metano para o crescimento de diamante sobre substratos de titânio tridimensionalmente porosos é a concentração de 2,0 %.

## **5.6 Crescimento e Caracterização de Diamante Sobre Titânio Como Função da Temperatura de Crescimento**

Alguns trabalhos publicados na literatura sobre a deposição de diamante em substratos de titânio exploram a formação de TiC ligando o aumento desta fase, a temperaturas elevadas, à formação da microestrutura tipo bola ou couve-flor. Estes trabalhos apontam para o fato que a temperatura exerce uma forte influência na formação da composição da interface diamante/Ti e, conseqüentemente, na morfologia do filme depositado (BUCCIONI, 1999; CAPUCCIO, 1996). Por isso, neste capítulo de tese, o crescimento de filmes de diamante como função da temperatura da superfície do substrato, é tratado em maiores detalhes para estudar a composição das fases formadas entre o filme de diamante e a superfície do substrato, em particular TiC e TiH<sub>2</sub>. O estudo da evolução destas fases é também objetivo deste capítulo, uma vez que o mesmo pode oferecer subsídios para o entendimento dos mecanismos de deposição de diamante sobre os substratos de titânio.

A investigação da composição da camada intermediária e do filme de diamante, como função da temperatura de crescimento, tem sido realizada por meio de medidas de raios X. (CAPUCCIO, 1996) *et al.* indicaram uma relação entre a orientação preferencial do filme de diamante e as características estruturais da intercamada gerada durante o processo CVD. De acordo com esses autores, a formação dos filmes de diamante ocorre sobre uma camada formada por uma mistura de TiC/TiH<sub>2</sub> caracterizada pela presença predominante de grãos de hidreto alinhados ao longo da direção <hh0>. Com o aumento da temperatura do substrato esta orientação <hh0> progressivamente é convertida em <hhh>.

Até o presente momento, não há na literatura trabalhos que investiguem a deposição de filmes de diamante sobre substratos de titânio contendo porosidade tridimensional. Neste item da tese discute-se a influência da temperatura do substrato, bem como a contribuição estrutural da camada intermediária na morfologia e a qualidade do diamante. Os filmes de

diamante foram crescidos variando a temperatura do substrato de 500 °C a 800 °C. Um lento resfriamento foi utilizado para proporcionar um relaxamento das tensões causadas pelas diferenças nos coeficientes de dilatação térmica dos materiais, diamante e titânio, como descrito no item 3.2.2 desta tese. Os parâmetros experimentais fixados foram: 2,0 % vol. de CH<sub>4</sub> para um tempo de deposição de 6 horas numa pressão total de 20 Torr. As amostras foram mantidas dentro do reator sob um par de filamentos de tungstênio (150 µm de diâmetro) carbonetados previamente por 30 min. As imagens dos filmes de diamante depositados sobre o Ti poroso estão mostradas nas Figuras 5.15 e 5.16. A Figura 5.15a evidencia que o substrato se encontra totalmente recoberto por um revestimento de diamante incluindo os planos mais profundos (Figura 5.15b) com uma morfologia uniforme e um filme contínuo, formando um compósito de diamante/Ti tridimensionalmente poroso.

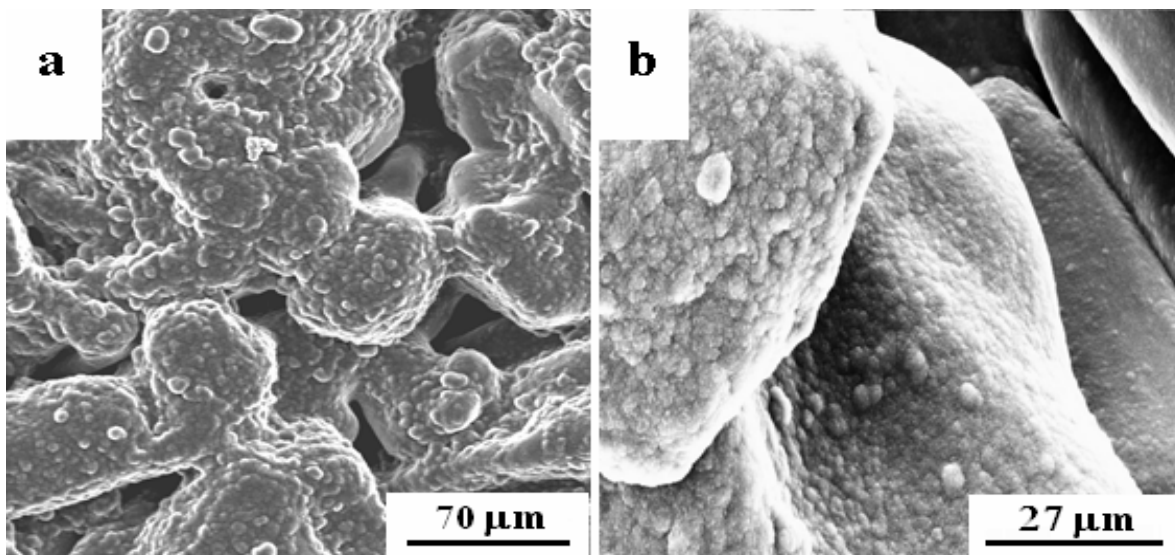


Figura 5.15 – Imagem obtida por MEV: (a) Visão geral do compósito diamante/Ti formado a 700 °C; (b) Imagem MEV amplificada do compósito diamante/Ti formado a 700 °C.

A mudança da temperatura da superfície do substrato propicia a formação de diferentes texturas nos filmes de diamante (BRUNO, 2005; HAUBNER, 2002; THING, 2001; BÜHLMANN, 1999; CAPUCCIO, 1996), o que está relacionado com a variação das taxas

de nucleação e crescimento, as quais fortemente afetam o tamanho dos grãos e a formação de aglomerados nos filmes. A Figura 5.16 apresenta as imagens do topo da superfície para quatro destes compósitos obtidos nas temperaturas de 500 °C (Figura 5.16a), 600 °C (Figura 5.16b), 700 °C (Figura 5.16c) e 800 °C (Figura 5.16d). É observada uma mudança contínua de grãos de diamante microcristalinos com uma orientação cristalográfica aleatória (500 °C e 600 °C) para uma estrutura tipo bola, freqüentemente denominada na literatura como couve-flor (700 °C e 800 °C). A faixa de temperaturas entre 600 °C e 700 °C parece conter uma região de transição, onde acontecem todas estas mudanças morfológicas. Este comportamento é mostrado com mais detalhes nos insertos das Figuras 5.16b e 5.16c, como também a grande redução de tamanho do grão.

A morfologia tipo couve-flor tem sido racionalizada em função da formação de diamante puro com microestrutura geminada. Bühlmann *et al.* (1999), atribuem a formação desta microestrutura ao processo de cristalização na superfície do filme em crescimento. Segundo esses autores, uma possível explicação estaria no fato de que o aumento da temperatura na superfície tornaria dominante a dessorção dos hidrogênios provenientes da superfície de diamante terminada em hidrogênio. Nesta situação, o processo de reconstrução da superfície seria aumentado e, em conseqüência, o aumento da incorporação de defeitos (BÜHLMANN, 1999). Em outro trabalho, Haubner e Lux (2002) definem a estrutura tipo couve-flor como uma estrutura formada por diamante quase puro com estrutura nanocristalina. Neste trabalho, o tipo de defeitos é relacionado, com a razão H/C. O decréscimo desta razão propicia a diminuição do tamanho do grão e formação da microestrutura geminada (SILVA, 2005).

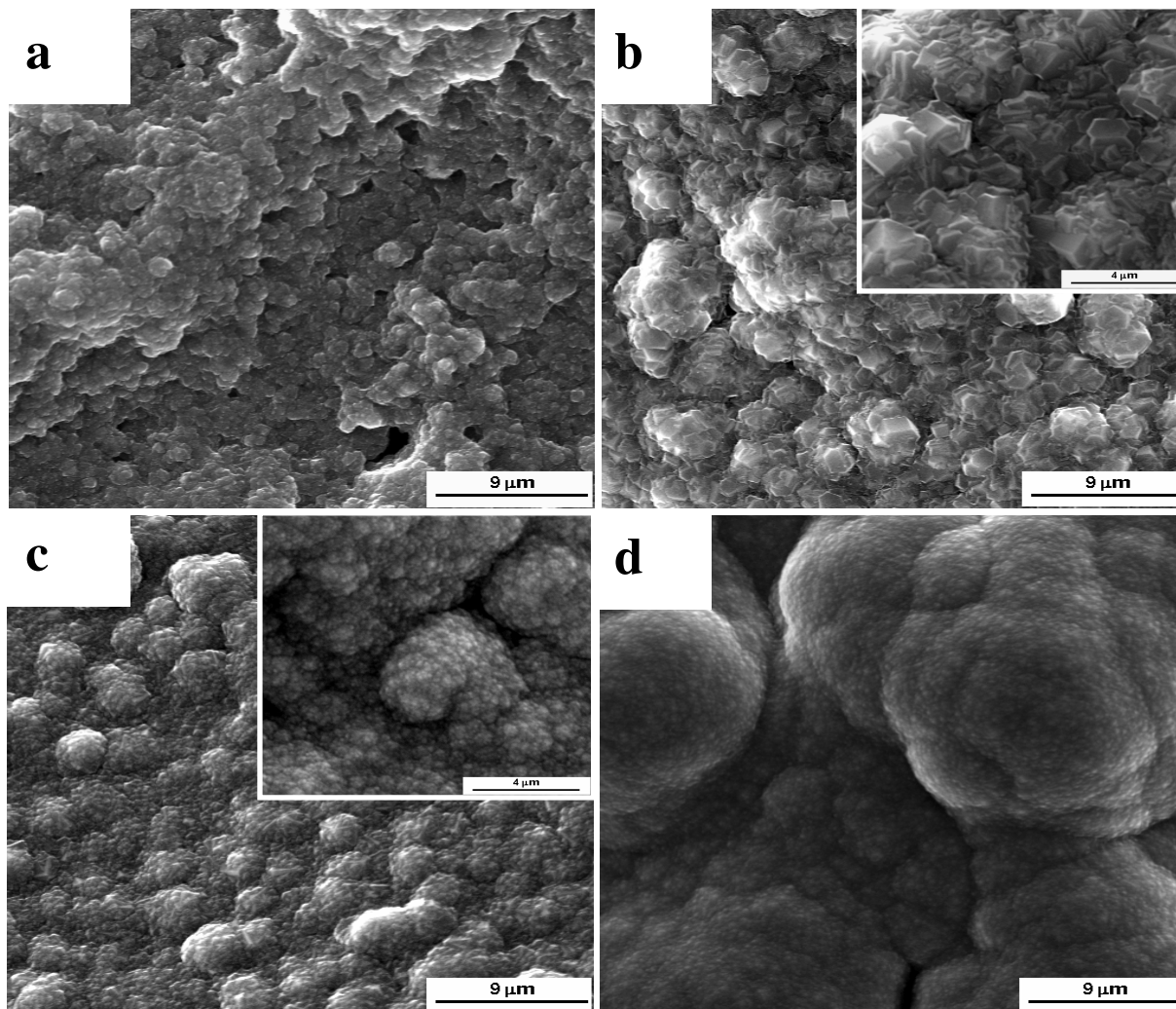


Figura 5.16 – Imagem obtida por MEV do composto diamante/Ti obtido para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C.

As mudanças morfológicas observadas pelas imagens MEV são também refletidas nos espectros Raman. Estes espectros estão mostrados nas Figuras 5.17(a) [500 °C], 5.17(b) [600 °C], 5.17(c) [700 °C] e 5.17(d) [800 °C], respectivamente. As Figuras 5.17 evidenciam claramente a ocorrência das fases características de diamante e grafite nos filmes depositados. Há um pico Raman na região de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , o qual corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do diamante (KNIGHT, 1989). Este pico é a assinatura Raman para o diamante. Em torno de  $1350\text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda designada

como banda D, que surge devido à desordem e, em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , aparece o pico G correspondente à grafite (CHU, 2006). Ferrari e Robertson (2000) sugeriram que os picos referentes às bandas D e G são devidos somente à  $sp^2$ . De acordo com eles, o pico D é devido aos modos de respiração com simetria  $A_{1g}$  envolvendo fônons próximos ao contorno da zona K. Este modo é proibido para a grafite com retículo perfeito e somente se torna ativo na presença de desordem. O pico G é atribuído ao estiramento da ligação de todos os pares de átomo nos anéis e cadeias. Ele sempre se encontra na região de  $1500\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ , como acontece nas moléculas de olefinas e aromáticos.

Os picos em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos (WOEHL, 2007; CICALA, 2005; FERRARI, 2000) à presença de *trans*-poliacetileno, que é um composto químico polimérico formado no contorno do grão de dimensões nanométricas. Este par de picos surge particularmente para o espectro correspondente à temperatura de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , onde a formação da estrutura tipo couve-flor é acompanhada de grande redução do tamanho do grão de diamante (Figura 5.16d). Isto mostra que a deposição de diamante sobre titânio poroso, mesmo nas condições típicas de crescimento de diamante microcristalino, apresenta (dentro das condições experimentais apresentadas nesta tese) a tendência a formar diamante nanocristalino na morfologia couve-flor para altas temperaturas.

Um outro aspecto a ser levantado à respeito destes espectros é o “desaparecimento” do pico de diamante com o aumento da temperatura de deposição. Devido a efeitos de ressonância, a seção transversal Raman para aglomerados de  $sp^2$  é muito maior do que para estruturas ligadas por  $sp^3$ . Por este motivo, o espalhamento devido às ligações  $sp^2$  geralmente domina o espectro Raman (PRAWER, 2004). Como a estas ligações está associada a banda D, a principal consequência, é que os espectros podem ter o pico de diamante mascarado por esta banda. Com o aumento da temperatura de deposição, a contribuição  $sp^2$  nestes espectros aumenta devido à redução do tamanho do grão de diamante e consequente aumento da desordem na rede cristalina. Este problema pode ser solucionado pelo uso de

um laser com maior energia capaz de suprimir a influência da banda D nestes espectros. Este aspecto é melhor abordado no capítulo 6 desta tese.

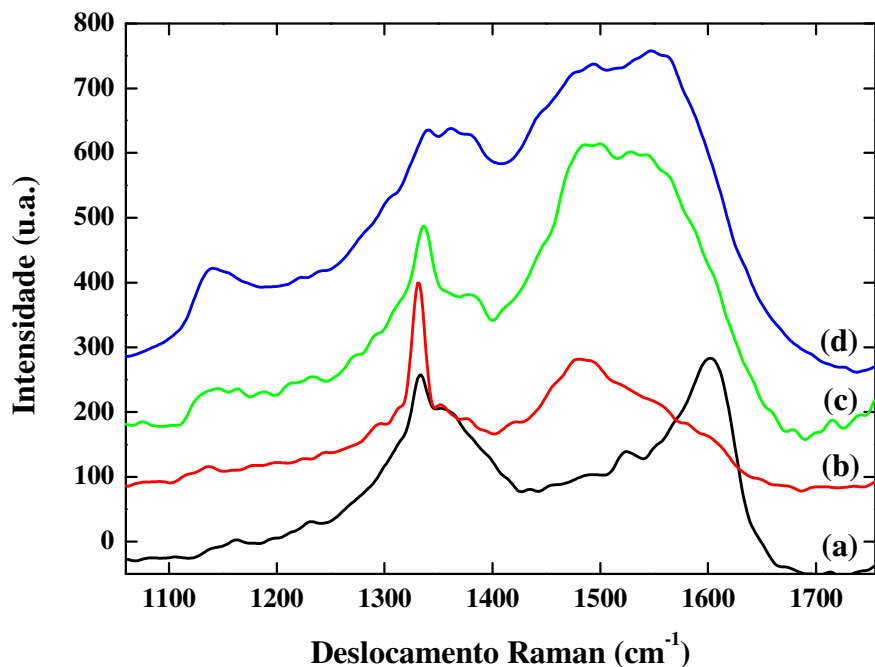


Figura 5.17 – Espectros Raman do compósito Diamante/Ti para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.

A estrutura cristalina do revestimento de diamante e da interface formada entre o filme e o substrato também foi obtida por difração de raios X de alta resolução em ângulo rasante (GIXRD). A análise por GIXRD propiciou a investigação não-destrutiva, em diferentes ângulos, dos depósitos e/ou das camadas mais internas obtidas para diferentes temperaturas. Para investigar a complexa estrutura destes compósitos, e conseqüentemente a seqüência do crescimento, foram coletados padrões de raios X totais, com os ângulos  $2\theta$ , de  $30^\circ$  até  $100^\circ$ . Uma maior atenção foi dada aos difratogramas de GIXRD obtidos na faixa de  $30^\circ$  a  $50^\circ$ , os quais permitiram avaliar as fases  $\text{TiH}_2$  (111), TiC (111) e TiC (200) e diamante (111). Estas fases estão indicadas nas Figuras 5.18 e 5.19. Os demais picos presentes nestas figuras referem-se à fase titânio. Os diagramas de GIXRD foram analisados com a base de dados JCPDS-PDF 03-0858, JCPDS-PDF 32-1383 e JCPDS-PDF 73-0472 (JOINT, 2002).

Estes difratogramas obtidos a diferentes temperaturas confirmam a ocorrência do diamante a 44 ° e 75 ° correspondendo às difrações de diamante para os planos C (111) e C (220), respectivamente.

Os difratogramas GIXRD (Figuras 5.18 e 5.19) confirmam que as fases presentes nos filmes apresentam uma forte dependência com a temperatura. Na medida em que os finos filmes de diamante passam pela transição de uma morfologia microcristalina (500 °C – 600 °C) para uma morfologia nanocristalina (700 °C – 800 °C), os difratogramas indicam que a temperatura do substrato altera a composição de uma série de fases, que contribuem para a mudança na morfologia do diamante. O uso combinado das técnicas GIXRD, espectroscopia Raman e MEV permitiu entender a estrutura das fases intermediárias e sua contribuição para a morfologia do diamante.

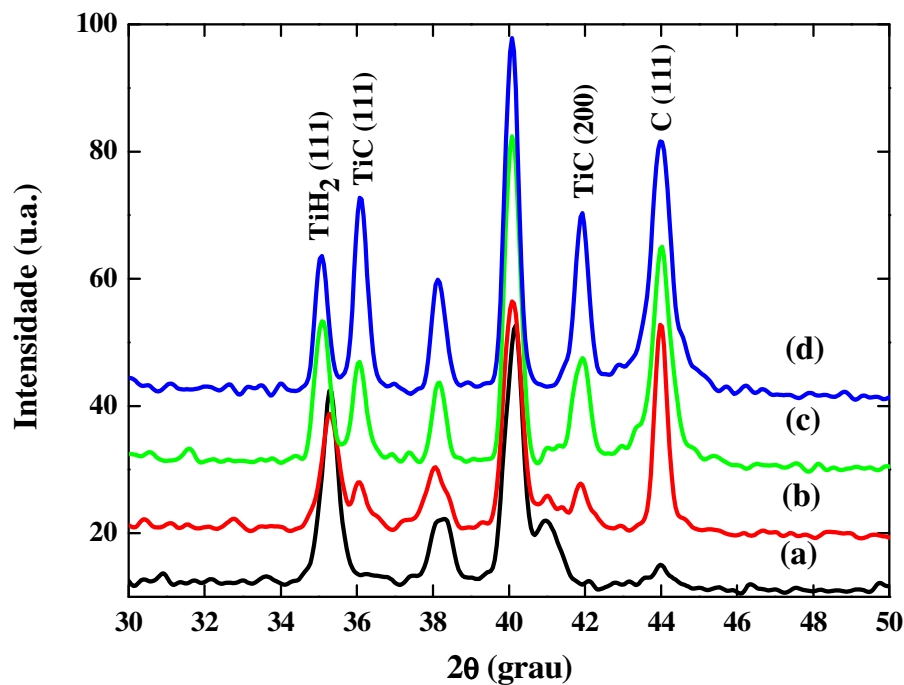


Figura 5.18 – Difratogramas de raios X coletados no ângulo de 3° para diferentes temperaturas: (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.



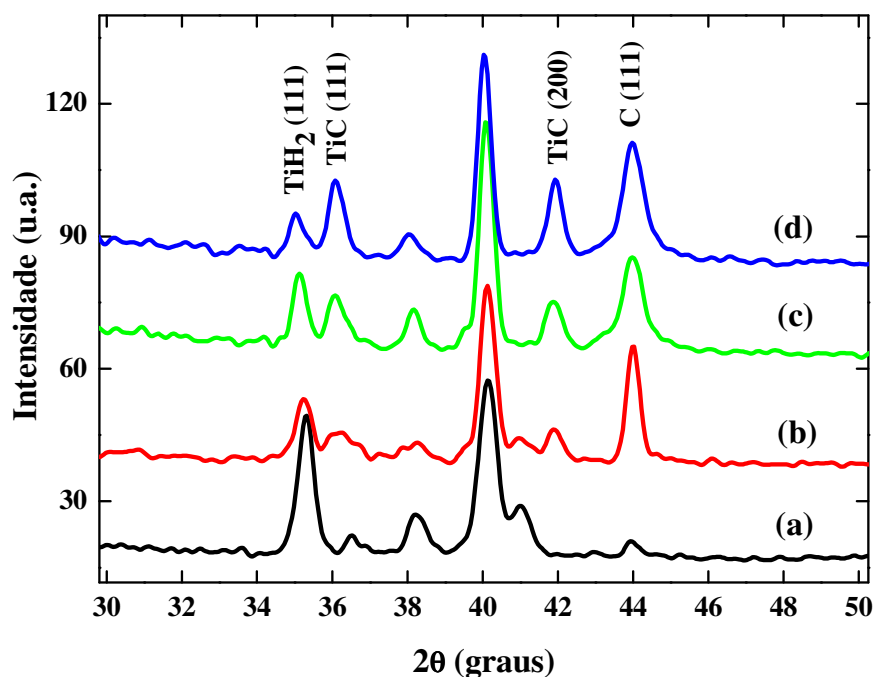


Figura 5.19 – Difratogramas de Raios X coletados no ângulo de 15° para diferentes temperaturas. (a) 500 °C; (b) 600 °C; (c) 700 °C; e (d) 800 °C.

Os padrões de raios X relativos à estrutura das fases presentes na intercamada mostram que há uma progressiva inversão nas intensidades das fases TiH<sub>2</sub> (111) em relação às fases TiC (111) e TiC (200) com o aumento da temperatura do substrato. Para confirmar este resultado foram traçados gráficos, em que as áreas integradas destas fases (nos ângulos de incidência de 3° e 15°), bem como a do diamante (111) foram plotadas em função da temperatura. Estes resultados estão apresentados nas Figuras 5.20 e 5.22. É possível observar nestas figuras que a fase TiH<sub>2</sub> é dominante na temperatura de 500 °C e que, à medida em que a temperatura de deposição é elevada, esta fase tem sua intensidade drasticamente diminuída ao tempo em que as intensidades dos picos relativos às fases TiC crescem com a temperatura, até que na temperatura de 800 °C. Estas últimas têm suas intensidades maiores que a intensidade da fase TiH<sub>2</sub>. É interessante observar que, na temperatura de 700 °C, na qual a transição de diamante MCD para NCD já ocorreu, as quantidades das fases TiH<sub>2</sub> e TiC são muito próximas. Entretanto, como se tem a presença

na intercamada de duas fases TiC, pode-se dizer que nesta temperatura a fase TiC é predominante. Desta forma, pode-se afirmar que a microestrutura tipo couve-flor observada a partir desta temperatura, cresce sobre a camada predominantemente composta de TiC. A formação da fase TiC foi detectada para todas as temperaturas estudadas (Figuras 5.18 e 5.19) tornando-se o pico TiC mais forte com o aumento da temperatura (Figuras 5.20 e 5.22). Durante o processo CVD, os átomos de carbono irão reagir com a superfície do Ti para formar grãos de carvão de titânio. Entretanto, à medida que a camada de carvão atinge uma espessura crítica, a continuação do crescimento da fase de carvão de titânio é limitada pela capacidade do titânio de se auto-difundir do substrato através da camada (SARIAN, 1969). Isto explica a pequena variação nas intensidades das fases TiC a partir da temperatura de 600 °C, observadas principalmente na Figura 5.22, onde o maior ângulo de incidência permite a análise de um volume maior da interface.

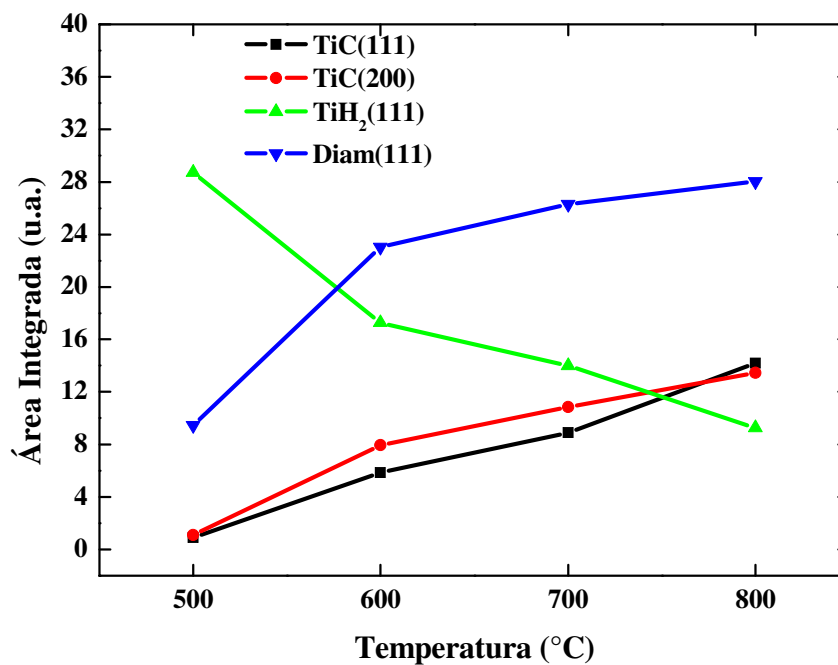


Figura 5.20 – Área integrada em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH<sub>2</sub> (111) e diamante (111). Difrátogramas obtidos em ângulo de incidência de 3°.

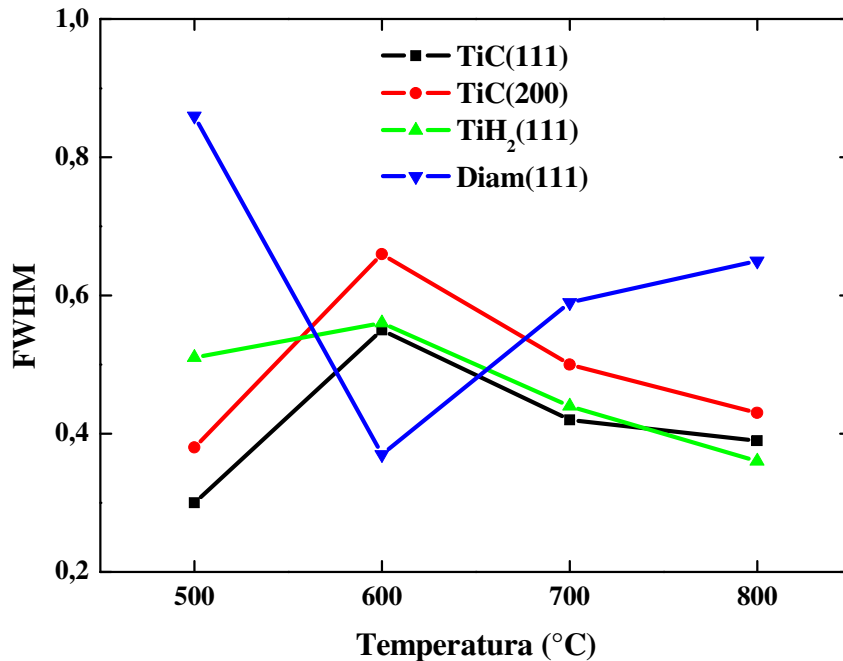


Figura 5.21 – FWHM em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH<sub>2</sub> (111) e diamante (111). Difratogramas obtidos em ângulo de incidência de 3°.

O filme formado a 500 °C cresceu sobre a mistura TiC/TiH<sub>2</sub>, caracterizada pela predominância de grãos de hidreto orientados preferencialmente ao longo da direção <111>. A cristalinidade do diamante neste filme pode ser analisada pelas Figuras 5. 21 e 5.23, em que são apresentados os valores das larguras à meia altura - FWHM, das fases analisadas neste item, retirados dos difratogramas obtidos a 3° e 15°, respectivamente. Pode-se verificar, pela análise da Figura 5.21, que nesta temperatura a cristalinidade do filme de diamante é muito baixa. Isto é melhor visualizado pela observação do difratograma obtido a 3°. Neste caso, o baixo ângulo de incidência está privilegiando a análise do filme de diamante. A razão para a baixa cristalinidade do diamante está provavelmente no fato de que a nucleação da fase diamante ocorre em um processo competitivo com a formação de carbeto. Nesta temperatura a camada de TiC ainda não alcançou a espessura crítica. Como consequência, o carbono da fase gasosa pode tanto ser acumulado na superfície do substrato para nuclear sítios, os quais serão precursores na formação do diamante, como também ser difundido na matriz de titânio.

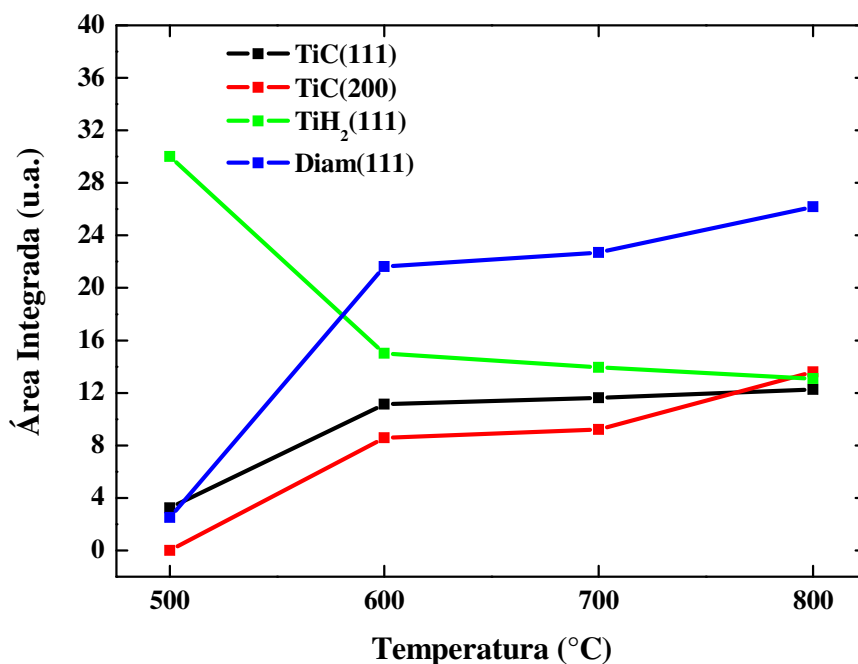


Figura 5.22 – Área integrada em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH<sub>2</sub> (111) e Diamante (111). Difratoogramas obtidos em ângulo de incidência de 15°.

A difusão de hidrogênio ao longo do volume do substrato e o crescimento da fase hidreto compete com a formação da fase carbeto principalmente nos buracos do substrato onde a concentração reduzida de hidrogênio atômico permite a formação de espessos alomerados de carbono (TERRANOVA, 1996). Com o aumento da temperatura do substrato uma alta taxa de nucleação secundária leva ao desenvolvimento das estruturas predominantemente tipo couve-flor. O mecanismo de crescimento muda então de MCD para NCD. A zona crítica é a faixa de temperaturas 600 °C - 700 °C porque o hidreto tende a desaparecer e o carbeto a aumentar. Assim, a faixa de temperaturas entre 600 °C - 700 °C parece ser uma região de transição, onde acontecem estas mudanças morfológicas. Este comportamento é apresentado nas Figuras 5.17c e 5.17d. Neste estágio, confirma-se que a temperatura influencia a composição da interface. A camada interfacial sofre uma gradual transição de uma mistura de fases titânio-hidreto/-carbeto na faixa de temperaturas de 500 °C a 600 °C para titânio-hidreto; TiC (111) e TiC (200), na faixa de temperaturas de 700-800 °C. A

presença do TiC (111) e TiC (200) na faixa de temperaturas de 700 °C a 800 °C pode ter uma forte influência na alta taxa de nucleação.

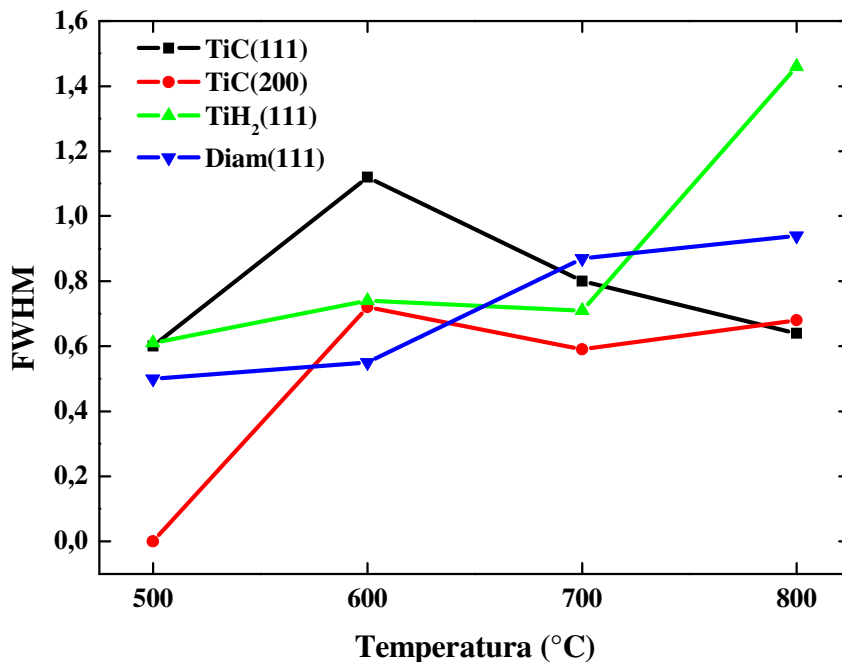


Figura 5.23 – FWHM em função da temperatura da superfície do substrato para TiC (111), TiC (200), TiH<sub>2</sub> (111) e Diamante (111). Difratomogramas obtidos em ângulo de incidência de 15°.

Com o aumento da temperatura do substrato, a energia térmica da taxa de difusão do carbono pode aumentar. Devido à alta afinidade do Ti pelo carbono, a elevada concentração do carbono favorece a formação de TiC como o TiC (200) (ausente a 500 °C nas condições experimentais deste trabalho). É importante lembrar que a taxa de nucleação é um balanço entre a taxa de deposição de carbono por dissociação dos hidrocarbonetos, a taxa de difusão de carbono e hidrogênio sobre a superfície do substrato e a taxa de remoção de carbono pelo ataque do hidrogênio. Todos estes resultados atestam que, para altas temperaturas do substrato e sob o efeito do hidrogênio atômico, a taxa de nucleação do diamante aumenta, o que pode explicar a morfologia tipo couve-flor observada nas Figuras 5.17c e 5.17d, bem como a queda para os valores de IP (Figura 5.24). As investigações dos valores da largura a

meia-altura (FWHM), obtidos para as fases  $\text{TiH}_2$  (111),  $\text{TiC}$  (111),  $\text{TiC}$  (200) e diamante (111) (Figuras 5.21 e 5.23), indicam uma redução no tamanho do grão do carvão de titânio, na faixa de temperaturas de 500 °C a 600 °C e um aumento na faixa de temperaturas de 600 °C a 700 °C. É importante notar que não há uma variação muito grande observada na faixa de temperaturas de 700 °C a 800 °C, provavelmente devido a algum efeito de saturação do processo de crescimento do  $\text{TiC}$ .

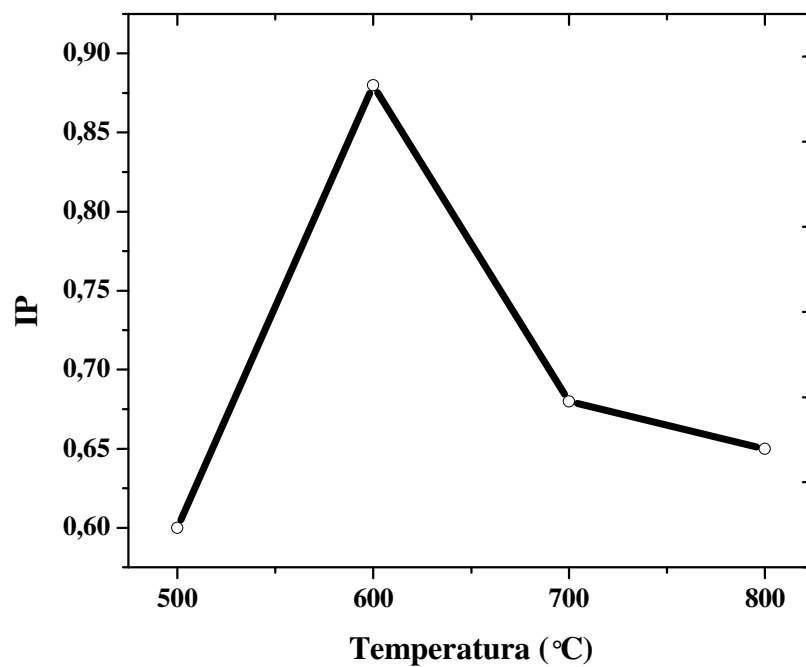


Figura 5.24 – Dependência do índice de pureza (IP) do filme de diamante-CVD com a temperatura de crescimento.

## 6 CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINO SOBRE TITÂNIO PURO CONTENDO POROSIDADE INTERNA

O processo de crescimento de diamante CVD convencional permite obter o diamante sintético num reator contendo uma fonte de carbono diluída em uma alta concentração do gás hidrogênio. Esta mistura gasosa gera radicais de carbono em um grande fluxo de hidrogênio atômico, ao qual é atribuída central importância no processo de crescimento de diamante CVD (PAN, 1995; HARRIS, 1988). De acordo com Gruen *et al.* (1999 e 1994) e Zhou *et al.* (1998), a troca do gás hidrogênio por argônio (Ar) favorece a formação de  $C_2$ , o qual é apontado como o precursor no processo de crescimento do nanodiamante, principalmente quando é usada a técnica MPCVD. May *et al.* (2006a, b e c) estudaram a deposição de filmes de diamante ultranano e nanocristalino usando um sistema HFCVD. Estes trabalhos levantam um novo ponto de vista baseado na distribuição de temperatura dentro do reator, que afeta diretamente o nível de ativação da mistura gasosa. De acordo com os autores, o mecanismo de crescimento é dominado por um delicado balanço entre as concentrações dos radicais  $CH_3$  e o  $C_2$  (e/ou  $C_2H$ ) próximo da superfície do substrato durante o crescimento. Segundo os autores, este balanço determina a morfologia do crescimento e as propriedades dos filmes.

Os estudos descritos apontam para a importância de se obter mais informações sobre o papel do argônio na mistura gasosa durante o crescimento de diamante nanocristalino, bem como sobre o efeito que este causa na morfologia e propriedade dos filmes. Além disto, muito poucos trabalhos exploram o crescimento de diamante nanocristalino sobre substratos de titânio (ASKARI, 2007; HIAN, 2003; FU, 2003 e 2000) e não há trabalhos que explorem o crescimento destes filmes em substratos de titânio com porosidade tridimensional.

Neste capítulo de tese são apresentados os aspectos referentes ao crescimento de filmes de diamante em substratos de titânio com porosidade tridimensional usando um reator HFCVD. A atmosfera gasosa será modificada pela introdução de Ar em fluxo balanceado de hidrogênio, com a fixação da concentração de metano. Através da adição contínua, e portanto, da variação da concentração do gás Ar na atmosfera reacional, é possível estudar a evolução de filmes MCD para filmes NCD. Para concentrações muito baixas de Ar (altas concentrações de hidrogênio) a atmosfera gasosa aproxima-se das condições de crescimento de diamante microcristalino. Na medida em que a concentração de Ar for aumentada na mistura gasosa, a atmosfera gasosa torna-se rarefeita do gás hidrogênio e, nestas condições, prevalece o crescimento de diamante nanocristalino. Os filmes foram obtidos a uma temperatura de 600 °C, variando a concentração de Ar (de 0 % vol. até 90 % vol.) e fixando a concentração de metano (1,5 % vol.) em um fluxo balanceado de hidrogênio. A pressão dentro do reator foi mantida em 50 Torr para um tempo de deposição de 6 horas. A distância da superfície do substrato para o filamento foi mantida entre 6 e 7 mm.

A interface filme/substrato foi analisada a partir de seção de corte feita na amostra diamante/Ti. Para melhor visualizar a camada de filme e sua espessura, mesmo dentro da porosidade do substrato após o processo de corte, a amostra foi incrustada numa matriz de baquelite para facilitar o processo de polimento. A Figura 6.1 apresenta a imagem do compósito NCD/Ti crescido com 70 % vol. de Ar com suas três diferentes regiões seccionais: região A, B e C correspondendo à matriz de baquelite, o filme de diamante e o substrato de titânio, respectivamente. Um contínuo e fino filme de nanodiamante, seguindo a secção transversa interna da porosidade do Ti, é apresentado com uma espessura de cerca de 2 µm. É importante destacar a boa aderência do filme, mesmo após o processo de corte e polimento.



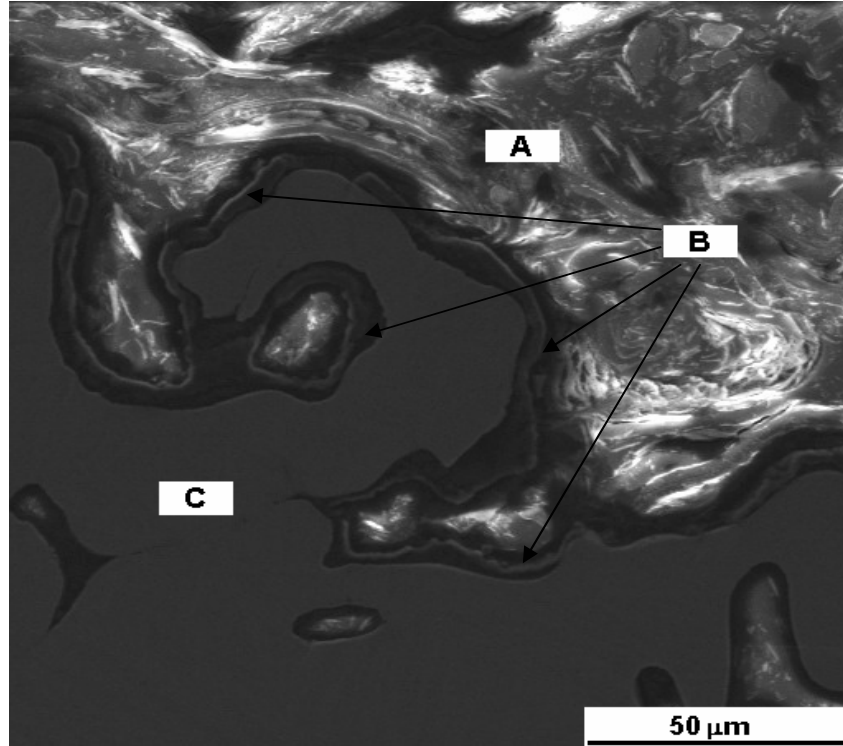


Figura 6.1 – Imagem obtida por MEV da seção de corte do compósito diamante/Ti crescido com 70 % vol. de Ar. São apresentadas as regiões A, B e C relativas à matriz de baquelite, o filme de diamante e o substrato de titânio, respectivamente.

Para confirmar a presença do filme de diamante nas amostras crescidas com a variação de Ar na mistura, foram registrados os seus espectros EDS. A Figura 6.2 apresenta um destes espectros. Nesta figura, o EDS analisado corresponde à amostra obtida com 70 % vol. de Ar na mistura gasosa. O experimento de EDS permite fazer-se uma análise semi-qualitativa e quantitativa dos elementos presentes na superfície do material. Uma vantagem desta técnica é a possibilidade de se analisar a amostra localmente. O resultado apresentado na Figura 6.2 foi obtido pela localização do feixe de elétrons, durante a análise, no centro do filme representado na Figura 6.1 com a letra B. O espectro EDS é formado predominantemente pela linha K correspondente ao elemento carbono, numa percentagem de 99,84 % at. Este resultado confirma a presença do filme de diamante neste material.

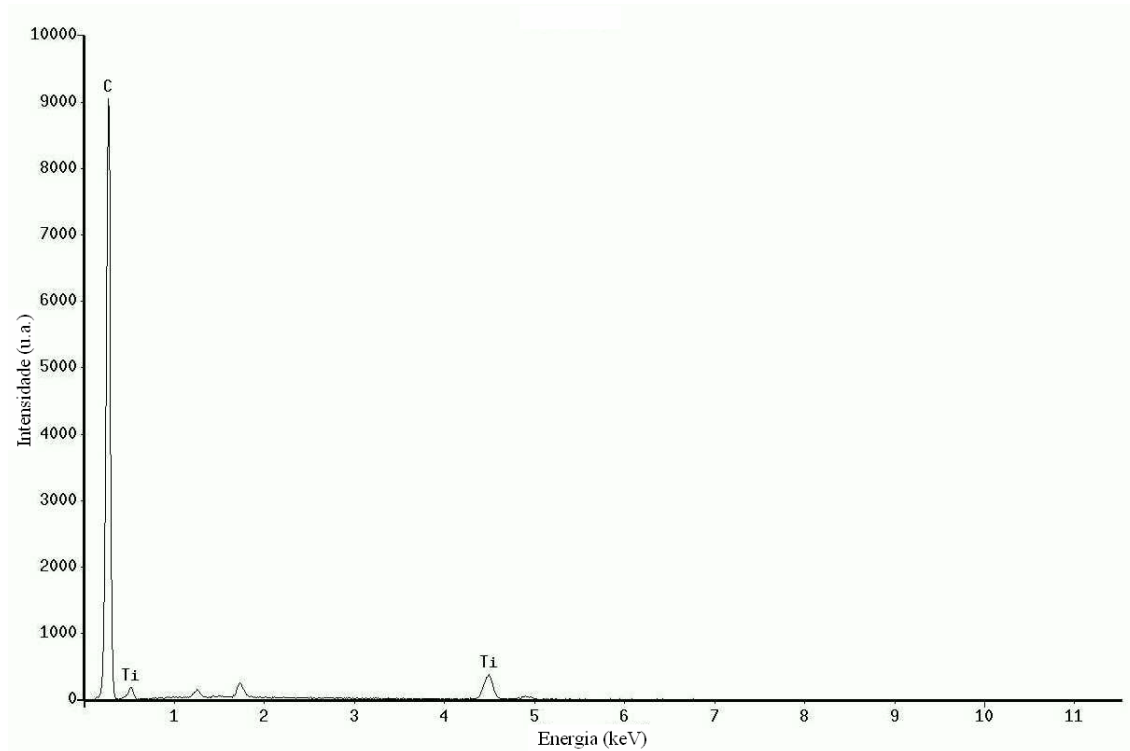


Figura 6.2 – Espectro EDS da secção de corte (localizado no filme de nanodiamante) do compósito diamante/Ti crescido com 70 % vol. de Ar.

Para se obter este compósito tridimensional, devem ser consideradas diferentes contribuições para o crescimento do filme, por exemplo, a disponibilidade de hidrogênio atômico em diferentes planos da amostra, o alto gradiente térmico que influencia as reações de crescimento na superfície e a variação das tensões térmicas e/ou intrínsecas locais. Além disto, o controle da porosidade do substrato também apresenta um importante papel, uma vez que propicia o controle dos tamanhos dos buracos de forma a evitar o efeito conhecido na literatura como “botton neck” (GLASER, 2006), responsável pelo fechamento dos poros.

Para o conjunto de amostras estudadas com adição contínua de Ar na mistura de crescimento, as micrografias obtidas por MEV evidenciam que há uma mudança significativa no tamanho do grão de diamante e nas morfologias da superfície dos filmes

com a contínua adição de Ar na mistura gasosa. As imagens ilustram que, à medida que a concentração de Ar aumenta, a microestrutura continuamente muda de grãos bem definidos com facetas finas (0% de Ar, Figura 6.3 a) para uma estrutura tipo bola mais suavizada compostas de aglomerados formados por pequenos grãos (40% de Ar a 90% Ar, Figuras 6.23 a 6.3f), freqüentemente denominada como estrutura tipo couve-flor, também típica de filmes NCD. Na imagem 6.3a, a estrutura dominante é aquela de diamante tipicamente microcristalino em substrato de titânio, com tamanho médio de grão menor do que 1  $\mu\text{m}$ , característica de uma alta taxa de nucleação do filme, considerando o tempo de 6 h de deposição, mesmo com a ausência de Ar como precursor da mistura gasosa.

Os filmes obtidos com adição de Ar de 40 % vol. (Figura 6.3b) apresentaram menores grãos, ainda na estrutura tipo couve-flor, formando grandes aglomerados, que podem ser definidos como uma fina textura com cristalitos submicrométricos, sugerindo nucleação secundária ou um processo de renucleação, já evoluindo para uma morfologia NCD. A densidade de grãos pequenos aumenta significativamente A partir de 60 % vol. de Ar (Figuras 6.3c a 6.3f), os grãos tendem a formar aglomerados que se tornam mais pronunciados para os filmes com 90 % vol. Ar (Figura 6.3f). O tamanho destes aglomerados está entre 1 e 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro com grãos contendo uma textura indefinida neste aumento da imagem. Filmes NCD com aglomerados crescidos sobre silício foram também obtidos por Yang *et al.* (2001) Eles observaram a formação de diamante no formato de tipo bolas ou couve-flor, para concentrações de Ar maiores que 30 % vol. Os autores atribuem a estrutura tipo bolas de diamante puro com microestrutura fortemente geminada, que crescem durante a transição da deposição de diamante facetado para grafite. Esta morfologia é claramente observada nas imagens mostradas nas Figuras (6.3b a 6.3f).

As mudanças na morfologia destes compósitos observadas por MEV são também refletidas em seus espectros Raman. A Figura 6.4 apresenta os espectros de quatro destas amostras, os quais foram deconvoluídos com seis curvas lorentzianas para melhor visualizar as diferentes contribuições que devem ser consideradas. Esta deconvolução mostrou o pico

Raman característico do diamante (carbono ligado por  $sp^3$ ) em  $1332\text{ cm}^{-1}$  (KNIGHT, 1989), um pico em  $1350\text{ cm}^{-1}$  (pico D) e um pico G centrado a  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspondente à grafite (CHU, 2006; FERRARI e ROBERTSON, 2000). Como já mencionado no capítulo 5, os picos em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos à presença de *trans*-poliacetileno, no contorno do grão, que é característico de filmes de diamante nanocristalinos (WOEHRL, 2007; CICALA, 2005; FERRARI e ROBERTSON 2000). Recentemente, o pico em cerca de  $1200\text{ cm}^{-1}$  foi observado em estruturas tipo “diamondoids” e foi atribuído a um modo “twist” duplamente degenerado relacionado às ligações  $\text{CH}_2$  (FILIK, 2006). Nistor *et al.* (1997) atribui esta banda ao estiramento da ligação CN, observada em filmes de diamante nanocristalino. Embora ainda questionável na literatura, esta banda pode aparecer em filmes NCD, e foi utilizada neste item, para um melhor ajuste dos espectros.

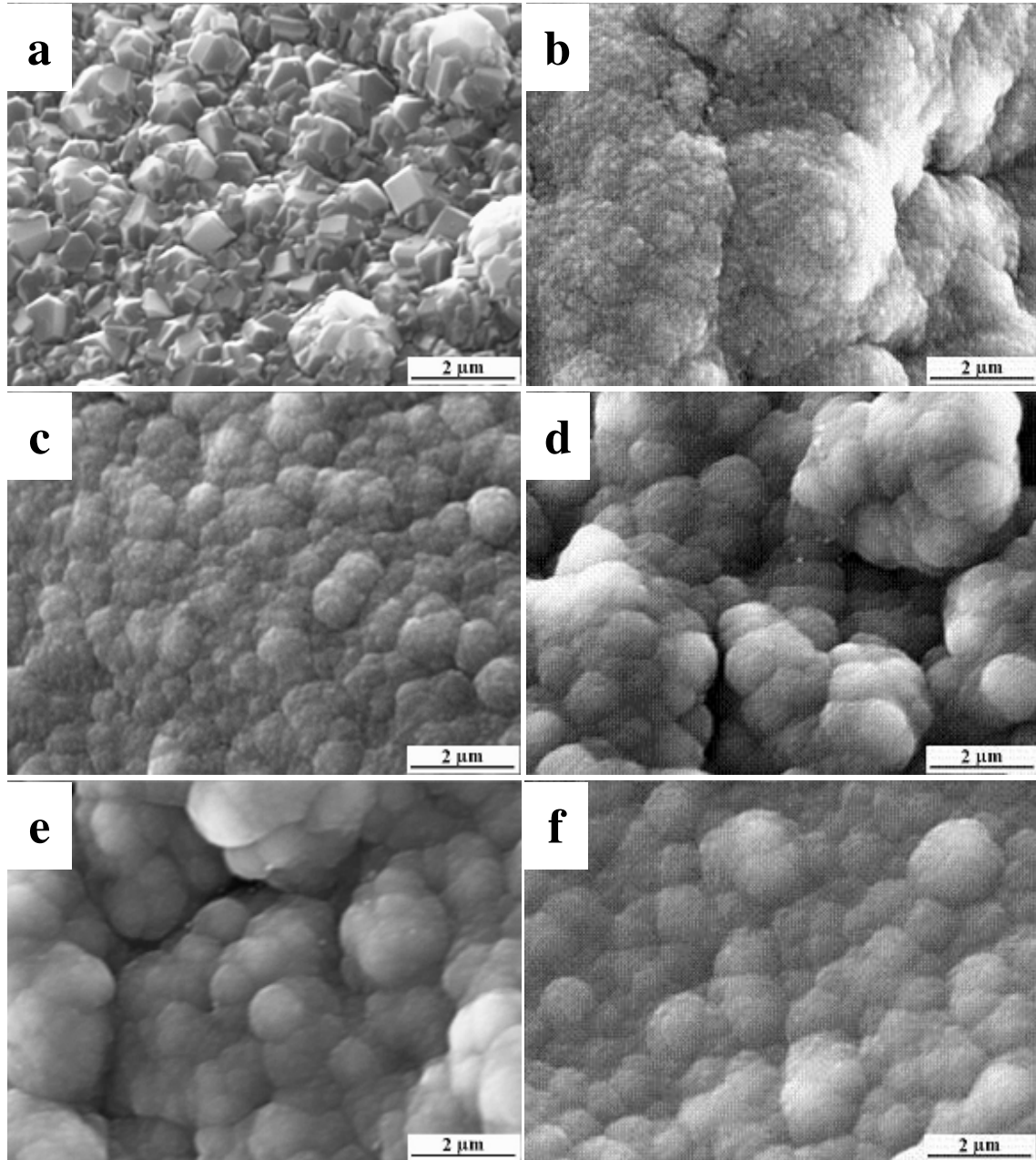


Figura 6.3 – Imagem obtida por MEV do topo da superfície do compósito diamante/Ti obtido com: (a) 0 % vol.; (b) 40 % vol.; (c) 60 % vol.; (d) 70 % vol.; (e) 80 % vol.; (f) 90 % vol. da concentração de Ar na mistura precursora, respectivamente.

Particularmente, o espectro apresentado na Figura 6.4a é referente ao filme de diamante obtido sem a adição de Ar na mistura gasosa, i.e., usando uma composição-padrão para a deposição de MCD. Apesar desta condição, é também observada a presença do pico de *trans*-poliacetileno associado com NCD. Esta formação de NCD pode ser atribuída à pobre concentração de hidrogênio atômico nos planos mais internos ou buracos do substrato, levando a uma redução na taxa de crescimento do grão de diamante. Então, a contribuição das camadas de diamante nestes planos mais internos, com grãos menores do que aqueles do topo da superfície do substrato, torna-se representativa no espectro 6.4<sup>a</sup>, gerando a contribuição NCD observada. Os espectros apresentados nas Figuras. 6.4 b, 6.4c e 6.4d são relacionados aos filmes de diamante crescidos com concentrações de Ar de 40, 70 e 90 % vol., respectivamente. Estes espectros são consistentes com aqueles esperados para diamante nanocristalino (RABEAU, 2004). À medida que a morfologia dos filmes finos de diamante sofre uma transição de microcristalina para nanocristalina, um espalhamento originado das ligações  $sp^2$  nos contornos de grão torna-se dominante nos espectros Raman (BIRREL, 2005). O aumento na concentração de  $sp^2$  afeta o formato do pico de diamante o qual é geralmente obscurecido por uma sobreposição da banda D, que é, no espectro Raman, mais sensivelmente observada do que o diamante.

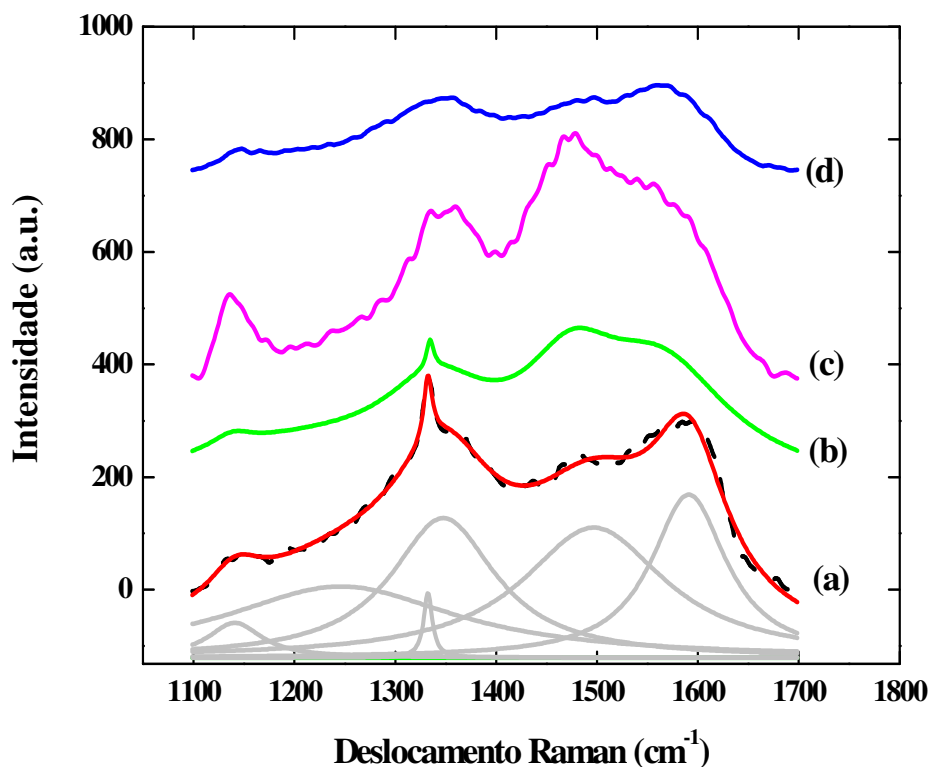


Figura 6.4 – Espectro Raman de filmes de MCD e NCD filmes crescidos com: (a) 0 % vol.; (b) 40 % vol.; (c) 70 % vol.; e (d) 90 % vol. da concentração de Ar na mistura precursora, respectivamente.

Os padrões DRX, obtidos em alta resolução, da superfície dos filmes de diamante estão mostrados na Figura 6.5 para filmes crescidos com 0% de Ar (Figura 6.5a), 40% de Ar (Figura 6.5b), 70% de Ar (Figura 6.5c) e 90% de Ar (Figura 6.5d). Os espectros DRX dos filmes MCD/NCD apresentam os picos em 44° e 75,5° correspondentes às difrações dos planos (111) e (220) do diamante evidenciando a presença do diamante (SILVA, 2005; CAPPuccio, 1996). O padrão de difração relacionado ao filme MCD (0 % de Ar), apresentou um pequeno ombro próximo ao pico (101) do Ti, que pode ser atribuído à formação de pequena quantidade de hidreto de titânio. Esta presença não foi detectada para os filmes crescidos com adição de Ar, provavelmente devido à redução do teor de hidrogênio na mistura gasosa. Somando-se a isto, a formação de TiC é também clara nestes espectros pela presença dos picos (111), (200), (220) e (311).

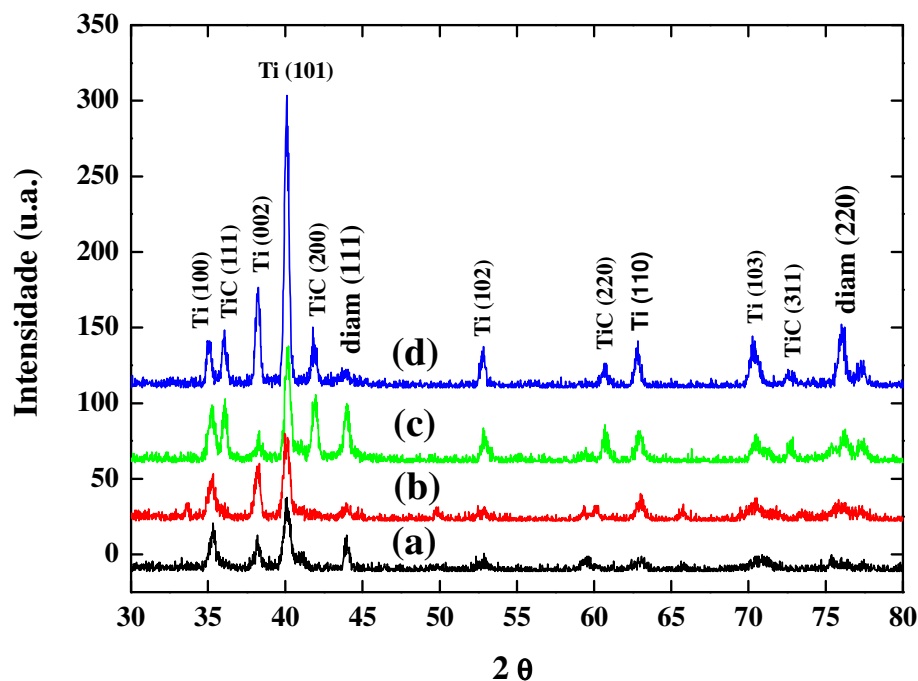


Figura 6.5 – Difratogramas de raios X dos filmes MCD e NCD crescidos com diferentes concentrações de argônio: a) 0% Ar; b) 40% Ar; c) 70% Ar; e d) 90% Ar.

Com a introdução do Ar na atmosfera reagente, as microestruturas dos filmes sofreram drásticas mudanças. A alta taxa de nucleação secundária culminou com o desenvolvimento de estrutura predominante tipo couve-flor. Em relação às reflexões (111) e (220) do diamante, é importante notar que há uma inversão nas intensidades destes picos de difração causada pelo mecanismo de crescimento mudando de MCD para NCD (de 0% de Ar a 90 % de Ar). Silva *et al.* (2005) racionalizaram a orientação preferencial <110> na formação dos filmes DNC em termos da mais rápida direção de crescimento de um único cristal e a formação de micro-geminamento nos planos (111). De acordo com eles, o crescimento dos planos (111) é acelerado pela formação de micro-geminação, promovendo sítios de nucleação nas reentrâncias de seus cantos. Como consequência, ocorre uma competição entre o crescimento dos planos (111) e dos planos (110). Eles mostraram que esta competição favorece o surgimento da textura <110> e propuseram um modelo de crescimento cujo principal conceito é o desenvolvimento de partículas tipo bolas formadas pelo crescimento nanométrico de setores alongados ao longo do eixo <110>.



Com a finalidade de determinar a dependência estrutural entre o substrato de titânio, a camada de carbetto de titânio interfacial e o revestimento de diamante, a Figura 6.6 apresenta os valores da intensidade e da largura à meia-altura (FWHM) obtidos para as reflexões TiC (111) e (220). Pode ser observado que o aumento na concentração de argônio leva a um aumento na formação da fase TiC (Figura 6.6a). Uma vez que o aumento na concentração de Ar resulta na redução da concentração de hidrogênio atômico, isto provocou um relativo aumento na concentração das espécies de carbono disponíveis para reagir com a matriz de titânio, naturalmente aumentando aquelas orientações relativas ao TiC. A cristalinidade das fases TiC (111) e (220) foram analisadas pelo comportamento de suas FWHM (Figura 6.6b). Verifica-se que a cristalinidade da fase TiC (220) é mantida constante enquanto há uma forte redução para as fases TiC (111) TiC com a adição de Ar. Este comportamento pode ser atribuído à mudança de mecanismo durante a transição de MCD para NCD a qual diminui a taxa de crescimento do filme favorecendo outras orientações resultantes do diamante além da orientação  $\langle 111 \rangle$ . Isto pode explicar o fato da intensidade da reflexão de diamante (220) ter aumentado com o aumento do Ar, enquanto a intensidade das reflexões (111) do diamante foi reduzida. Estes resultados indicam que pode haver uma ligação entre a orientação do revestimento de diamante e a orientação da camada de TiC.

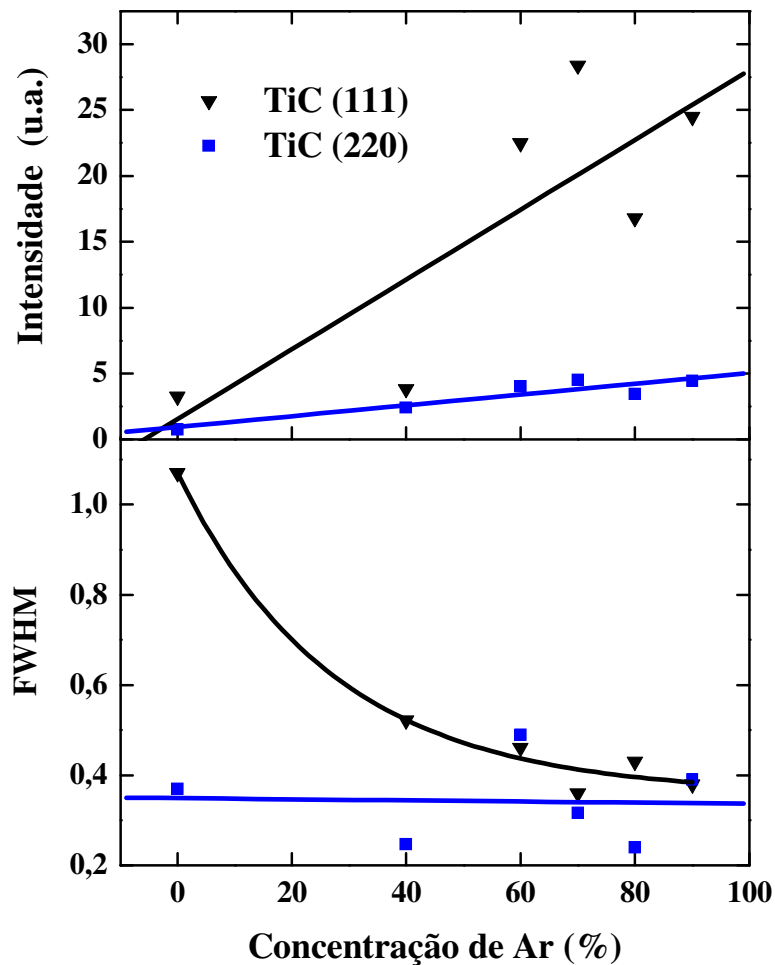


Figura 6.6 – Variação da intensidade (a) e altura à meia largura (FWHM) (b) dos picos TiC (111) e (220) como função das concentrações de Ar. As linhas são apenas referências para visualização das tendências.

Para uma análise mais quantitativa da evolução da textura nos filmes estudados o tamanho do cristal de diamante foi calculado pela fórmula de Scherrer, a partir do pico mais intenso (111) (CICALA, 2005; MA, 2006) (Figura 6.7). O tamanho do cristal ( $L_{C111}$ ) versus a concentração de Ar diminuiu de 26 to 11 nm. Pode-se verificar pelo confronto deste resultado com as imagens mostradas na Figura 6.3, que os mesmos parecem ser coerentes para todas as amostras, exceto para a amostra obtida a 0 % vol. de Ar na mistura gasosa.

Neste caso, foram obtidos grãos de diamante microcristalino cujas dimensões vão além dos 26 nm calculados pela equação de Scherrer. Esta discrepância advém do fato de que essa equação foi originalmente derivada para amostras de pós com diâmetro de partícula muito pequenos e por este motivo ela deve ser utilizada para estimar tamanho de partículas com diâmetro da ordem de Å ou nm, que apresentam um número muito pequeno de planos e como consequência, as curvas de difração são relativamente largas e facilmente mensuráveis. De forma generalizada, o comportamento ilustrado na Figura 6.6 está em boa concordância com os resultados de Lin *et al.* (2000), que encontraram a mesma tendência para concentrações de Ar maiores que 50 % vol. O tamanho do cristal, calculado a partir do alargamento dos picos de DRX, pode ser fortemente afetado pela densidade de defeitos do cristal (MA, 2006; YANG, 2001). Esta diminuição no tamanho do cristal pode ser considerada como resultado do aumento da densidade de defeitos induzida pelo aumento na concentração de Ar. Além disso, o pobre ambiente de hidrogênio alcançado para altas concentrações de Ar leva a um aumento nos mecanismos de nucleação secundária, contribuindo para a formação de grãos menores.

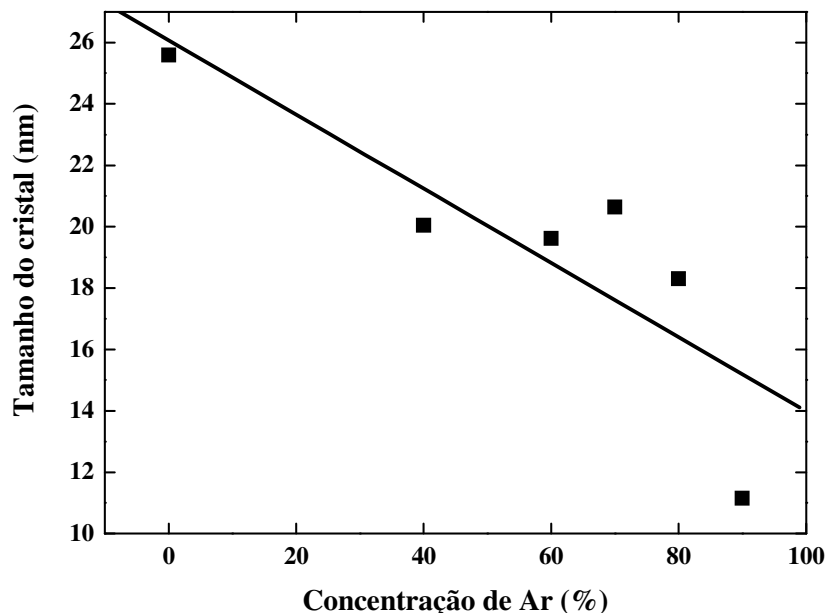


Figura 6.7 – Tamanho do cristalito de diamante como função da concentração de Ar. A linha é apenas referência para visualização das tendências.



## **7 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE ELETRODOS DE FILMES DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO E DE FILMES DE NANODIAMANTE SOBRE SUBSTRATOS POROSOS DE TITANIO**

Neste capítulo de tese são apresentadas as análises dos resultados referentes às caracterizações eletroquímicas de dois eletrodos de diamante depositados sobre substratos porosos de titânio. Um deles denominado BDD/Ti foi obtido pelo crescimento de diamante dopado com boro sobre o substrato poroso de titânio. Neste caso, as condições utilizadas para a deposição de diamante, foram: temperatura de 600 °C, distância de filamento de 7 mm, pressão total dos gases de 20 Torr, tempo de deposição de 8 horas. A composição gasosa do sistema de dopagem foi descrita na seção 3.2.4. O segundo eletrodo foi obtido pela deposição de diamante nanocristalino (sem dopagem) sobre o mesmo tipo de substrato e denominado NCD/Ti. As condições de deposição deste último compreenderam: temperatura de 600 °C, distância de filamento de 6 mm, pressão total dos gases de 50 Torr, tempo de deposição de 8 horas e concentração dos gases de 1,5 % de CH<sub>4</sub>, 8,5 % de H<sub>2</sub> e 90 % de Ar. Com a finalidade de se comparar as propriedades dos eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti com outros tipos de eletrodos foram acrescentadas, neste capítulo, as caracterizações feitas para os eletrodos de platina (Pt) e de diamante dopado com boro sobre substrato de Si (BDD/Si), feitas pelo grupo DIMARE (SILVA 2001).

A Figura 7.1 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de diamante BDD/Si, BDD/Ti, NCD/Ti e para o eletrodo de platina. Os experimentos foram realizados em solução 1,0 mol/L de KCl com uma velocidade de varredura de 50 mV/s. A observação desta figura revela que os eletrodos de diamante possuem uma faixa de potencial de trabalho para estabilidade de água maior do que a da platina, um eletrodo freqüentemente utilizado. Os valores obtidos para a janela de potencial de trabalho dos eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti são da ordem de 3,3 V. Este valor é comparável com o encontrado experimentalmente para o eletrodo BDD/Si (cerca de 3 V), bem como com os valores descritos na literatura para estes eletrodos depositados sobre substratos de silício

(MARTIN, 1996; WANG, 1999 E GRANGER, 1999). A vantagem que o eletrodo de diamante possui em ter uma maior janela de potencial de trabalho reside no fato de que esta permite a detecção de reações de oxidação-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina (~ 2,0 V), carbono vítreo (~ 2,5 V) e grafite (~ 2,0 V). Isto é, o eletrodo de diamante permite a investigação de substâncias que possuem potenciais-padrão bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

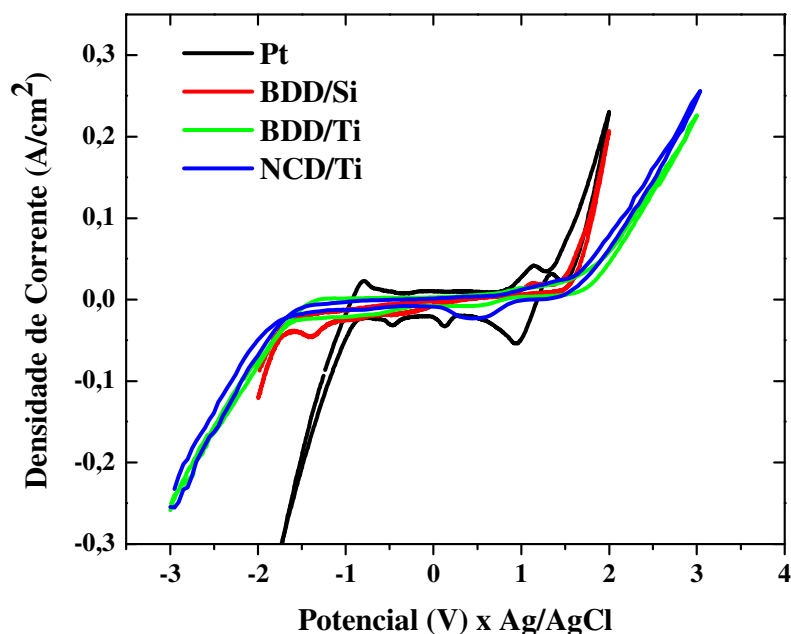


Figura 7.1 – Voltamogramas cíclicos obtidos em KCl 1 M e  $v = 50$  mV/s para a platina (Pt), diamante dopado com boro crescido sobre Si (BDD/Si), diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).

Em relação à reação de decomposição da água, verifica-se que ela ocorreu durante a aplicação do ciclo de potencial, para ambos os eletrodos BDD-Ti e NCD-Ti. A reação de geração de O<sub>2</sub> iniciou-se em aproximadamente 1,7 V, e a reação de geração de H<sub>2</sub>, em

aproximadamente -1,6 V. O alto valor do limite anódico positivo destes eletrodos faz deles bons candidatos para aplicação como materiais anódicos em eletrooxidação de orgânicos (DINIZ, 2003). Em anodos de diamante, compostos orgânicos são completamente oxidados via radicais  $\bullet\text{OH}$  eletrogerados, fazendo com que estes eletrodos sejam bons para serem utilizados no tratamento de água poluída, promovendo a combustão de poluentes orgânicos com alta eficiência de corrente (FÓTI, 1999).

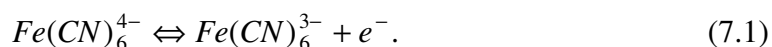
A Figura 7.1 também apresenta comparativamente, as diferenças nas correntes de fundo dos eletrodos de diamante em relação à platina. Pode-se observar que, dentro da janela de potencial de trabalho, a corrente de fundo é muito baixa e para os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti esta corrente de fundo é quase nula, o que reflete a natureza idealmente polarizada da interface sólido-elérolito. Pleskov *et al.* (2005b) estudaram a estabilidade de eletrodos de diamante depositados sobre titânio com rugosidade superficial. Após tratamento por polarização anódica, a corrente de fundo permaneceu praticamente inalterada, o que sugere que estes eletrodos apresentam uma alta estabilidade eletroquímica.

Os parâmetros janela de potencial e corrente de fundo, analisados pelo voltamograma apresentado na Figura 7.1, evidenciaram claramente que as propriedades dos eletrodos de diamante depositados sobre substratos de titânio poroso apresentam equivalência em suas propriedades eletroquímicas com as do eletrodo de diamante depositado sobre substrato de silício. Em geral, os eletrodos de diamante apresentam melhores propriedades eletroquímicas do que o eletrodo de platina.

Em adição aos estudos já descritos, foram realizados experimentos para estudar a cinética eletroquímica dos eletrodos, variando a velocidade de varredura de 5 a 100 mV/s em solução de ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ). O objetivo foi verificar a resposta dos eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti de acordo com os critérios de reversibilidade de reações de oxi-redução apresentados na secção 3.5.4 desta tese. Com a finalidade de discutir a reversibilidade dos sistemas diamante/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  foram analisados os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ), as intensidades das correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e

catódico ( $I_{pc}$ ) em função da velocidade de varredura ( $v$ ). As Figuras 7.2 e 7.3 apresentam os voltamogramas para os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti em 1mM de ferrocianeto/1 M KCl, respectivamente. A observação direta destas figuras evidencia que um aumento na velocidade de varredura de potencial acarreta um aumento das intensidades das correntes de pico catódico e anódico para ambos os eletrodos. Tal comportamento foi também observado para os eletrodos BDD/Si e carbono vítreo (SILVA, 2001).

Analisando o comportamento em ferrocianeto para os eletrodos BDD/Ti (Figura 7.2) e NCD/Ti (Figura 7.3), verifica-se que há um deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos, (0,33 V a 0,38 V, para BDD/Ti; e 0,32 V a 0,41 V, para NCD/Ti), com um aumento de corrente anódica (0,03 mA/cm<sup>2</sup> a 0,1 mA/cm<sup>2</sup>, para BDD/Ti; e 0,02 mA/cm<sup>2</sup> a 0,1 mA/cm<sup>2</sup> para NCD/Ti) e do pico catódico para o sentido de potenciais menores, (0,22 V a 0,18 V, para BDD/Ti; e 0,19 V a 0,06 V para NCD/Ti) com um aumento na corrente catódica (0,009 mA/cm<sup>2</sup> a 0,035 mA/cm<sup>2</sup>, para BDD/Ti; e 0,03 mA/cm<sup>2</sup> a 0,09 mA/cm<sup>2</sup> para NCD/Ti). Os picos anódico e catódico surgem devido a reações de transferência de carga (oxidação e redução) de 1 elétron durante a aplicação do ciclo de potencial. Esta reação está apresentado na equação 7.1:





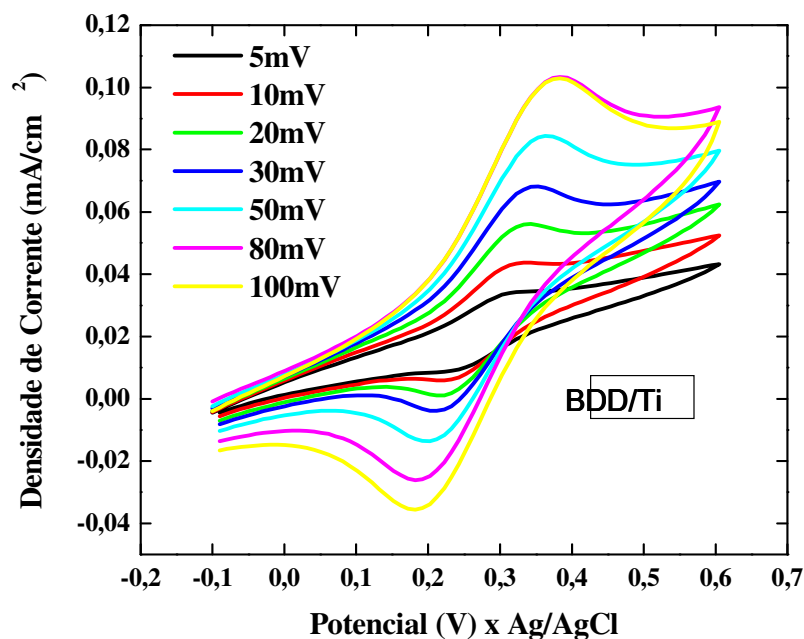


Figura 7.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl e em diferentes velocidades de varredura, para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti).

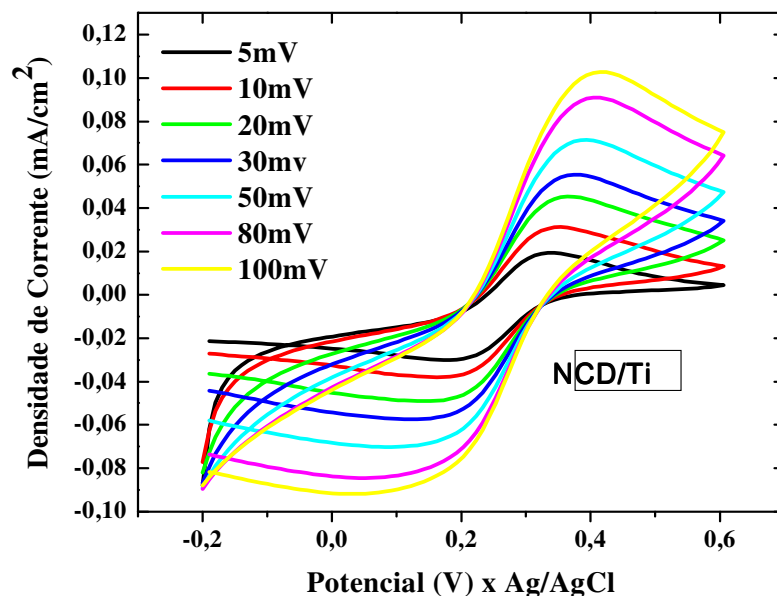


Figura 7.3 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl e em diferentes velocidades de varreduras, para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).

Utilizando os critérios de quase reversibilidade já abordados na seção 3.5.4, foram confirmadas para os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti as características de quase reversibilidade. Esta confirmação deu-se pela observação de critérios como a separação entre os picos anódicos e catódicos, que aumenta com o aumento da velocidade de varredura e é maior que  $59/n$  mV (em que  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação); ou o potencial de pico catódico,  $E_{PC}$ , que varia caminhando no sentido de valores de potenciais mais negativos como uma função do aumento da velocidade de varredura e, ainda, a corrente de pico catódica que também aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura (GREEF, 1985). Isto pode ser observado nos resultados apresentados nos gráficos das Figuras 7.4 e 7.5.

A Figura 7.4 apresenta a variação de  $\Delta E_p$  com a velocidade de varredura, ( $v$ ) para os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti em solução 1 mM de Ferrocoaneto/0,1 M KCl. A sua observação revela que  $\Delta E_p$  aumenta, para ambos os eletrodos analisados, quando a velocidade de varredura é aumentada. O eletrodo BDD/Ti formado a partir da deposição de diamante microcristalino dopado com boro sobre o substrato de titânio, apresentou menores valores de  $\Delta E_p$  quando comparado com o eletrodo NCD/Ti, formado a partir da deposição de nanodiamante (lembrando, sem dopagem). A projeção neste gráfico da linha referente ao eletrodo BDD/Ti mostra que esta caminha para um valor muito próximo de 0,06 V em baixas velocidades de varredura. Isto mostra que, nesta condição, esse eletrodo aproxima-se da reversibilidade. Os valores de  $\Delta E_p$  podem ser tomados como critério de reversibilidade, mesmo quando se desviam do valor teórico, desde que este desvio não seja muito grande (PLESKOV, 2005b). Logo, pode-se inferir da análise deste critério que ambos os eletrodos são quase reversíveis. Tomando apenas este critério como referência, pode-se afirmar que o eletrodo BDD/Ti é mais reversível, em relação ao eletrodo NCD/Ti, ou seja, o eletrodo BDD/Ti apresenta uma cinética de reações de transferência de carga em ferrocianeto mais veloz nas condições experimentais desta tese.

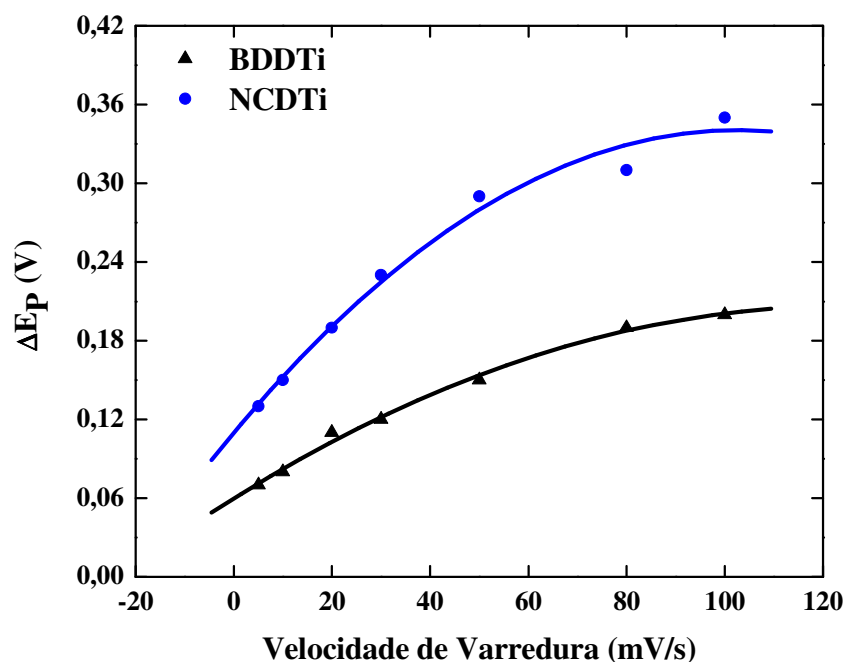


Figura 7.4 –  $\Delta E_p$  como uma função da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).

O comportamento da corrente de pico anódica ( $I_{pa}$ ) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) para os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti em solução de ferrocianeto, é mostrado na Figura 7.5. Nesta figura, pode se observar que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para ambos os eletrodos analisados. Os maiores valores de corrente de pico para o eletrodo BDD/Ti resultam do fato deste apresentar uma área eletroquímica dez vezes maior do que a área eletroquímica do eletrodo NCD/Ti. A área eletroquímica destes eletrodos foi calculada pela equação 3.7.7. O fato do gráfico ( $I_{pa} \times v^{1/2}$ ) apresentar uma reta para ambos os eletrodos analisados, confirma que a relação  $I_{pa}/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade. Este resultado sugere que estes eletrodos devem ser reversíveis apenas a baixas velocidades de varredura.

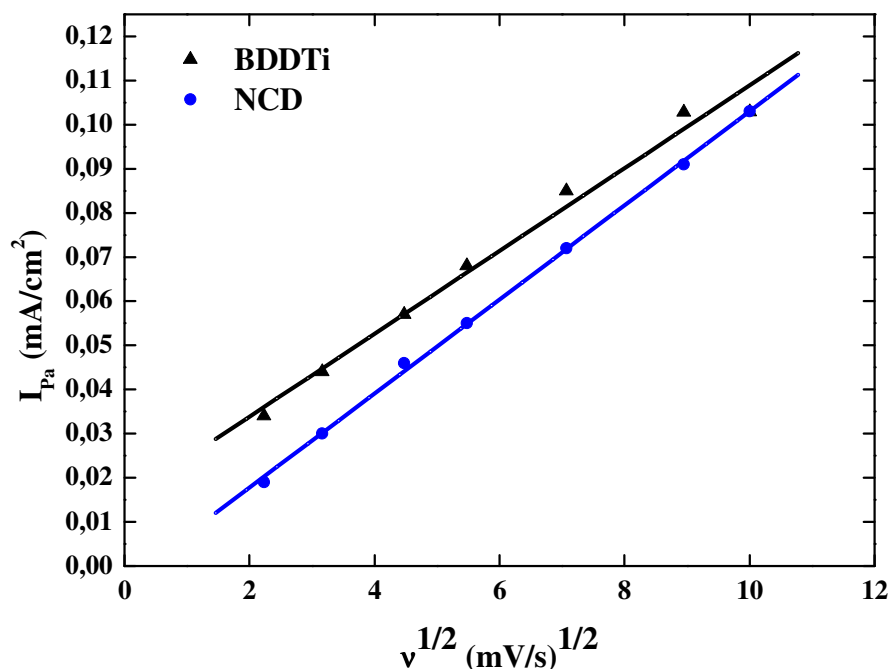


Figura 7.5 – Corrente de pico catódica como uma função da raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de  $K_4Fe(CN)_6$ / 1 M KCl para o eletrodo de diamante dopado com boro crescido sobre Ti (BDD/Ti) e para o eletrodo de diamante nanocristalino crescido sobre Ti (NCD/Ti).

Apesar deste último critério apresentado apontar para a reversibilidade dos sistemas analisados, pode-se concluir que o conjunto de características apresentadas nesta seção leva a concluir que os sistemas BDD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$  e NCD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$  são sistemas quase-reversíveis. A comparação dos dois conjuntos de sistemas leva a crer que o sistema BDD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$  aproxima-se mais da reversibilidade do que o sistema NCD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$ . A quase-reversibilidade das reações de oxi-redução investigadas com estes eletrodos de diamante pode ser resultante da baixa velocidade de transferência de elétrons sobre estes eletrodos, insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na interface eletrodo/solução.

As diferenças nas velocidades com que os sistemas BDD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$  e NCD/Ti/ $K_4Fe(CN)_6$  transferem elétrons para que as reações de oxi-redução possam

acontecer podem ser entendidas em termos das diferenças nas composições estruturais das superfícies de cada um dos eletrodos utilizados.

De acordo com Yagi *et al.* (1999), os eletrodos de diamante com terminações em oxigênio são menos reversíveis em relação ao sistema  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  do que os filmes de diamante com terminações em hidrogênio. Isto pode ser entendido quando se analisa a natureza das ligações estabelecidas em cada caso. Nos eletrodos de diamante formados por um alto teor de carbono hibridizado na forma  $\text{sp}^2$ , os grupos funcionais formados por átomos de carbono ligados a oxigênio tendem a formar ligações nas extremidades dos planos de sítios dos carbonos ligados entre si por dupla ligação, ou seja, que contêm ligações  $\text{sp}^2$ . Isto resulta numa estrutura de diamante com terminações de oxigênio. Estes oxigênios terminais, assim estabelecidos, são sítios disponíveis para o estabelecimento de novas ligações entre as espécies presentes na solução, levando ao estabelecimento de reações paralelas, ou ainda, para a captura de elétrons. A alta eletronegatividade dos oxigênios terminais pode ser a responsável por dificultar a saída dos elétrons a eles ligados, o que conseqüentemente tem direta influência na baixa velocidade de transferência destes elétrons no sistema.

Com a finalidade de analisar a composição dos filmes depositados sobre os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti, foram registrados os espectros Raman destes filmes, que estão apresentados na Figura 7.6. É importante destacar que a análise detalhada destes espectros não difere muito das análises apresentadas para os filmes de diamante crescidos sobre substratos porosos de Ti apresentados no capítulo 5 desta tese e para os filmes de nanodiamante crescidos sobre o mesmo substrato, apresentados no capítulo 6. Por este motivo, são destacados neste capítulo de tese apenas os aspectos que se mostraram importantes no que se refere à eletroquímica destes eletrodos. Destaca-se, assim, no espectro Raman do eletrodo BDD/Ti a presença de uma banda em torno de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída à relaxação da regra de seleção  $k = 0$  do espalhamento Raman devido à presença

de uma alta concentração de B na rede cristalina do diamante (SILVA, 1999; COLINEAU, 1997; ZHANG, 1999). Esta banda confirma a dopagem do filme de diamante.

Um aspecto importante a ser destacados nos espectros Raman de ambos os eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti é a presença dos picos em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ , os quais, como já comentado no capítulo 6, foram atribuídos (WOEHRL, 2007; CICALA, 2005; FERRARI, 2000) à presença de *trans*-poliacetileno, estando este associado à formação de compostos nanocristalinos.

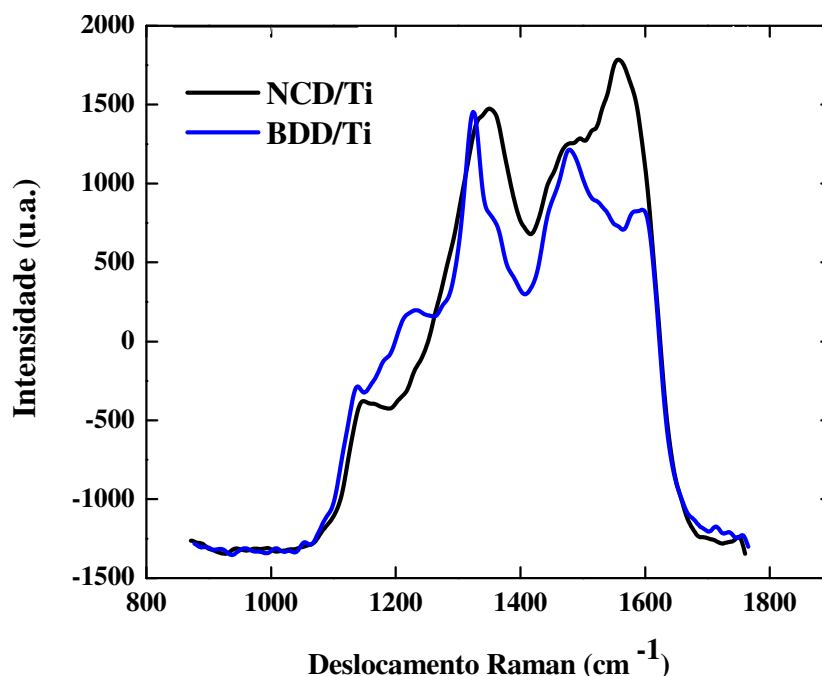


Figura 7.6 – Espectros Raman do filme de diamante dopado com boro do eletrodo (BDD/Ti) e do filme de diamante nanocristalino do eletrodo (NCD/Ti).

Ainda em relação aos espectros Raman dos eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti, destaca-se a presença do pico centrado em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser diretamente relacionado à presença de carbono  $\text{sp}^2$ , como sugerido por Ferrari (2000). Os espectros Raman, confirmam, então, a presença de carbono  $\text{sp}^2$  nos filmes de diamante dos eletrodos BDD/Ti e NCD/Ti. A comparação dos espectros mostrados na Figura 7.6 revela uma maior

contribuição de carbono  $sp^2$  no espectro Raman do eletrodo NCD/Ti do que no espectro Raman do eletrodo BDD/Ti. Esta maior concentração de sítios  $sp^2$  no eletrodo NCD/Ti é responsável pela formação de uma maior quantidade de terminações de oxigênio na superfície do eletrodo NCD/Ti. Estas terminações eletroativas influenciam no comportamento deste eletrodo, uma vez que são responsáveis por processos redox na superfície do mesmo. As reações que ocorrem paralelamente ao processo de oxidação-redução das espécies  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ , bem como a redução da velocidade de transferência de elétrons, são responsáveis pela menor reversibilidade do eletrodo NCD/Ti.

Um outro aspecto que pode ser levantado em relação à reversibilidade dos eletrodos aqui analisados é a sua relação com a rugosidade da superfície destes eletrodos. Em um trabalho recentemente, Pleskov (2005)b *et al.* descrevem o comportamento eletroquímico de diferentes eletrodos de diamante dopado com boro, depositados sobre titânio cuja superfície foi submetida a diferentes tratamentos (mecânicos, térmicos e químicos) com o objetivo de obter diferentes níveis de rugosidade superficial. Uma das conclusões a que chegaram os autores é que a reversibilidade dos eletrodos é maior para aqueles eletrodos com maior rugosidade superficial.

As considerações relativas à morfologia e rugosidade dos filmes de diamante depositados sobre os substratos de titânio poroso já foram apresentadas nos capítulos 5 e 6. De um modo geral, os filmes de diamante nanocristalinos apresentam uma superfície caracterizada pela drástica redução no tamanho dos grãos. Esta grande redução no tamanho dos grãos tem como uma das conseqüências a suavização ou redução da rugosidade da superfície destes filmes. Assim, a superfície dos filmes de diamante microcristalinos, como no caso do eletrodo BDD, é mais rugosa do que a superfície dos filmes de diamante nanocristalinos, como no caso da do eletrodo NCD/Ti. Isto poderia justificar a maior reversibilidade do eletrodo.

Concluindo, pode-se afirmar que os eletrodos de diamante depositados sobre titânio tridimensionalmente poroso são eletrodos compatíveis com os eletrodos de diamante

depositados sobre silício. Estes eletrodos são fortes candidatos à aplicação como materiais eletródicos em sistemas, por exemplo, onde se objetive a eletrooxidação de orgânicos, uma vez que apresentam uma grande janela de potencial, baixa corrente de fundo e uma boa atividade eletroquímica. A comparação dos dois eletrodos sugere que o eletrodo obtido pela deposição de diamante MCD dopado com boro deve apresentar maior potencial para estas aplicações uma vez que apresenta maior reversibilidade frente a sistemas de oxi-redução. É importante destacar que estes são apenas resultados preliminares e que uma investigação mais acurada da eletroquímica destes eletrodos deve ser desenvolvida para que se possa entender de forma mais completa o seu comportamento em reversibilidade.



## 8 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho de tese foram obtidos e caracterizados compactos sinterizados de titânio puro contendo porosidade interna ou tridimensional com propriedades mecânicas adequadas à aplicação, que foram utilizados como substrato para a deposição de diamante micro e nanocristalino pela técnica HFCVD. O processo de hidrogenação do substrato durante o crescimento destes filmes de diamante foi estudado para dar subsídios para a escolha dos parâmetros de deposição. Estes parâmetros foram, então, extensivamente estudados e como resultado deste estudo, foram obtidos filmes de diamante bem aderidos, sem a presença de rachaduras ou delaminações, à superfície do titânio. Este estudo propiciou, ainda, o entendimento da complexa estrutura formada entre o filme de diamante e a superfície do substrato de titânio, o que também permitiu determinar a seqüência de crescimento. Através da dopagem destes filmes foram obtidos eletrodos tridimensionalmente porosos, caracterizados eletroquimicamente, e são apresentados como proposta de aplicação deste material.

Dentre os aspectos relevantes para este trabalho de tese, destaca-se o papel da metalurgia do pó. Esta se mostrou uma poderosa ferramenta para a obtenção de compactos de titânio com porosidade e propriedades mecânicas controladas. Assim, o ajuste dos parâmetros de processamento permitiu a obtenção de compactos sinterizados de titânio com poros abertos e interconectados, capazes de permitir a infiltração dos gases reacionais durante o processo de deposição de diamante e, ainda, obter compósitos tridimensionalmente porosos de diamante suportados por uma matriz porosa com propriedades mecânicas compatíveis com aquelas dos materiais utilizados correntemente para a produção de eletrodos.

No que se refere ao processo de hidrogenação do substrato de titânio, verifica-se que este se mostrou importante e determinante no crescimento do filme de diamante. Este problema contribuiu significativamente para a fragilização do substrato e a formação de rachaduras nos filmes de diamante. Neste contexto, a escolha dos parâmetros de deposição foi muito importante no sentido de minimizar os efeitos causados pela precipitação de hidretos na

matriz metálica de titânio. Dentre estes parâmetros, a temperatura de deposição mostrou ser um parâmetro crítico, uma vez que contribuiu significativamente para a evolução da intercamada formada entre o filme de diamante e o substrato de titânio, pela formação das fases de hidreto e carbeto de titânio. O estudo dos parâmetros de deposição, mostrou que, além de se trabalhar em baixas temperaturas de deposição, é importante optar por parâmetros que propiciem uma alta taxa de nucleação do diamante-CVD nos estágios iniciais de crescimento, como forma de acelerar o processo de formação da camada de TiC, que pode contribuir para a diminuição da taxa de difusão do hidrogênio na matriz de titânio. No que se refere à deposição de diamante em substratos contendo porosidade tridimensional, alguns aspectos devem ser considerados quando na escolha dos parâmetros para a deposição de filmes de diamante. Tal escolha deve privilegiar parâmetros que garantam o recobrimento dos substratos em seus poros mais internos, onde a chegada dos radicais precursores do crescimento é dificultada e, que também dificultem o processo de hidrogenação do substrato.

Analisando-se o processo de deposição de diamante sobre substrato de titânio contendo porosidade tridimensional como um todo, este trabalho de tese permitiu entender os aspectos básicos relacionados ao sistema Ti poroso/diamante CVD. Para tanto, o uso combinado das técnicas MEV, espectroscopia Raman, DRX e GIXRD permitiu o entendimento da seqüência de crescimento de diamante sobre os referidos substratos. Esta seqüência foi entendida partindo-se do substrato, passando pela interface e chegando no filme de diamante como resumido no parágrafo seguinte.

No início da deposição de diamante, o hidrogênio rapidamente se difundiu na matriz do titânio. O aumento do volume devido à precipitação de hidreto de titânio, causou tensões na matriz metálica do titânio, que foram responsáveis pela formação das rachaduras. A principal consequência, foi a queda nas propriedades mecânicas da matriz de titânio. Uma vez que pouco diamante foi formado em baixas temperaturas, pôde-se inferir que a precipitação de hidreto de titânio foi prejudicial para a nucleação do diamante. O carbono

presente na atmosfera gasosa durante o crescimento também reagiu com a matriz de titânio para formar o carbeto de titânio. À medida que a temperatura de deposição foi aumentada a quantidade de TiC formado aumentou e, como consequência, pôde ser estabelecido um processo de competição entre a formação desta fase pela reação do carbono com o titânio e a nucleação do diamante. Esta competição juntamente com o ataque químico do hidrogênio às ligações terminais de hidrogênio foi determinante no processo de deposição. Ao tempo em que as fases TiC tiveram suas intensidades aumentadas com a temperatura, a morfologia do diamante depositado na superfície do substrato foi evoluindo para uma morfologia formada por aglomerados de nanogrãos. Esta última morfologia pôde ser relacionada com a precipitação das fases TiC. Porém, fatores como a reconstrução da superfície em elevadas temperaturas e, ainda, a baixa razão H/C devem ser considerados. A estrutura da camada interfacial durante o crescimento de diamante, evolui através de uma transição gradual de uma mistura de fases formadas pela seqüência: hidreto de titânio (com orientação preferencial  $\langle 111 \rangle$ ), hidreto + carbeto ( $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$ ) de titânio, carbeto de titânio ( $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 200 \rangle$ ) e por fim diamante preferencialmente orientado na direção  $\langle 111 \rangle$ .

Além do entendimento da seqüência de deposição de diamante sobre o titânio poroso, a variação da atmosfera gasosa, mais especificamente falando, a troca do hidrogênio pelo gás argônio, surgiu como uma alternativa para o problema da hidrogenação da matriz de titânio. Assim, a baixa relação H/C influenciou diretamente a redução do tamanho do grão propiciando a formação de nanodiamante, o que possibilitou a observação na mudança dos mecanismos de deposição de micro para nanodiamante.

Outra importante contribuição deste trabalho de tese foi a produção de eletrodos tridimensionais de diamante depositado sobre substratos de titânio obtidos pela dopagem dos filmes de diamante com boro, ou ainda pela deposição de filmes de nanodiamante. Estes eletrodos tridimensionais mostraram-se compatíveis em suas propriedades eletroquímicas, com os eletrodos de diamante depositado sobre substratos de silício, o que motiva a sugestão do uso destes materiais como materiais eletródicos.

Uma sugestão para trabalhos futuros é a variação do tipo de porosidade do substrato de titânio como forma de se avaliar a sua influência, não somente nas propriedades mecânicas do compacto, como também nas propriedades morfológicas e estruturais dos revestimentos de diamante.

A continuidade dos estudos relacionados com o processo de hidrogenação é fundamental para que se vislumbre a aplicação deste tipo de material em áreas que exijam uma maior resistência mecânica do mesmo. Fica como sugestão o estudo da modificação da superfície de titânio antes da deposição de diamante pela formação de barreiras de difusão, que possam vir a impedir ou pelo menos dificultar a hidrogenação da matriz de titânio durante a deposição no reator HFCVD. O próprio TiC é um candidato.

Os resultados apresentados neste trabalho apontam para um caráter mais reversível para os eletrodos formados pela deposição de nanodiamante sobre os referidos substratos. Contudo, mais estudos devem feitos para confirmar estes resultados e para caracterizar eletroquimicamente os eletrodos tridimensionais. Um trabalho muito interessante seria o estudo eletroquímico de eletrodos tridimensionais produzidos com a variação do tipo de porosidade na matriz de titânio. Assim, parâmetros como o tipo de porosidade (se aberta ou fechada, homogênea ou heterogênea), o tamanho dos poros (microporos ou nanoporos), e o formato dos poros (circulares, favo de mel, entre outros) poderiam ser considerados. Todos estes parâmetros podem, pela variação de tamanho inicial de partículas ou ainda pela variação do método, ser controlados pela metalurgia do pó.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAOKA, K.; KUWAYAMA, N.; OKUNO, O.; MIURA, I. Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 19, n. 6, p. 699-713, Sept. 1985.

ARSENE, S.; BAI J.B.; BOMPARD, P. Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: part I. Hydride embrittlement in stress-relieved, annealed, and recrystallized ZIRCALOYS at 20 °C and 300 °C. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34, n. 3, p. 553- 566, Mar. 2003.

ASKARI, S.J.; AKHTAR, F.; CHEN, G.C.; HE, Q.; WANG, F.Y.; MENG, X.M.; LU, F.X. Synthesis and characterization of nano-crystalline CVD diamond film on pure titanium using Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture. **Materials Letters**, v. 61, p. 2139-2142, Sept. 2007.

ASKARI, S.J.; LV, F.; AKHTAR, WANG, F.Y.; HE, Q.; ZHOU, Z. Nanodiamond films deposited at moderate temperature on pure titanium substrate pretreated by ultrasonic scratching in diamond powder suspension. **Materials**. v.13, n. 6, p. 542-545, Dec. 2006.

AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; FERREIRA, N.G.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Wettability and corrosion tests of diamond films grown on Ti6Al4V alloy. **Surface & Coatings Technology**, v. 194, n. 2-3, p. 271-275, May. 2005.

AZEVEDO, A.F.; CORAT, E.J.; LEITE, N.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Chemical vapor deposition diamond thin films growth on Ti6AL4V using the Surfatron system **Diamond and Related Materials**, v. 11, n. 3-6, p. 550-554, Mar. 2002.

AZEVEDO, A. F. **Estudos de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-CVD de alta pureza e de alta taxa de nucleação e Ti6Al4V**. 2004. 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2003.

BACHE, M. R. A review of dwell sensitive fatigue in titanium alloys: the role of microstructure, texture and operating conditions. **International Journal of Fatigue**, v. 25, n. 9, p. 1079-1087, Sept. 2003.

BACHE, M. R. Processing titanium alloys for optimum fatigue performance . **International Journal of Fatigue**, v. 21, n. 1, p. 105-111, Sept. 1999.

BAI, J.B.; JI, N.; GILBON, D.; LEBURN, J.L. Microstructural study by XRD profile analysis and tem observations on hydrided recrystallized zircaloy-4. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 26, n. 3, p. 369- 374, 1992.

- BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods-fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980. 856 p.
- BARROS, H.L.C. **Química inorgânica: uma introdução**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992. 522 p.
- BALDUCCI, A.; D'AMICO, A.; DI NATALE, C.; MARINELLI, M.; MILANI, E.; MORGADA, M.E.; PUCCELLA, G.; RODRIGUEZ, G.; TUCCIARONE, A.; VERONARINATI, G. High performance CVD-diamond-based thermocouple for gas sensing. **Sensor and Actuators B-Chemical**, v. 111-112, p. 102-105, Nov. 2005.
- BARKSDALE, J. **Titanium its occurrence, chemistry and technology**. 2. ed. New York: The Ronald Press Company, 1966. 699 p.
- BENNETT, J.A.; WANG, J.; SHOW, Y.; SWAIN, M. Effect os  $sp^2$ -bonded nondiamond carbon impurity on the response of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 9, p. E306-E313, Aug. 2004.
- BHOWMIK, S.; BONIN, H.W.; BUI, V.T.; WEIR, R.D. Durability of adhesive bonding of titanium in radiation and aerospace environments. **International Journal of Adhesion and Adhesives** v. 26, n. 6, p. 400-405, Sept. 2006.
- BOYER, R. R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry **Materials Science and Engineering A**, v. 213, n. 1, p. 103-114, Aug. 1996.
- BRADBURY, S. **Source book on powder metallurgy**. Ohio: American Society for Metals, 1979. 429 p.
- BRAM, M.; STILLER, C.; BUCHKREMER, H.P.; STOVER, D.; BAUR, H. High-porosity titanium, stainless steel, and superalloy parts. **Advanced Engineering Materials**, v. 2, p. 196-199, 2000.
- BREWER, W. D.; BIRD, R. K., WALLACE, T. A. Titanium alloys and processing for high speed aircraft. **Materials Science and Engineering A**, v. 243, n. 1, p. 299-304, Mar 1998.
- BRUNDLE, R.C.; EVANS JR., C.A.; WILSON S. **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston: Butterworth- inemann, 1992. 800 p.
- BRUNO, P.; BÉNÉDIC, F.; MOHASSEB, F.; SILVA, F. HANSSOUNI, K. Effects of substrate temperature on nanocrystalline diamond growth: an in-situ optical study using pyrometric interferometry. **Thin Solid Films**, v. 482, n. 1-2, p. 50-55, June 2005.

BRUNSTEINER, R.; HAUBNER, R.; LUX, B. Hot-filament chemical vapour deposition of diamond on SiAlON at pressures up to 500 Ton. **Diamond Related Materials**, v. 2, n. 9, p. 1263-1270, July 1993.

BUCCIONI, E.; BRACA, E.; KENNY, J.M.; TERRANOVA, M.L. Processing-structure-adhesion relationship in CVD diamond films on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 1, p. 17-24, Jan. 1999.

BUDINSKI, K.G.; BUDINSKI, M.K. **Engineering materials**: properties and selection. 6. ed. Ohio: Prentice Hall, 1999. 880 p.

BÜHLMANN, S.; BLANK, E.; HAUBNER, R. LUX, B. Characterization of ballas diamond depositions. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 194-201, Mar, 1999.

CAIRO, C. A. A.; OLIVEIRA, M.V.; PEREIRA, L.C. Porosity study of sintered titanium foam. **Materials Science Forum** v. 530-531, p. 22-28, 2006.

CAPPUCCIO, G.; SESSA, V.; TERRANOVA, M.L. Temperature-dependent orientation of diamond films on titanium and structural evolution of interfacial layers. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 27, p. 4176-4178, Dec. 1996.

CHEN, C.Q.; LI, S.X.; ZHENG, H.; WANG, L.B.; LU, K. An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents. **Acta Materialia**, v. 52, n. 12, p. 3697-3706, July 2004.

CHEN, G.H. Electrochemical technologies in wastewater treatment separation and purification technology. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, July 2004.

CHEN, X.; CHEN, G. Proper hot filament CVD conditions for fabrication of Ti-born doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 4, p. B214-B219, Mar. 2004.

CHEN, Q.; GRANGER, M.C.; LISTER, SWAIN, G.M. Morphological and Microstructural Stability of Boron-Doped Diamond Thin Film Electrodes in an Acidic Chloride Medium at High Anodic Current Densities. **Jounal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 11, p. 3806-3812, Nov. 1997.

CHU, P.K.; LI, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, n. 2-3, p. 253-277, Apr. 2006.

CICALA, G.; BRUNO, P.; BÉNÉDIC, F.; SILVA, F.; HASSOUNI, K.; SENESI, G.S. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials** v. 14, n. 3-7, p. 421-425, Mar.-July 2005.

COLINEAU, E.; GHEERAERT, E.; DENEUVILLE, A.; MANBOU, J.; BRUNET, F.; LAGRANGE, P. Minimization of the defects concentration from boron incorporation in polycrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 5-7, p. 778-782, Apr. 1997.

COLLEY, A.L.; WILLIAMS, C.G.; JOHANSSON, U.D.; NEWTON, M.E.; UNWIN, P.R.; WILSON, N.R.; MACPHERSON, J.V. Examination of the Spatially Heterogeneous Electroactivity of Boron-Doped Diamond Microarray Electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 8, p. 2539-2548, 2006.

COLTHUP, N. B., DALEY, L. H. AND WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. New York: Academic Press, 1975. 547 p.

CULLITY, B.D.; STOCK, R.S.; STOCK, S. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Adison-Wesley, 1978. 664 p.

DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings: development, properties and applications**. USA: Noyes Publications, 1993, 422 p.

DE BARROS M.I.; VANDENBULCKE, L.; CHINSKY, L.; RATS, D.; VON STEBUT, J. Smooth fine-grained diamond coatings on titanium alloy for mechanical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3-7, p. 337-341, Mar-Jul 2001.

DE BARROS, M.I.; RAT, D.; VANDENBULCKE, L.; FARGES, G. Influence of internal diffusion barrier on carbon diffusion in pure titanium and Ti-6Al-4V during diamond deposition. **Diamond and Related Materials**. v. 8, n. 6, p. 1022-1032, June 1999.

DECLEMENTS, R.; SWAIN, G.M. The formation and electrochemical activity of microporous diamond thin film electrodes in concentrated KOH. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 144, n. 3, p. 856-866, Mar. 1997.

DINIZ, A.V. **Estudos para a obtenção de eletrodos a partir de filmes finos de diamante CVD dopados com boro em grandes áreas e aplicações em sistemas de limpeza de água**. 2002. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2002.

DINIZ, A.V.; FERREIRA, N.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Efficiency study of perforated diamond electrodes for organic compounds oxidation process. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3-7, p. 577-582, Mar.-July 2003.



DUA, A.K.; GEORGE, V.C.; FRIEDRICH, M.; ZAHN, D. Effect of deposition parameters on different stages of diamond deposition in HFCVD technique. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 1, p. 74-84, Jan.2004.

DUO, I. MICHAUD, P.A.; HAENNI, W.; PERRET, A. COMNILLIS, CH. Activation of boron-doped diamond with IrO<sub>2</sub> clusters. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v, 3, n. 7, p. 325-326, 2000.

ELIEZER, D.; TAL-GUTELMACHER, E.; CROSS, C.E.; BOELLINGHAUS, TH. Hydrogen absorption in a duplex-annealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen-containing environments. **Materials Science and Engineering A**, v. 433, n. 1-2, p. 298-304, Oct. 2006.

FAN, W.D.; JAGANNADHAM, K.; NARAYAN, J. Adhesion of diamond films on Ti-6Al-4V alloys. **Surface & Coatings Technology**, v. 91, n. 1, p. 32-36, May. 1997.

FERRARI, A.C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, May 2000.

FERREIRA, N.G.; SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. **Diamond and Related Materials**, v. 11, n.8, p. 1523-1531, August 2002.

FILIK, J.; HARVEY, J.N.; ALLA, N.L.; MAY, P.W.; DAHL, J.E.P.; LIU, S.; CARLSON, R.M.K. Raman spectroscopy of diamondoids. **Spectrochimica Acta A**, v. 64, n. 3, p. 681-692, June2006.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; PERRET, A.; HAENNI, W. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO<sub>2</sub> and synthetic diamond anodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n. 5, p. 228-230, 1999.

FROES F.H., YAU T.L., WEIDENGER H.G., IN: MATUCHA K.H. **Materials Science and Technology-Structure and Properties of Nonferrous Alloys: Titanium, Zirconium and Hafnium**. Weinheim: VCH, 1996, Cap.8, p. 401.

FROES, F.H.; EYLON, D.; FRIEDMAN, G. In: **ASM Handbook**. 2. ed. ASM International, 2000, vol. 7, 1146 p.

FU, Y.; DU, H.; SUN, C.Q. Interfacial structure, residual stress and adhesion of diamond coatings deposited on titanium. **Thin Solid Films**, v. 424, n. 1, p. 107-114, Jan.2003.

FU, Y.; LOH, N.L.; YAN, B.; SUN, C.Q.; HING, P. Control of microstructure coarsening of a ti substrate during diamond film deposition using Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixture. **Thin Solid Films**, v. 359, n. 2, p. 215-220, Jan. 2000.

FU, Y.Q.; YAN, B.B.; LOH, N.L.; SUN, C.Q.; HING, P. Deposition of diamond coating on pure titanium using micro-wave plasma assisted chemical vapor deposition. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 10, p. 2269-2283, May 1999.

GAEFKE, C.B. **Diluição da resina furfurílica no processamento do carbono vítreo reticulado**. 2004. 98p. Dissertação (Mestrados em Física e Química de Materiais Aeroespaciais) – Instituto de Tecnologia aeroespacial, São José dos campos, 2004.

GERGER, I; HAUBNER, R. Gradient layers of boron-doped diamond on titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4-7, p. 899-904, Apr-Jul 2007.

GERGER, I; HAUBNER, R.; KRONBERGER, H.; FAFILEK, G. Investigation of diamond coatings on titanium substrates for electrochemical applications. **Diamond and Related Materials**, v. 13, n. 4-8, p. 1062-1069, Apr-Aug 2004.

GIBSON, L.J. Mechanical Behavior of Metallic Foams. **Annual Review of Materials Science**, v. 30, p. 191-227, Aug. 2000.

GLASER, A.; ROSIWAL, S.M.; SINGER, R.F. Chemical vapor infiltration (CVI) — Part II: Infiltration of porous substrates with diamond by using a new designed hot-filament plant. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 1, p. 49-54, Jan. 2006.

GOLDSTAIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; ROMIG, A.D.; LYMAN, JR. C.E.; FIORI, C. LIFSHIN, E. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 2. ed. New York: Plenum Press, 1992. 466 p.

GRANGER, M.C.; XU, J.S.; STROJEK, J.W.; SWAIN, J.M.. Polycrystalline diamond electrodes: basic properties and applications as amperometric detectors in flow injection analysis and liquid chromatography. **Analytica Chimica Acta**, v. 397, n. 1-3, p. 145-161, Oct. 1999.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental methods in Electrochemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 443 p.

GROGLER, T.; ZEILER, E.; FRANZ, A.; PLEWA, O.; ROSIWAL, S.M.; SINGER, R.F. Erosion resistance of CVD diamond-coated titanium alloy for aerospace applications **Surface and Coatings Technology**, v. 112, n. 1-3, p. 129-132, Feb. 1999.

GRÖGLER, T.; ZEILER, E.; DENNENFELDT, M.; ROSIWAL, S.M.; SINGER, R.F. Growth stages of chemical vapor deposition diamond on the titanium alloy Ti-6Al-4V. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 11, p. 1658-1667, Oct. 1997.

GRUEN, D.M. Nanocrystalline diamond films. **Annual Review on Materials Science**, v. 29, p. 211-259, Aug. 1999.

GRUEN, D.M.; LIU, S.; KRAUSS, A.R.; LUO, J.; PAN, X. Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions. **Applied Physics Letters**, 64, n. 12, p.1502-1504, Mar. 1994.

GUO, L.; CHEN, G. High-quality diamond film deposition on a titanium substrate using the hot-filament vapor deposition method. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 8, p. 1530-1540, Aug. 2007.

HARRIS, S.J.; WEINER, A.M.; PERRY, T.A. Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 17, p. 1605-1607, Oct.1988.

HAUBNER, R.; LUX, B. Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 20. n. 2, p. 93-100, Mar. 2002.

HEINRICH, G.; GRÖGLER, T.; ROSIVAL, S.M.; SINGER, R.F.; STOCKEL, R.; LEY, L. The influence of diamond chemical vapour deposition coating parameters on the microstructure and properties of titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 3-4, p. 304-307, Apr. 1996.

HENRIQUES, V.A.R.; DA SILVA C.R.M. Production of titanium alloys for medical implants by powder metallurgy. **Key Engineering Materials**. v. 189, p. 443-448, 2001.

HIAN, L.C.; GREHAN, K.J.; GOETING, C.H.; COMPTON, R.G.; FOORD, J.S.; MARKEN, F. Nanodiamond thin film electrodes: Metal electro-deposition and stripping processes. **Electroanalysis**, v. 15, n. 3, p. 169-174, Feb. 2003.

HIRSCHE, C. R.; RANGER,; XU, C.J., SWIAN, G.M. Freestanding diamond thin films grown on glassy carbon substrates. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 7, p. L150-L153, July 1996.

HONDA, K.; RAO, T.N.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, M.; YASUI, K.; MASUDA, H. Electrochemical characterization of the nanoporous honeycomb diamond electrode as an electrical double-layer capacitor. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p. 659-664, Feb. 2000.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Gold book**. Desenvolvido por IUPAC. USA. Disponível em: <<http://goldbook.iupac.org/M03906.html>>. Acesso em 13 fev. 2008.

JAVIER DEL CAMPO, F.; GOETING, C.H.; MORRIS, D.; FOORD, J.S.; NEUDECK, A.; COMPTON, R.G.; MARKEN, F. Voltammetry at boron-doped diamond electrodes in liquid ammonia: solvent window effects and diamond surface modification.

**Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 5, p. 224-227, May 2000.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Base de dados do comitê internacional para padrões de difração do pó**. [S.l]: JCPDS, 2002. 1 CD-ROM.

KELLY, A.; GROVES, G.W.; KIDD, P. **Cristallography and crystal defects**. Revised Edition. John Wiley & Sons, 2000. 486p.

KIM, D; LEE, H.; LEE, J. Effect of reaction pressure on the nucleation behaviour of diamond synthesized by hot-filament chemical vapour deposition. **Journal of Materials Science.**, v. 28, n. 24, p. 6704- 6708, Jan. 1993.

KIM, J. W.; BAIK, Y. J.; EUN, K.Y. **Applications of diamond films and related materials**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991, 188p.

KLAR, E. **Powder metallurgy**: applications, advantages and limitations. Ohio: American Society for Metals, 1983. 310 p.

KNIGHT, D.S. E WHITE, W.B. Characterization of diamond film by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, n. 2, p. 385-393, Mar-Apr. 1989.

KOPPANG, M.D.; WITEK, M.; BLAU, J.; SWAIN, G.M. Electrochemical oxidation of polyamines at diamond thin-film electrodes. **Analytical Chemistry.**, v. 71, n. 6, p. 1188-1195, Feb. 1999.

KROLL, W.J. The production of ductile titanium. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 78, p. 35-47, 1940.

KULESZA, S., PATYK, J. K., DAENEN, M., WILLIAM, O. A., VAN DE PUTTE, W., FRANSAER, J., HAENEN, K., NESLADEK, M. Structural investigations of protective polycrystalline diamond coatings on titanium substrates. **Surface and Coating Technology**, v. 201, n. 1-2, p. 203-207, Sept. 2006.

LI, J.P., HABIBOVIC P, VAN DEN DOEL M, DOEL, M.V.D.; WILSON, C.E.; WIJN, J.R.; BLITTERSWIJK, C.A.V.; GROOT, K. Bone ingrowth in porous titanium implants produced by 3D fiber deposition. **Biomaterials**, v. 28, n. 18, p. 2810-2820, June 2007.

LI, J.P.; LIK DE GROOT, S.H.; LAYROLLE, P. Preparation and characterization of porous titanium **Key Eng. Mater.** v. 218-220, p. 51-54, 2002.

LI, M.; LIN, Y. Grain refinement in near alpha Ti60 titanium alloy by the thermohydrogenation treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 5, p. 626-629, Apr. 2007.

LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**: a ready-reference book of chemical and physical data. 82. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.2556 p.

LIN, T.; YU, G.Y.; WEE, A.T.S.; SHEN, Z.X.; LOH, K.P. Composition mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 17, p. 2692-2694, Oct. 2000.

LIU, H. e DANDY, S.D. **Diamond chemical vapor deposition**: nucleation and early growth stages. USA: Noyes Publications, 1995. 188 p.

LIU Y, ENGGIST L, KUFFER AF; Buser, D.; Hunziker, E.B. The influence of BMP-2 and its mode of delivery on the osteoconductivity of implant surfaces during the early phase of osseointegration. **Biomaterials**, v. 28, n. 16, p. 2677-2686, June 2007.

LOW, D.; SUMII, T.; SWAIN, M. Thermal expansion coefficient of titanium casting. **Journal of Oral Rehabilitation**, v. 28, n. 3, p. 239-242, Dec. 2001.

LUO, L.; SU, Y.; GUO, J.; FU, H. Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 425, n. 1-2, p. 140-144, Nov. 2006.

LUPPO, M.I.; POLITI, A.; VIGNA, G. Hydrides in  $\alpha$ -Ti: Characterization and effect of applied external stress. **Acta Materialia**, v. 53, n. 19, p. 4987-4996, Nov. 2005.

MA, K.L.; ZANG, W.J.; ZOU, Y.S.; CHONG, Y.M.; LEUNG, K.M.; BELLO, I.; LEE, S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 4-8, p. 626-630, Aug. 2006.

MANCHESTER, F.D.; SAN MARTIN, A. H-TI (hydrogen-titanium). In: MANCHESTER FD. (Ed). **Phase diagrams of binary hydrogen alloys**. Ohio: ASM International, 2000. 322 p.

MANI, G; FELDMAN, M.D.; PATEL, D.; AGRAWAL, M. Coronary stents: A materials perspective. **Biomaterials**, v. 28, n. 9, p. 1689-1710, Mar. 2007.

MANIVANNAN, A.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Detection of trace lead at boron-doped diamond electrodes by anodic stripping analysis. **Electrochemical and Solid State Letters**, v. 2, n. 9, p. 455 -456, Sept. 1999.

MANNHEIMER W.A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Rio de Janeiro: e-papers, 2002. 226 p.

MARTIN, H.B.; ARGOITIA, A.; LANDAU UZIEL; ANDERSON A.B.; ANGUS, J.C. Hydrogen and Oxygen Evolution on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n.6, p. L133-L136, June 1996.

MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Microcrystalline, nanocrystalline and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and Modeling of the factors controlling growth rate, nucleation and crystal size. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 053115, p. 1-9, Mar. 2007.

MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. The mechanism for ultrananocrystalline diamond growth: Experimental and theoretical studies. In: SYMPOSIUM OF THE FALL 2006 E-MRS MEETING, 2006, Poland. **Proceedings...** Poland: E-MRS, 2006, PV-956a.

MAY, P.W.; MANKELEVICH, YU. A. Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 024301, p. 1-9, July 2006b.

MAY, P.W.; HARVEY, J.N.; SMITH, J.A.; MANKELEVICH, YU. A. Re-evaluation of the mechanism of ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures, **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 104907, p. 1-11, May, 2006c.

MAY, P.W.; SMITH, J.A.; MANKELEVICH, YU. A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 2-3, p. 345-352, Feb-Mar. 2006d.

MCQUILLAN, A.D. An experimental and thermodynamic investigation of the hydrogen-titanium system **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 204, n. 1078, p. 309- 323, Dec. 1950.

MENDES DE BARROS, R.C.; CORAT, E.J.; FERREIRA, N.G.; DE SOUZA, T.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; LEITE, N.F.; ILHA, K. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 11, p. 1323-1332, Nov. 1996.

NAKAMURA, Y; SAKAGAMI, S.; AMAMOTO, Y; WATANABE, Y. Measurement of internal stresses in CVD diamond films. **Thin Solid Films**, v. 308-309, n. 31, p. 249-253, Oct. 1997.

NARAYAN R.J. Adhesion properties of functionally gradient diamond composite films on medical and tool alloys **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 18, n. 12, p. 1339-1365, Dec. 2004.

NISTOR, L.C.; VAN LANDUYT, J.; RALCHENKO, V.G.; OBRAZTSOVA, E.D.; SMOLIN, A.A. Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization. **Diamond and Related Materials**, v. 6, n. 1, p. 159-168, Jan. 1997.

NIU, C.; SICHEL, E.K.; HOCH, R.; MOY, D.; TENNENT, H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 11, p. 1480-1482, Mar. 1997.

OH, I. H.; NOMURA, N.; MASAHASHI, N.; HANADA, N. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. **Scripta Materialia**, v. 49, n. 12, p. 1197- 1202, Dec. 2003a.

OH, I. H.; SEGAWA, H.; NOMURA, N.; HANADA, S. Microstructures and mechanical properties of porosity-graded pure titanium compacts. **Materials Transactions**, v. 44, n. 4, p. 657-660, 2003b.

OH, I.H.; NOMURA, N.; HANADA, S. Microstructures and mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering **Materials Transactions**, v. 43, n. 3, p. 443-446, 2002.

OKROJ, W.; KAMINSKA, M.; KLIMEK, L.; SZYMANSKI, W.; WALKOWIAK, B. Blood platelets in contact with nanocrystalline diamond surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 10, p. 1535-1539, Oct. 2006.

PAN, L.S.; KANIA, D.R. **Diamond: electronic properties and application**. 1. ed. London: Kluwer Academic. 1994. 492 p.

PARK, S.; LEE, J. Nucleation behaviour of diamond particles on silicon substrates in a hot-filament chemical vapour deposition. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 7, p. 1799-1804, Jan. 1993.

PATON, N.E.; HICKMAN, B.S, E LESLIE, D.H. Behavior of hydrogen in alpha-phase Ti-Al alloys. **Metallurgical Transactions**, v. 2, n. 10, p. 2791- 2796, Oct. 1971.

PEILING, Z.; JIANZHONG, Z.; SHENZHONG, Y.; XIKANG, Z.; GUOXIONG, Z. Electrochemical characterization of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. **Frenesius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 353, n. 2, p. 171-173, Sept. 1995.

PENG, X.L.; CLAYNE, T.W. Formation and adhesion of hot filament CVD diamond films on titanium substrates. **Thin Solid Films**, v. 293, n. 1-2, p. 261-269, Jan. 1997.

PERRY, S.S.; AGER III, J.W.; SOMORJAI, G.A.; MCCLELLAND, R.J.; DRODY, M.D. Interface characterization of chemically vapor deposition diamond on titanium and Ti-6Al-4V. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 12, p. 7542-7550, Dec. 1993.

PIERSON, H.O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications**. U.S.A: Noyes Publication, 1993. 405 p.

PLESKOV, YU.V.; SAKHAROVA, A. YA.; KROTOVA, M.D.; BOUILOV, L.L.; SPITSYN, B.V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, n. 1-2, p. 19-27, Aug. 1987.

PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEV, A. Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; CHU, S.S.; RALCHENKO, V.G.; VLASOV, I.I.; KONONENKO, V.V.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; SHI, H.C. Electrodes of synthetic diamond: The effects of Ti substrate pretreatment on the electrode properties. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 41, n. 4, p. 337-345, Apr. 2005a

PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; SHIH, H.C.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; VLASOV, I.I.; RALCHENKO, V.G. Synthetic diamonds electrodes: The effect of surface microroughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 9, p. 857-864, Sept. 2005b.

PLESKOV, Y.V. New corrosion-resistant electrodes: synthetic diamond and diamond based materials. The semiconductor and structure aspects-a review. **Protection of Metals**, v. 42, n. 2, p. 103-118, Mar. 2006.

POLFER, N.C.; OOMEN, J.; PIRALI, O.; UENO, Y.; MABOUDIAN, R.; MAY, P.W.; FILIK, J.; DAHL, J.E.; LIU, S.; CARLSON, R.M.K. Infrared spectroscopic investigation of higher diamondoids. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 238, n. 2, p. 158-167, Aug. 2006.

POPA, E.; KUBOTA, Y.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Selective voltammetric and amperometric detection of uric acid with oxidized diamond film electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1724-1727, Mar. 2000.

PORNSIN-SIRIRAK, N. T.; TAI Y. C.; NASSEF H.; HO, C. M. Titanium-alloy MEMS wing technology for a micro aerial vehicle application. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 89, n. 1-2, p. 95-103, Mar. 2001.



PRAWER, S.; NEMANICH, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A** , v. 362, n. 1824, p. 2537-2565, Nov. 2004.

RABEAU, J.R.; JOHN, P.; WILSON, J.I.B.; FAN, Y. The role of C<sub>2</sub> in nanocrystalline diamond growth. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 11, p. 6724-6732, Dec. 2004.

RAO, T.N.; FUJISHIMA, A. Recent advances in electrochemistry of diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3-6, p. 384-389, Apr.-May 2000.

RATS, D.; VANDENBULCKE L.; HERBIN, R.; BENOIT, R.; ERRE, R.; SERIN, V.; SEVELY, J. Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys. **Thin Solid Films**, v. 270, n. 1-2, p. 177-183, Dec. 1995.

REYES, C.D.; PETRIE, T.A.; BURNS, K.L.; SCHWARTZ, Z.; GARCÍA, A.J. Biomolecular surface coating to enhance orthopaedic tissue healing and integration. **Biomaterials**, v. 28, n. 21, p. 3228-3235, July 2007.

RICCERI, R.; ARCURI, F.; MATTEAZZI, P. Porous titanium obtained by P/M. **Journal de Physique IV**, v. 11, p. 51-57, 2001.

RYAN, G.; PANDIT, A.; APATSIDIS, D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. **Biomaterials**, v. 27, n. 13, p. 2651-2670, may 2006.

SADARA, B. V.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. E FUJISHIMA, A. Electroanalytical applications of conductive diamond electrodes. **New Diamond Front. Carbon Technol.**, v.9, n. 5, p. 365-377, 1999.

SARIAN, S. Diffusion of Ti in TiC. **Journal of Applied Physics**, v. 40, n. 9, p. 3515-3520, Aug. 1969.

SCHÄFER, L.; KLAGES, C.P.; MÉIER, U.; KOHSEHÖINGHAUS, K. Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 6, p. 571-573, Feb. 1991.

SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B. **Diffraction from materials**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1987. 588 p.

SCHWARTZ, E.G. E WEINSTEIN, A.S. Model for compactation of ceramic powders. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 48, p. 346-350, July 1965.

SEGMULLER, A; MURAKAMI, M. Characterization of thin films by X-Ray Diffraction. In: KIABUNDE K.J. (Ed). **Thin films from free atoms and particles**. Orlando: Academic Press, 1985. p. 325-351.

- SENKOV, O.N.; CHAKOUMAKOS, B.C.; JONAS, J.J.; FROES, F.H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 7-8, p. 1431-1440, May-June 2001.
- SETOYAMA, D.; MATSUNAGA, J.; MUTA, H.; UNO, M.; YAMANAKA, S. Characteristics of titanium-hydrogen solid solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 358, n. 1-2, p. 156-159, Dec. 2004.
- SHAN, D.B.; ZONG, Y.Y.; LU, T.F.; LV, Y. Microstructural evolution and formation mechanism of FCC titanium hydride in Ti-Al-4V-xH alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 427, n 1-2 p. 229-234, Jan. 2007.
- SHIH, D.S.; ROBERTSON, I.M.; BIRNBAUM, H.K. Hydrogen embrittlement of  $\alpha$  titanium: in situ TEM studies. **Acta Metallurgica**, v. 36, n. 1, p. 111-124, Jan. 1988.
- SILVA, W.M. **Estudo do crescimento de diamante através do ataque químico à grafite em um reator HFVCD**. 2007. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007.
- SILVA, F.; BÉNÉDIC, F.; BRUNO, P.; GICQUEL, A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an x-ray diffraction study. **Diamond and Related Materials**, v. 14, n. 3-7, p.398-403, Mar.-July 2005.
- SILVA, L.L.G. **Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos**. 2001. 172p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2001.
- SILVA, L.L.G.; CORAT, E.J.; BARROS, R.C.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; LEITE, N.F.; ILHA, K. Crescimento de diamante dopado com boro para eletrodos de uso em eletroquímica. **Materials Research**, v. 2, n. 2, p. 1-6, Apr. 1999.
- SLACK, G.A.; BARTRAM, S.F. Thermal expansion of some diamondlike crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 1, p. 89-98, Jan. 1975.
- SINGH, J.; VELLAIKAL, M; DAT, R. Gas flow effects in synthesis of diamond by hot filament chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 238, n. 1, p. 133-140, Jan. 1994.
- SOUZA, S.A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos: fundamentos teóricos e práticos**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1982. 304 p.
- SOUZA T.M. **Estudo das propriedades mecânicas dos filmes de diamante-CVD crescidos sobre a liga Ti6Al4V**. 1998. 1000p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1998.

SPITSYN, B.V.; BOUILOV, L.L.; DERJAGUM, B.V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces. **Journal of Crystal Growth**, v. 52, n. 1, p. 219-226, Apr. 1981.

SUFFREDINI, H.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; TANIMOTO, S.T.; CALEGARO, M.L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L.A. AFM studies and electrochemical characterization of boron-doped diamond surfaces modified with metal oxides by the Sol-Gel method. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 2, p. 257-264, Mar.-Apr. 2006.

SUMODJO, P.T.A. **Oxidação eletrocatalítica do etanol sobre eletrodo de platina platinizada**. 1985. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.

SWAIN, G.M. The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media: A comparison of diamond, HOPG, and glassy carbon electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 141, n. 12, p. 3382-3393, Dec. 1994a.

SWAIN, G.M. The use of CVD diamond thin films in electrochemical systems. **Advanced Materials**, v. 6, n. 5, p. 388-392, May 1994b.

TADDEI, E.B.; HENRIQUES, V.A.R.; DA SILVA, C.R.M.; CAIRO, C.A.A. Production of new titanium alloy for orthopedic implants. **Materials Science and Engineering C**, v. 24, n. 5, p. 683-687, Nov. 2004.

TANAHASHI, I.; YOSHIDA, A.; NISHINO, A. Electrochemical characterization of activated carbon-fiber cloth polarizable electrodes for electric double-layer capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 10, p. 3052-3057, Oct. 1990.

TERRANOVA, M.L.; ROSSI, M.; VITALI, G. Structural investigation of the titanium/diamond film interface. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 6, p. 3552-3560, Sept. 1996.

TETER, D.F.; ROBERTSON, M.I.; BIRNBAUM, H.K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of  $\beta$ -titanium. **Acta Materialia**, v. 49, n. 20, p. 4313-4323, Dec. 2001.

THIEME, M.; WIETERS, K.P.; BERGNER, F.; SCHARNWEBER, D.; WORCH, H.; NDOP, J.; KIM, T.J.; GRILL, W. Titanium powder sintering for preparation of a porous functionally graded material destined for orthopaedic implants. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 12, n. 3, p. 225-231, Mar. 2001.

THOMPSON, R.A. Mechanism of powder pressing II. Finite-element analysis of end-capping in pressed green powders. **Bull. Amer. Ceram. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 244-247, 1981.

THOR, A.; RASMUSSEN, L.; WENNERBERG, A.; Thomsen, P.; Hirsch, J.M.; Nilsson, B.; Hong, J. The role of whole blood in thrombin generation in contact with various titanium surfaces. **Biomaterials**, v. 28, n. 6, p. 966-974, Feb. 2007.

THING, J.M.; SHIH, W. Growth kinetics of diamond on diamond composite materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 72, n. 2, p. 185-190, Nov. 2001.

TRANTERPHE. **Trocadores de calor**. Desenvolvido por Tranterphe. USA, 2002. Disponível em: <<http://us.tranter.com/phe/PDFs/MX-3A%20Portuguese.pdf>>. Acesso em 3 jan. 2008.

VANDENBULCKE, M.C.; SAINTE CATHERINE, M.C. Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy. **Wear**, v. 255, n. 2, p. 1022-1029, Aug-Sep 2003.

VINOKUR, N.; MILLER, B.; AVYIGAL, Y.; KALISH, R. Electrochemical behavior of boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 143, n. 10, p. L238-L240, Oct. 1996.

XIE, S.T.; SHAFER, G.; WILSON, C.G.; MARTIN, H.B. In vitro adenosine detection with a diamond-based sensor. **Diamond and Related Materials**, v. 15, n. 2-3, p. 225-228, Feb.-Mar. 2006.

YAGI, I.; NOTSU, H.; KONDO, T.; TRYK, D.A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical selectivity for redox systems at oxygen-terminated diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 443, n. 1-2, p. 173-178, Sept. 1999.

YAN, B.; LOH, N.L.; FU, Y.; SUN, C.Q.; HING, P. Surface and interface characterization of diamond coatings deposited on pure titanium. **Surface and Coating Technology**, v. 115, p. 256-265, 1999.

WANG, T.; EICHORN, F.; GRAMBOLE, D.; GRÖTZSCHEL, R.; HERRMANN, F. KREISSIG, U. E.; MÖLLER, W. A new Ti/H phase transformation in the H<sub>2</sub><sup>+</sup> titanium alloy studied by x-ray diffraction, nuclear reaction analysis, elastic recoil detection analysis and scanning electron microscopy. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 45, p. 11605-11614, Nov. 2002.

WANG, J.; SWAIN, G.M.; TACHIBANA, T.; KOBASHI, K. Incorporation of Pt particles in boron-doped diamond thin films applications in electrocatalysis. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 3, n. 6, p. 286-289, June 2000.

WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. New York: Dover Publications, 1990. 381 p.

WEIS, R.S.; BANIA, P.J.; EYLON, D.; SEMIATIN, S.L. **Advances in the Science and Technology of Titanium Alloy Processing**. Warrendale: TMS Minerals, Metals, Materials & Society, 1996.

WELCH, C.M.; NEKRASSOVA, O.; COMPTON, G.R. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications. **Talanta**, v. 65, n. 1, p. 74-80, Jan. 2005.

WEN, C.E.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T.; MABUCHI, M.; Processing and mechanical properties autogenous titanium implant materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 13, n. 4, p. 397-401, Apr. 2002.

WEN, C.E.; MABUCHI, M.; YAMADA, Y.; SHIMOJIMA, K.; CHINO, Y.; ASAHINA, T. Processing of biocompatible porous Ti and Mg. **Scripta Materialia**, v. 45, n. 10, p. 1147-1153, Nov. 2001.

WILLIAMS, J.C.; BELOV, A.F. **Titanium and titanium alloys scientific and technological aspects**. New York: Plenum Press, 1982. Vol. 1. 828 p.

WNAG, T.; GRAMBOLE, D.; GRÖTZSCHEL, R.; HERRMANN, F.; KREIBIG, U.; EICHHORN, F.; BRAUER, G.; MÖLLER, W. Mobility and retention of implanted hydrogen in Ti225 titanium alloy. **Surface and Coating Technology**, v. 158-159, p. 139-145, Sept. 2002.

WOEHL, N.; BUCK, V. Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 16, n. 4-7, p. 748-752, Apr.-July 2007.

WOLFATH, D.; DUCHEYNE, P. Effect of a change in interfacial geometry on the fatigue strength of porous-coated Ti-6Al-4V. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 28, n. 4, p. 417-425, 1994.

ZHANG, R.J.; LEE, S.T.; LAM, Y.W. Characterization of heavily boron-doped diamonds films. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 11, p. 1288-1294, Nov. 1996.

ZHOU, D.; MCCAULEY, T.G.; QIN, L.C.; KRAUSS A.R.; GRUEN, D.M. Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH<sub>4</sub> microwave plasma. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 1, p. 540-543, Jan 1998.

ZHU, J.Z.; YANG, S.Z.; XU, C.F.; FAN, H.Z. Electrochemical characteristics of boron-doped polycrystalline diamond film electrodes. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 352, n. 3-4, p. 389-392, Jan. 1995.

## **PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE**

### **Teses e Dissertações (TDI)**

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

### **Manuais Técnicos (MAN)**

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

### **Notas Técnico-Científicas (NTC)**

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

### **Relatórios de Pesquisa (RPQ)**

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

### **Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)**

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

### **Publicações Didáticas (PUD)**

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

### **Publicações Seriadas**

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

### **Programas de Computador (PDC)**

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

### **Pré-publicações (PRE)**

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.