



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/06.30.14.48-TDI

ESTUDOS DE INTERFACES APLICADAS POR LASER CLADDING PARA DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE AÇO INOXIDÁVEL

André Contin

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Getúlio de Vasconcelos, aprovada em 27 de junho de 2017.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3P7BRAB>

INPE
São José dos Campos
2017

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) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/06.30.14.48-TDI

ESTUDOS DE INTERFACES APLICADAS POR LASER CLADDING PARA DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE AÇO INOXIDÁVEL

André Contin

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Getúlio de Vasconcelos, aprovada em 27 de junho de 2017.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3P7BRAB>>

INPE
São José dos Campos
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Contin, André.

C767e Estudos de interfaces aplicadas por laser cladding para deposição de diamante CVD sobre aço inoxidável / André Contin. – São José dos Campos : INPE, 2017.
xxvi + 123 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/06.30.14.48-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat, e Getúlio de Vasconcelos.

1. Filme de diamante. 2. Laser de dióxido de carbono. 3. Aço. 4. Revestimento. I.Título.

CDU 621.923.34-034.14



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **André Contín**

"ESTUDOS DE INTERFACES APLICADAS POR LASER CLADDING PARA DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE AÇO INOXIDÁVEL"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em

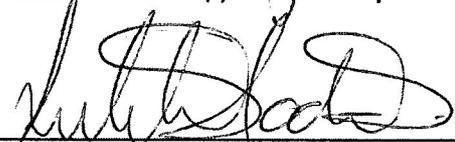
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Getúlio de Vasconcelos



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

Dr. Sergio Luiz Mineiro



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Rudimar Riva



Convidado(a) / IEAv / SJC Campos - SP

Dr. Danilo Maciel Barquete



Convidado(a) / UESC / Ilhéus - BA

Este trabalho foi aprovado por:

majoria simples

unanimidade

São José dos Campos, 27 de junho de 2017

“Não é possível aprender aquilo que se presume saber”.

Epitecto (55-135)

A minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo discernimento para superar todos os obstáculos

Gostaria de agradecer a meus pais José e Maria, que sempre me incentivaram a estudar.

A Franciane por todo companheirismo e carinho.

Aos Drs. Evaldo José Corat e Getúlio de Vasconcelos, pela orientação, amizade e oportunidade da realização deste trabalho.

Aos grupos DIMARE/INPE e DEDALO/IEAv, por terem proporcionado as condições necessárias para que este trabalho pudesse ser realizado.

A todos os amigos do grupo DIMARE, Renato, Marco, Lays, Dubraskha, Amanda, Divani, Socrates, Marines, Cintia e Carlos.

Às amigas Lilian e Patrícia, pela amizade, pelas viagens em congressos.

Estendo os meus agradecimentos aos amigos do grupo DEDALO, Cláudio, Rene, Viviane e Silvelene.

Ao professor Danilo, Djoille, Raonei, Ariel e Romário por todas as discussões e observações pertinentes e principalmente pela amizade e incentivo.

Ao Vladimir pelas sábias palavras.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro, projeto de doutorado nº 2013/25939-8.

Enfim, agradeço aqui a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A união das propriedades únicas do diamante (maior dureza, baixo coeficiente de fricção e elevada resistência a corrosão) com o aço (elevada disponibilidade no mercado e minério com alta ocorrência na natureza) fornece uma nova solução para aplicações de aços em condições mecânicas críticas e em ambientes severos. No entanto, a deposição direta sobre aços produz filmes de baixa qualidade e de baixa adesão. As razões fundamentais para esses problemas são: o efeito catalítico do ferro, alta solubilidade do carbono no aço e a elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o aço. A maioria dos trabalhos publicados sobre a aplicação de filmes de diamante sobre aços utilizam os processos de PVD (Physical Vapor Deposition) e eletrodeposição para atuar como camada intermediária de bloqueio difusional. Nessa tese, o filme de diamante foi produzido sobre o aço com uma barreira de difusão depositada pelo processo de laser cladding. Nessa nova técnica, a irradiação do laser funde o pó pré-colocado e a superfície do substrato para criar a camada intermediária. Foram empregados os pós de carbetto de silício, de titânio e de cobre. Cada combinação de pós teve uma determinada função. Uma fina camada de SiC/Ti promoveu uma elevada densidade de nucleação do diamante. Uma espessa camada de SiC/Cu reduziu o estresse induzido pelo aço. As fases responsáveis pelo bloqueio difusional foram FeSi e Fe₂SiTi. A deposição dos filmes de diamante foi realizada em um reator HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). As caracterizações das amostras incluíram as técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Espalhamento Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo, Indentação Rockwell. Os resultados mostraram que a incidência do laser dissociou parcialmente o pó de SiC formando as fases Fe₂SiTi, FeSi e Cu₃Si. Os resultados demonstraram que o revestimento intermediário de multicamadas promoveu uma acomodação térmica das tensões residuais no filme de diamante. Além disso, esse projeto introduziu o processo de laser cladding como um novo método para criar intercamadas para o crescimento de diamante CVD sobre aços inoxidáveis 304L.

Palavras-chave: Filme de Diamante. Laser de Dióxido de Carbono. Aço. Revestimento.

STUDY OF INTERFACES BY LASER CLADDING FOR CVD DIAMOND DEPOSITION ON STAINLESS STEEL

ABSTRACT

The union of the unique diamond properties (highest hardness, low friction, and high corrosion resistance) with steel (most common substrate material) provides a new solution for steel in critical mechanical and severe environmental conditions. However, CVD (Chemical Vapor Deposition) diamond coating directly on steel comes with several issues. The fundamental reasons for the lack of adhesion are the iron catalytic effect on the formation of graphite bonds, the high carbon solubility in iron at CVD temperature and high mismatch in thermal expansion coefficient of diamond and steel. Several articles describe the PVD (Physical Vapor Deposition) or electroplated interlayer to acts as an intermediate barrier. In the present thesis, the diamond film coated steel with an intermediate barrier deposited by laser cladding. In this novel technique, laser irradiation melts the powder (preplaced) and the substrate surface to create the coating. We used the silicon carbide, titanium and copper powders. Each powder has a specific role. A thin layer of SiC/Ti promoted the high CVD diamond nucleation and chemical bond to the substrate. A thick layer of SiC/Cu reduced the high residual stress induced by steel substrate. The phases responsible for the diffusion blocking were FeSi and Fe₂SiTi. The deposition of diamond films was carried out in an HFCVD reactor (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). The samples characterization included X-ray Diffraction (XRD), Raman Scattering Spectroscopy (RSS), Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM,) and Rockwell Indentation. Results showed that laser incidence dissociated partially the SiC powder forming Fe₂SiTi, FeSi, Cu₃Si phases. The results indicated that composite layer the accommodated of the high steel thermal stress. Further, this study introduced laser cladding process as a new method to create interlayers for CVD diamond growth.

Keywords: Diamond Film. Carbon Dioxide Laser. Steel. Cladding.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 - Estrutura Cristalina do Diamante.	7
Figura 3.2 - Esquema do processo de crescimento de diamante CVD.	12
Figura 3.3 - Esquema do mecanismo de crescimento de diamante CVD.	13
Figura 3.4 - Esquema dos diferentes ciclos térmicos via laser.	21
Figura 4.1 - Esquema de processo de laser cladding.	31
Figura 4.2 - Esquema das camadas de SiC.	33
Figura 4.3 - Esquema dos grupos A, B e C.	35
Figura 4.4 - Esquema das camadas alternadas SiC-Ti – fluência variável	37
Figura 4.5 - Esquema das camadas do grupo D.	38
Figura 4.6 - Esquema das camadas do grupo E.	39
Figura 4.7 - Esquema das camadas do grupo F.	40
Figura 4.8 - Esquema de um reator HFCVD.	41
Figura 4.9 - Sistema externo do reator HFCVD.	42
Figura 5.1 - Espectro de difração de raios X do aço inox.	43
Figura 5.2 - Espectro de difração de raios X do carvão de silício.	44
Figura 5.3 - Espectro de difração de raios X do titânio.	44
Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X do cobre.	45
Figura 5.5 - Deposição de diamante sem intercamada. (a) Imagem MEV-FEG da superfície, (b) Espectro Raman da grafite e (c) Espectro Raman do diamante.	46
Figura 5.6 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície após laser cladding para: (a,b) Uma camada de SiC, (c,d) Três camadas de SiC e (e,f) Seis camadas de SiC.	49
Figura 5.7 - Espectro de difração de raios X das amostras para: (a) Uma camada de SiC, (b) Três camadas de SiC e (c) Seis camadas de SiC.	50
Figura 5.8 - Linescan da seção reta de: (a) Uma camada de SiC, (b) Três camadas de SiC e (c) Seis camadas de SiC.	52

Figura 5.9 – Teste de indentação Rockwell para: (a) Três camadas de SiC, (b) Seis camadas de SiC.....	54
Figura 5.10 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre o aço para: (a,b) Uma camada de SiC, (c,d) Três camadas de SiC e (e,f) Seis camadas de SiC.....	56
Figura 5.11 - Espectro de difração de raios X de três camadas de SiC após crescimento de diamante CVD.....	58
Figura 5.12 - Espectro Raman do filme de diamante sobre: (a) uma camada de SiC, (b) três camadas de SiC, região de pico, (c) três camadas de SiC, região de vale, (d) seis camadas de SiC, região de pico e (e) seis camadas de SiC, região de vale.	60
Figura 5.13 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre aço para: (a,b) uma camada de SiC, com temperatura de superfície de 550°C....	62
Figura 5.14 - Espectro Raman do filme de diamante sobre uma camada de SiC, com temperatura de superfície de 550°C.....	63
Figura 5.15 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície após o processo de laser cladding para: (a) Grupo A, (b) Grupo B e (c) Grupo C.	66
Figura 5.16 - Espectro de difração de raios X para: (a) Grupo A, (b) Grupo B e (c) Grupo C.....	68
Figura 5.17 -Linescan da seção reta da interface para: (a) Grupo A, (b) Grupo B.....	70
Figura 5.18 - Imagem MEV-FEG dos filmes de diamante do grupo A, com tempo de deposição de: (a,a1) 90 min, (b, b1) 30 min e (c, c1) 15 min. Para o grupo B: (d, d1) 90 min, (e, e1) 30 min e (f, f1) 15 min.	71
Figura 5.19 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante do grupo C.	75
Figura 5.20 - Espectros Raman dos filmes crescidos do grupo A para: (a) 30 min e (b) 15 min. Do grupo B para: (c) 30 min e (d) 15 min.	76
Figura 5.21 - Imagem MEV-FEG (a) filme de diamante sobre uma camada de SiC, (b) filme de diamante sobre o grupo A.....	77

Figura 5.22 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície de seis camadas alternadas de SiC-Ti para: (a) sem prensagem, (b) prensagem e irradiação via laser.	80
Figura 5.23 - Linescan da seção reta da interface com seis camadas alternadas de SiC-Ti prensada, com fluência variável.	80
Figura 5.24 - Espectro de difração de raios X de seis camadas alternadas.	81
Figura 5.25 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre seis camadas alternadas.	82
Figura 5.26 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre seis camadas alternadas, com e sem prensagem uniaxial, em uma mesma amostra. A linha vermelha mostra a transição entre a parte prensada (a) e a parte não prensada (b).	83
Figura 5.27 - Espectro Raman do filmes de diamante sobre seis camadas alternadas prensada.	84
Figura 5.28 - (a,b)Imagem MEV-FEG do topo da superfície após a formação da camada via laser cladding e (c) mapeamento da superfície.	85
Figura 5.29 - Espectro de difração de raios X do grupo D.	86
Figura 5.30 -(a) Imagem MEV-FEG do filme de diamante e (b) Mapeamento da superfície.	87
Figura 5.31-(a, b) Imagem MEV-FEG do topo da superfície após as irradiações via laser cladding e (c) Mapeamento da superfície.	88
Figura 5.32 - Espectro de difração do grupo E.	89
Figura 5.33 -(a, b) Imagem MEV-FEG do filme de diamante.	90
Figura 5.34 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo E.	91
Figura 5.35 - (a, b) Imagem MEV-FEG do topo da superfície do grupo F e (c,d) mapeamento da superfície.	92
Figura 5.36 - Teste de indentação Rockwell sobre a amostra do grupo F.	93
Figura 5.37 - Espectro de difração de raios X do grupo F.	94
Figura 5.38 - Linescan da seção reta da interface do grupo F.	94
Figura 5.39 -(a, b) Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre o grupo F.	95
Figura 5.40 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo F.	96

Figura 5.41 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo F, crescido por 4h.....	97
Figura 5.42 - Espectro de difração de raios X do filme de diamante crescido sobre o grupo F.....	98
Figura 5.43 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície de: (a) uma camada de SiC e (b) grupo A.....	103

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1-Parâmetros do laser para camadas de SiC.....	33
Tabela 4.2-Parâmetros do laser para camadas alternadas de SiC-Ti–fluência variável.....	36
Tabela 4.3-Parâmetros do laser paraTi-SiC/90%SiC-10%Cu.....	39
Tabela 4.4 -Condições de crescimento de diamante micro e nanocristalino....	42
Tabela 5.1-Rugosidade superficial do filme de diamante sobre três e seis camadas de SiC.....	59
Tabela 5.2-Filmes de diamante sobre substratos de aços encontrados na literatura.....	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
ESA	Electrostatic Self-Assembly
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
FEG	Field Emission Gun
DEDALO	Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
TEM	Transverse Electro-Magnetic
PDDA	Poly(diallyldimethylammonium chloride)
TEM	Modo Transversal Eletromagnético
PSS	Poly Sodium Styrene Sulfonate
HPHT	High Pressure High Temperature
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
MCD	Microcrystalline Diamond
NCD	Nanocrystalline Diamond
DDP	Diferença de Potencial
UNCD	Ultra-nanocrystalline Diamond
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe	Ferro
Si	Silício
C	Carbono
Cu	Cobre
Al	Alumínio
V	Vanádio
Mo	Molibdênio
WC	Carbeto de Tungstênio
SiC	Carbeto de Silício
AlN	Nitreto de Alumínio
ZrN	Nitreto de Zircônio
CrN	Nitreto de Cromo
B	Boro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Ti	Titânio
H ₂	Hidrogênio Molecular
H	Hidrogênio Atômico
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
K	Kelvin
Kbar	Quilobar
mL	Mililitro
g	Gramma
mm	Milímetro
N	Newton
kW	Quilowatt
μm	Micrometro
KeV	Quilo elétron Volt

cm ²	Centímetro quadrado
nm	Nanometro
GPa	Gigapascal
Ra	Rugosidade aritmética
Rq	Rugosidade quadrática
Rz	Rugosidade total

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 Diamante	7
3.1.1 Diamante: estrutura e propriedades.....	7
3.1.2 Técnicas de Deposição.....	8
3.1.3 Deposição química a partir da fase vapor (CVD).....	9
3.1.4 Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD).....	10
3.1.5 Filme de diamante microcristalino (MCD)	11
3.1.6 Filme de diamante nanocristalino (NCD)	13
3.1.7 Diamante sobre substratos de aço	15
3.2 Laser Cladding.....	16
3.2.1 Laser	16
3.2.2 Processamento via laser.....	20
3.2.3 Processo via Laser Cladding	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Técnicas de Caracterização	27
4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG)	27
4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	28
4.1.3 Difratometria de Raios-X.....	29
4.1.4 Indentação Rockwell.....	30
4.2 Preparação do Substrato	30
4.3 Processo de Laser Cladding.....	31
4.4 Deposição de diamante CVD.....	40
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1 Caracterização do substrato e dos pós.....	43

5.2	Deposição direta de diamante CVD em substrato de aço	46
5.3	Camadas de SiC.....	48
5.4	Camadas alternadas de SiC-Ti- fluência fixa	66
5.5	Camadas alternadas de SiC-Ti- fluência variável	79
5.6	Camadas de Ti-SiC/SiC-Cu e Ti-SiC/90%SiC-10%Cu	85
5.7	Comparação dos resultados com a literatura	99
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	107
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
	ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA	123

1. INTRODUÇÃO

A proposta desta tese consiste no desenvolvimento de meios que possibilitem a aplicação de uma camada intermediária, via laser cladding, para a deposição de filme de diamante CVD aderente em substratos de aço.

O diamante é interessante pela sua gama de propriedades físicas extremas: maior dureza (90 GPa), maior condutividade térmica a temperatura ambiente ($2.103 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$), baixo coeficiente de expansão térmica ($0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Em relação a qualquer outro material natural, o conjunto de propriedades físicas, químicas e mecânicas do diamante é superior [1].

A deposição de filme de diamante em substrato de aço combinaria a elevada dureza do diamante com a tenacidade do aço, resultando em excelentes propriedades de resistência ao desgaste.

No entanto, há a formação de uma fuligem gráfica entre o filme de diamante crescido diretamente sobre o substrato de aço, em razão de três principais problemas. Primeiro, o efeito catalítico do ferro na nucleação preferencial da grafite; o segundo, a alta solubilidade do carbono gasoso no aço e o último problema é a grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o aço inox 304 L ($17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e o diamante ($1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Esses fatos proporcionam uma delaminação espontânea do filme de diamante [2].

Isso significa que a deposição de diamante sobre substratos ferrosos não é realizada tão facilmente. De fato, essa é uma das maiores restrições dos revestimentos com diamante CVD, já que o aço é largamente empregado nas aplicações industriais.

A fim de solucionar esses problemas, a literatura mostra o uso de uma intercamada entre o aço e o revestimento de diamante. Essa camada intermediária deve bloquear a difusão do ferro para a superfície do substrato e a difusão do carbono no interior do aço, durante a deposição de diamante CVD. Além disso, a camada deve possuir um coeficiente de

expansão térmica intermediário entre o aço e o diamante; permitir a nucleação, o crescimento e a adesão com o filme de diamante CVD. Por exemplo, recentemente, Bareib et al.[4] criaram um revestimento de diamante sobre aço usando uma intercamada de TiBN feita através de um forno CVD e Sun et al.[5] empregaram Al e Al/AlN como intercamadas, pelo processo de sputtering para a deposição de diamante sobre substrato de aço.

Neste trabalho empregou-se o processo de laser cladding para a formação da barreira intermediária. Este método para criação de barreira intermediária para materiais ferrosos é o caráter inovador no projeto. O processo baseia-se no rápido aquecimento local da superfície, promovido pela absorção da radiação do feixe e em seguida, pelo seu rápido resfriamento [6]. A absorção e o tempo de interação do laser são características que interferem diretamente na camada depositada. Esses recursos oferecem excelente capacidade de fabricação com alta precisão, alta qualidade, processamento sem contato e de alta eficiência, alta capacidade de controle, facilidade de automação e tempo de processamento reduzido. Além da versatilidade e rapidez no emprego do laser, qualquer pó ou mistura de pós podem ser irradiados e fundidos na superfície do substrato.

O substrato de aço escolhido foi o inox 304 L. A justificativa para seu uso é devido à lacuna encontrada na literatura em termos de bons resultados de adesão do filme de diamante ao substrato, já que dentre os aços, esse possui o maior coeficiente de expansão térmica.

O carbeto de silício (SiC) foi empregado como material base para a criação da camada intermediária, em função de seu baixo coeficiente de expansão térmica de $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, intermediário entre os coeficientes do substrato e do diamante e é totalmente compatível com o crescimento de diamante por CVD. Ao longo do projeto de doutorado, foram adicionados os pós de titânio e cobre, criando, por este modo, uma mistura de pós. Os resultados mostraram que a incidência do laser dissociou parcialmente o pó de SiC formando as fases Fe_2SiTi , FeSi e Cu_3Si . A camada compósita

criada promoveu uma acomodação térmica das elevadas tensões residuais nos filmes de diamante. Estes resultados são relevantes e inéditos.

O presente trabalho de doutorado foi realizado no grupo DIMARE (Diamante e Materiais Relacionados), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE) em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica (DEDALO) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv-DCTA), onde foi realizado o processo de laser cladding.

Além desta introdução, no segundo capítulo desta tese estão descritos seus objetivos. No terceiro capítulo são apresentadas as revisões bibliográficas sobre os aspectos do laser, laser cladding, e também do diamante, seu histórico, mecanismos de deposição e reator HFCVD. A descrição das técnicas de caracterização e testes que foram feitos nos substratos e filmes são mostradas no quarto capítulo. Também é feita uma descrição do procedimento de preparação do substrato de aço. No final deste capítulo é feita a descrição específica do reator de HFCVD empregado para depositar os filmes de diamante microcristalino e nanocristalino. No quinto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos durante o desenvolvimento e a evolução das deposições de diamante CVD em substratos de aço. O sexto capítulo é destinado às conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

Esta tese de doutorado tem como objetivos principais:

- Obter filmes de diamante CVD aderentes em substratos de aço inox 304, através da técnica CVD assistida por filamento quente (HFCVD);
- Desenvolver tecnologia de tratamento de superfícies de aplicações de revestimentos cerâmicos pelo processo de laser cladding, como camada intermediária.

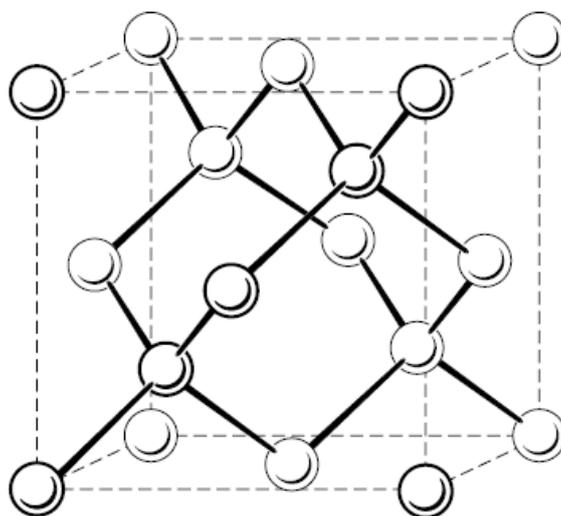
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Diamante

3.1.1 Diamante: estrutura e propriedades

Em temperatura e pressão ambientes, o diamante é um polimorfo metaestável do carbono. A grafite e o diamante são as formas mais conhecidas de substâncias puras de carbono encontrado na natureza. A diferença entre eles é a forma de como os átomos de carbono estão arranjados. O cristal de diamante é definido como duas redes cúbicas de face centrada interpenetrantes, deslocadas ao longo da diagonal principal por $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, como é mostrada na figura 3.1. Na estrutura de rede do diamante, cada átomo de carbono tem coordenação tetraédrica, formando fortes ligações covalentes com seus quatro vizinhos através de orbitais híbridos sp^3 . A estrutura formada é totalmente covalente [7].

Figura 3.1 - Estrutura Cristalina do Diamante.



Fonte: Adaptada de [8]

Na estrutura de rede da grafite, cada átomo de carbono forma ligações covalentes a três átomos vizinhos através dos orbitais híbridos sp^2 . Os planos paralelos são ligados entre si, por ligações do tipo Van der Waals.

A dureza, a condutividade térmica, e o módulo de elasticidade do diamante são os mais elevados dentre todos os materiais conhecidos. O

diamante ainda apresenta uma serie de polítipos, tais como: cúbico, 3C-hexagonal e 2h diamante-hexagonal, conhecido como lonsdaleíta. As outras formas cristalinas de carbono são *carbyne*, com hibridização sp^1 , os fulerenos, com uma combinação de hibridizações sp^2 e sp^3 , entre outras [10].

3.1.2 Técnicas de Deposição

Mesmo com suas excelentes propriedades físicas, o uso do diamante natural na engenharia é restrito, devido basicamente pela sua escassez e pelo seu elevado custo. As primeiras tentativas de sintetizá-lo foram feitas empregando o grafite como material base, porém, este é termodinamicamente estável a temperatura e pressão ambiente, restringindo sua conversão para o diamante [7].

Com base nos princípios de formação do diamante natural, isto é, sob condições de elevada temperatura e pressão, o método de sintetização de alta temperatura e pressão foi desenvolvido em 1955, pela General Electric, que ficou conhecido pelo método HPHT (High Pressure High Temperature). Eram empregadas pressões de 55 kBar e temperaturas em torno de 1600 K [11]. Este método é empregado na produção de pequenos cristais de diamante sintético, que são utilizados nos processos industriais de corte-polimento. Mesmo assim, era necessário desenvolver um método que explorasse as propriedades do diamante em filmes finos.

Em paralelo com a tecnologia HPHT, Eversole [12] desenvolveu um novo método no qual utilizou baixa pressão e temperatura, em condições fora do equilíbrio termodinâmico. O processo CVD (Chemical Vapor Deposition), isto é, deposição de diamante a partir de uma fase gasosa, foi o primeiro método em que ocorreu o crescimento de diamante sob baixas pressões, porém as taxas de crescimento de diamante eram extremamente baixas e além do diamante, outras formas de carbono estavam presentes no filme depositado, isso limitava o uso desta técnica de deposição.

Em 1981, Setaka e seus colaboradores [13], apresentaram à comunidade científica uma nova descoberta no processo de deposição de diamante via CVD. Nesse novo método, o grupo de pesquisadores utilizou um filamento quente para a ativação da mistura de gases, isto é, do hidrogênio e hidrocarbonetos. Este método ficou conhecido como HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition).

3.1.3 Deposição química a partir da fase vapor (CVD)

A condição básica para o crescimento de diamante CVD sobre um substrato é a existência de uma fase gasosa em estado de não equilíbrio termodinâmico próxima ao substrato, criada pelo processo de ativação do gás contendo carbono e as moléculas precursoras do crescimento. Essa ativação pode ser feita por filamento quente, plasma, corrente direta, radio frequência, micro-ondas, tocha de acetileno, etc. A diferença entre essas técnicas são a área de deposição, a taxa de crescimento, a qualidade cristalina do filme de diamante, a uniformidade, etc [13].

O método CVD envolve a reação química em fase gasosa sobre a superfície do substrato. O metano é o principal gás contendo carbono empregado na síntese do diamante. O hidrogênio molecular também é adicionado para o favorecimento da formação de ligações sp^3 , funcionando como principal diluente da mistura gasosa. As condições de crescimento pelo método CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. A condição de não equilíbrio termodinâmico é possível devido à presença de altas concentrações de hidrogênio atômico na fase gasosa durante o processo de crescimento [14]. A avaliação termodinâmica nesta condição indica que o diamante formado em hidrogênio é mais estável que o grafite.

O tamanho do grão de diamante é influenciado pela composição do gás, taxa de fluxo, pressão, temperatura do substrato, espessura do filme e pré-tratamento da superfície (semeadura de diamante). Com a alteração desses parâmetros, um filme de diamante pode possuir características desde similares ao diamante natural (apenas ligações sp^3) até um filme

grafítico (ligações sp^2). O aumento da razão de metano/hidrogênio eleva a taxa de crescimento, promovendo a redução do tamanho do cristal devido à elevada densidade de nucleação do filme de diamante, por outro lado, o ataque seletivo de fases gráficas pelo hidrogênio atômico diminui, favorecendo o aparecimento de defeitos. [15]. Em relação à temperatura de deposição do filme de diamante CVD, usualmente a temperatura do substrato é superior a 600 °C para diamante microcristalino. Essa condição promove o crescimento preferencial do diamante em relação à grafite [16][17].

Em substratos de diamante natural, o crescimento de diamante pode ser homoepitaxial, a estrutura de diamante é simplesmente estendida átomo a átomo já que o arranjo tetraédrico de ligação sp^3 já está presente no substrato. Já para substratos não-diamante, o mais comum crescimento é do diamante policristalino, mas também foi relatado o crescimento heteroepitaxial. Como resultado, o tempo de indução para o crescimento é relativamente longo. É necessário o emprego de uma sementeira com diamantes, a fim de diminuir o tempo de incubação. Os métodos incluem o uso de pastas de diamantes, sementeira com pós de diamante, polarização negativa do substrato, etc [18],[19][20].

3.1.4 Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD)

Neste tipo de reator, a ativação da mistura gasosa é fornecida pelo filamento aquecido [21]. Metais como o tântalo e o tungstênio são os mais empregados. Estes filamentos reagem com o carbono, da fase gasosa, formando carbetos metálicos. Esse processo provoca mudanças de suas resistividades, diminuindo suas vidas úteis. A energia adicionada aos gases no interior do reator é puramente térmica, com isso o hidrogênio molecular é dissociado em hidrogênio atômico sobre a superfície dos filamentos o que dá início à ativação do processo [1].

A pressão na câmara é mantida, tipicamente, a cerca de 30-50 Torr, enquanto a temperatura do substrato é da ordem de 700-900 °C [22].

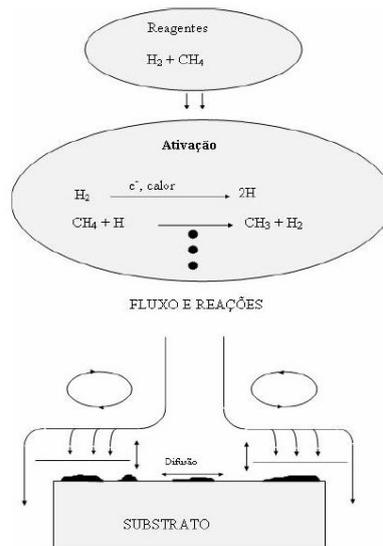
3.1.5 Filme de diamante microcristalino (MCD)

Os filmes de diamante microcristalinos são crescidos em uma atmosfera rica em hidrogênio, usualmente com 2% de metano dissolvido em hidrogênio, os cristais de diamante possuem uma forma alongada na direção do crescimento, formando uma estrutura colunar de grãos.

O processo de deposição se inicia com a inserção dos gases reagentes no interior da câmara, hidrogênio (H_2) e metano (CH_4), (figura 3.2.) Quando os gases passam pela região de ativação, neste caso, o filamento quente, eles são ativados quimicamente. A ativação é a criação de radicais livres e hidrocarbonetos ativados através dos processos de dissociação do hidrogênio molecular e do hidrocarboneto [23]. As espécies químicas oriundas da ativação são dependentes da natureza, da quantidade de gás, pressão e temperatura do reator. Elas são transportadas por convecção ou difusão para a superfície do substrato. Na superfície do substrato, as espécies podem adsorver e reagir com a superfície, desorver e liberar-se para a fase gasosa ou difundir através da superfície.

O hidrogênio atômico é o componente mais importante na fase gasosa, pois ele estabiliza a estrutura sp^3 do diamante, evita a grafitização do filme, atacando seletivamente as estruturas do tipo sp^2 e produz radicais ativos, dentre eles o CH_3 , que é a espécie ativa predominante para o crescimento microcristalino [24]. Além disso, o hidrogênio atômico estabiliza a superfície de diamante já formada, tornando-a mais estável que a grafite [15][7].

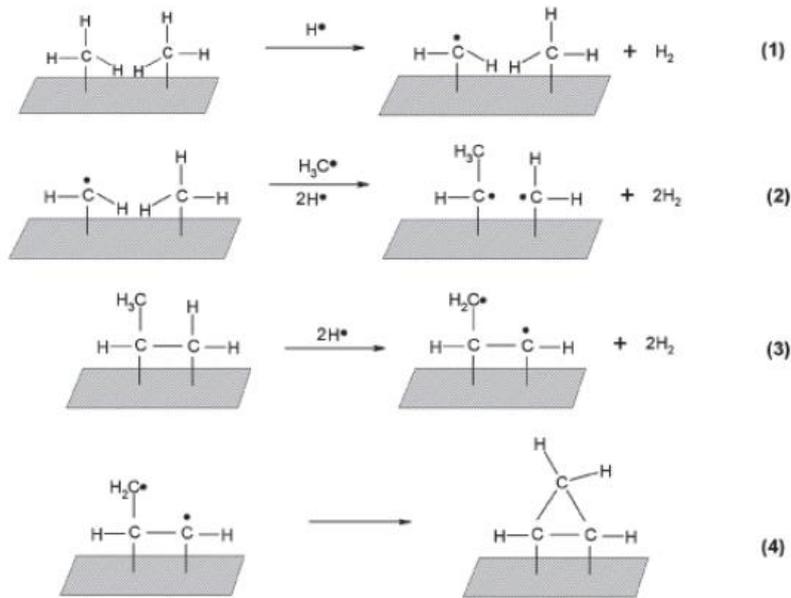
Figura 3.2-Esquema do processo de crescimento de diamante CVD.



Fonte: Adaptada de [23]

O crescimento de diamante microcristalino é descrito, de forma simplificada, conforme a figura 3.3. Na primeira etapa, o hidrogênio atômico captura um dos H ligados ao carbono superficial, formando H_2 e deixando a superfície com um sítio ativo. Na próxima etapa, outros dois H são capturados e um radical metila da fase gasosa colide com o sítio ativo formado na etapa anterior, adicionando um carbono à rede. Na terceira etapa, outros dois H são capturados da superfície, formando novos sítios ativos. Na última etapa, dois radicais de carbono se ligam, fechando a superfície e dando continuidade à rede cristalina do diamante. Portanto, a deposição de diamante é considerada como uma adição gradual de átomos de carbono à rede de diamante já existente, catalisada pela presença saturada de hidrogênios atômicos [24].

Figura 3.3-Esquema do mecanismo de crescimento de diamante CVD.



Fonte: Adaptada de [24]

A cinética de crescimento de diamante gera três diferentes morfologias de superfície: a superfície quadrada (100), a superfície triangular (111) e uma superfície menos bem definida quando as taxas de deposição nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 100 \rangle$ se equivalem. Estas taxas de crescimento são dependentes da temperatura do substrato e da composição da fase gasosa [14][25].

3.1.6 Filme de diamante nanocristalino (NCD)

Os filmes NCD são constituídos de pequenos grãos da ordem de 10–100 nm. Os filmes de NCD podem apresentar características bastante distintas. Filmes de diamante crescidos com parâmetros de deposição microcristalino com uma densidade de nucleação elevada, exibem crescimento colunar, típico de crescimento MCD, mas com tamanho de grão nanométrico. Já outros filmes não exibem a morfologia facetada dos grãos e crescimento colunar. Estes têm a aparência arredondada, muitas vezes referida como “ballas”, os grãos apresentam uma forma equiaxial e a estrutura resultante não tem direções preferenciais.

Filmes de diamante nanocristalino exibem pouca ou nenhuma renucleação. O tamanho de grão e sua rugosidade aumentam com a espessura do filme e, acima de 1 μm , os filmes tornam-se microcristalinos [26]. Os filmes NCD são crescidos em uma atmosfera contendo alta concentração de metano em hidrogênio [27] ou também pela adição de argônio na mistura gasosa [28].

O aumento da razão $[\text{CH}_4]:[\text{H}_2]$ na mistura de gases, causa uma diminuição do tamanho de grão do diamante. Os filmes perdem sua aparência facetada, tornando-se arredondados [29]. Já a adição de argônio em altas concentrações (75% da mistura gasosa) altera a cinética do ambiente de crescimento do filme, fazendo com que estes também adquiram um tamanho nanométrico. O emprego do argônio altera a convecção de hidrogênio molecular na região de ativação (filamento quente), este fato diminui a produção de hidrogênio atômico [30]. Isto favorece o crescimento de diferentes espécies, provocando uma mudança na qualidade do filme de diamante.

No caso do crescimento de nanoestruturas de diamante, muitos radicais livres e hidrocarbonetos ativos estão presentes na região de ativação, tais como H^+ , CH_3 , C_2H_2 , CH_2 , CH , C , bem como o dímero C_2 [28][31][32]. Os filmes de diamante nanocristalinos contêm uma significativa fração de volume de carbono amorfo e grafite, que são provenientes dos contornos de grãos. Devido aos contornos de grãos grafíticos, os filmes NCD são mais condutores que os filmes MCD, pois os limites de grãos proporcionam caminhos elétricos através do filme. Nesse caso, a espectroscopia Raman apresenta o aparecimento de novas bandas, que indicam principalmente a existência de um grande número de defeitos na estrutura dos filmes. A quantidade de ligações tipo sp^2 , é evidenciada pela banda G da grafite, em torno de 1550 cm^{-1} e, uma nova banda aparece por volta de 1350 cm^{-1} , referente à banda D da grafite. Uma banda em 1150 cm^{-1} com seu par em 1450 cm^{-1} é tipicamente encontrada em nanoestruturas de diamante [33].

3.1.7 Diamante sobre substratos de aço

A deposição direta do diamante sobre o aço é limitada pelo menos por três maiores obstáculos [34]–[36]:

- Atividade catalítica do ferro. O efeito catalítico leva a formação de uma fuligem grafítica sobre a superfície, a fim de estabilizar o subnível 3d incompleto;
- Alta solubilidade do carbono no ferro (elevado coeficiente de difusão). Isso resulta em um longo tempo de incubação para a deposição do filme de diamante CVD, já que grandes quantidades de carbono são transportadas para o interior do substrato;
- Elevada diferença entre os coeficientes de expansão térmica do aço e do filme de diamante. Essa disparidade promove a criação de tensões residuais compressivas no filme de diamante durante o processo de resfriamento, originando delaminações do filme de diamante.

Uma alternativa para minimizar esses problemas é o uso de uma barreira intermediária, que atua como um bloqueio difusional para o ferro e o carbono. Uma série de trabalhos revela o uso de barreiras difusionais, incluindo o uso de boretos [37], alumínio [38], silício [39], nitreto de titânio [40] e tungstênio [41]. Muitos destes trabalhos eficientemente bloquearam a difusão do ferro e do carbono. No entanto, não ocorreu a redução do valor das tensões residuais no filme de diamante. A alternativa proposta por Buijinsters et al [37] obteve baixo estresse residual, mas a qualidade do filme foi limitada. Polini et al. [42] depositou filme de diamante CVD sobre substrato de aço com uma intercamada rugosa de TiC. Os resultados demonstraram que houve uma larga distribuição de valores de estresses residuais. Os autores demonstraram a relação existente entre a rugosidade da intercamada e espessura do filme de diamante sobre o desenvolvimento do estresse e da adesão.

Hoffman et al.[43] reportaram o uso de uma camada de nitreto de cromo com espessura de 10 μm . O filme de cromo foi produzido por deposição

eletroquímica e a nitretação por fluxo de amônia. Durante a deposição de diamante, a carbonização da camada resultou na formação de algumas fases de carbetos na camada intermediária. Os resultados demonstraram uma boa adesão do filme ao substrato de aço, no entanto, o filme de diamante apresentou uma elevada tensão residual compressiva.

No trabalho de Yang et.al.[44], os filmes de diamante foram depositados sobre aço-carbono AISI 1085 com um revestimento de WC-Co como camada intermediária. A camada foi aplicada pelo processo de pulverização térmica (HVOF – High Velocity Oxygen Fuel). O inconveniente foi a necessidade da remoção do cobalto após a aplicação do HVOF.

Já no grupo de Li et.al.[45], os filmes de diamante foram depositados sobre o aço com uma camada intermediária de Cr/Al e Ti/Al, ambas aplicadas por sputtering. Essa dupla interface de metais foi eficaz na supressão da formação de grafite, durante a deposição de diamante CVD.

3.2 Laser Cladding

3.2.1 Laser

Laser é um acrônimo de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da luz através da emissão estimulada de radiação). A radiação de um feixe de laser possui como principais propriedades: monocromaticidade, a emissão da luz em uma única frequência; coerência temporal, que é a medida de quão monocromática é a fonte; coerência espacial, medida de quão uniforme é a fase na frente da onda; brilhância, que descreve a quantidade de potência irradiada pelo laser dentro de um estreito cone de divergência e direcionalidade, que define a propagação do feixe de laser em uma direção [46]. Enfim, o laser é uma fonte de radiação que fornece campos eletromagnéticos intensos e coerentes, desde o ultravioleta até o infravermelho [47].

Um laser é composto por um meio ativo, uma cavidade ressonante e uma fonte externa de energia. O meio ativo define o comprimento de onda gerado pelos fótons que é característico do material. A cavidade

ressonante é composta por dois espelhos (espelho refletor e semirrefletor) que são separados por uma distância nas quais confinam a radiação dentro da cavidade ressonante. Os fótons gerados refletem-se totalmente no espelho refletor, e são parcialmente extraídos através do espelho semirrefletor [48].

Dependendo do meio ativo, o laser possui características distintas, como o comprimento de onda. Os três tipos mais comuns de lasers são [49]:

Laser de estado sólido, o meio ativo é constituído de íons metálicos em uma matriz sólida isolante de cristal ou vidro e a radiação é proveniente de uma lâmpada ou arco. O laser de Nd:YAG é um exemplo deste tipo de meio ativo, com comprimento de onda de 1,06 μm ;

Laser de gás, o meio ativo é composto de um gás, com fonte de excitação de natureza elétrica. O laser gasoso mais comum é o de CO_2 , com comprimento de onda de 10,6 μm ;

Laser de semicondutores, o meio ativo é uma junção p-n em um diodo de tipo semiconductor;

A radiação oriunda da cavidade ressonante pode possuir diversas distribuições de intensidade. O modo eletromagnético transversal (TEM) caracteriza os diferentes modos de radiações, de acordo com o tipo de perfil de energia têm-se diversas geometrias de modos. O TEM representa uma distribuição espacial de energia do feixe. O modo TEM_{00} é chamado de modo fundamental, que apresenta um perfil de distribuição gaussiana de intensidade de energia, no qual apresenta maior concentração de energia no centro do feixe, decaindo na sua periferia [50].

Um laser com modo eletromagnético transversal de feixe gaussiano (TEM_{00}), sua intensidade máxima (I_0), está localizada em seu centro. A distribuição de intensidade do feixe de laser é:

$$I(r) = I_0 e^{-\left(\frac{2r^2}{w^2}\right)}$$

Onde I_0 é a intensidade máxima, ou irradiância, do feixe e w é o raio do feixe do laser.

A potência total fornecida pelo laser (P_{Tot}) é calculada através da integral da intensidade sobre a área. Portanto:

$$P_{Tot} = \int_0^{\infty} I_0 e^{-\frac{2r^2}{w^2}} dA$$

Com a resolução da integral, obtém-se a potência total ou a intensidade máxima, conforme a equação abaixo:

$$P_{Tot} = \frac{\pi I_0 w^2}{2} \quad \text{ou} \quad I_0 = \frac{2 \cdot P_{Tot}}{\pi w^2}$$

A Fluência ou densidade de energia de um laser com perfil gaussiano é definida pelo produto da irradiância pelo tempo de interação, através de:

$$E = \frac{2 P_{Tot}}{\pi w^2} t_i$$

Onde E = Densidade de Energia ou fluência e t_i = tempo de interação.

O tempo de interação é obtido a partir da relação:

$$t_i = \frac{2w}{v_d}$$

Onde (v_d) = velocidade de varredura.

Então:

$$E = \frac{4 P_{Tot}}{\pi w v_d}$$

Essa equação permite calcular as densidades de energia, por exemplo, para um laser de CO_2 em função dos parâmetros: potência total, velocidade de varredura e raio do feixe de laser [49][51]. Na equação, a velocidade é inversamente proporcional ao tempo de interação do feixe na amostra. Ou seja, quanto maior a velocidade de deslocamento do

feixe, menor é o tempo de exposição, conseqüentemente menor é a densidade de energia aplicada na superfície da amostra.

Quando a radiação eletromagnética incide na superfície de um substrato, parte dessa radiação é refletida, parte é transmitida e alguma é absorvida. A absorvidade (A) é definida como a razão entre a radiação absorvida e a radiação incidente. Já a refletividade (R) é a razão entre a radiação refletida e a incidente. A refletividade e a absorvidade são dependentes das propriedades físicas do substrato (nível de oxidação do substrato, rugosidade, etc.) e do comprimento de onda do feixe de laser [52].

Nos metais, a absorção aumenta com a diminuição do comprimento de onda [53]. O aumento da rugosidade superficial favorece também a absorção de energia, pois ocorrem múltiplas reflexões nos picos e vales.

A radiação é absorvida pelos elétrons livres presentes no substrato. Os fótons do feixe interagem com esses elétrons, aumentando sua energia, que é dissipada pela colisão com os átomos ou íons da rede cristalina. Em geral, nos metais, a radiação é absorvida em uma camada de 1 μm de espessura. As vibrações dos elétrons resultam em calor que é transferido para as demais camadas da estrutura do substrato, isto é, a transferência de energia é governada pela condução de calor. À medida que se eleva a absorção, a energia vibracional é incrementada e é então suficiente para romper a resistência mecânica das ligações moleculares, causando uma mudança de estado físico (fusão) [54][48][55].

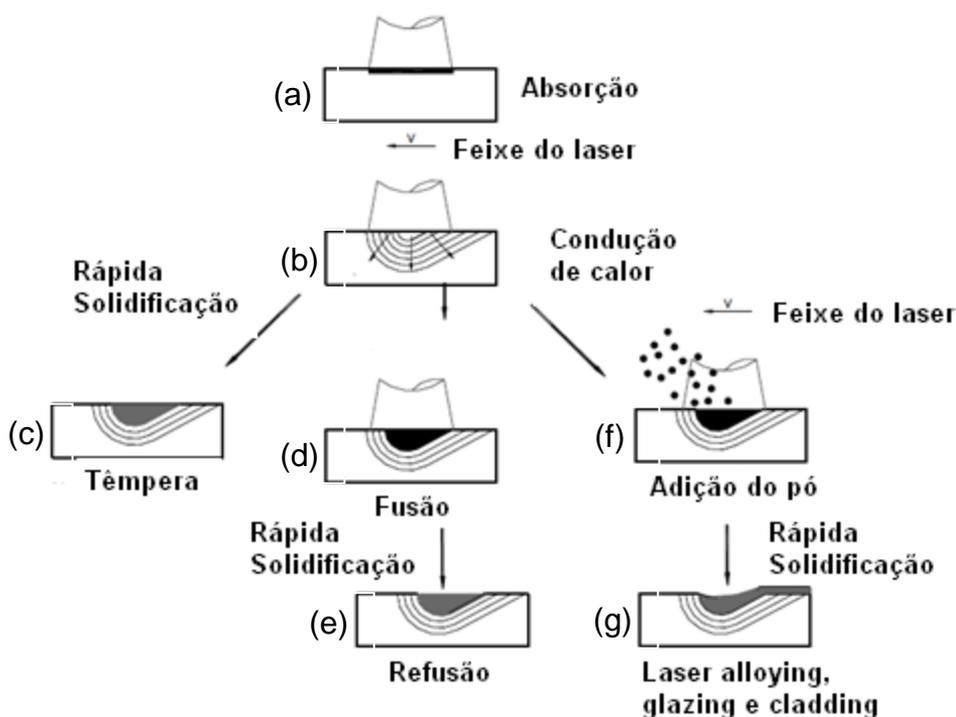
Existe uma diferença de comportamento entre a irradiação de materiais em pó e densos. As vastas absorções e reflexões entre os grãos do pó elevam sua absorção de energia [56]. Além disso, para camadas de materiais em pó, a radiação penetra a uma profundidade maior do que para os materiais densos, já que parte da radiação é absorvida na superfície do pó e a outra parte penetra através dos vazios adjacentes entre as partículas, aumentando a interação [54][57]. Portanto, devido ao espalhamento da radiação no pó, o volume de interação com a radiação é maior, e assim, a energia absorvida do laser se distribui em um volume maior.

3.2.2 Processamento via laser

O emprego do laser em tratamentos de superfície modifica as propriedades térmicas, mecânicas e químicas na superfície dos materiais. Este processo deve-se a elevada densidade de energia disponível no laser, como também a rápida transferência de calor para o substrato. O processamento de materiais por feixe de laser tem sido estabelecido como uma tecnologia de fabricação avançada. Neste processo, a temperatura na superfície do material pode ser controlada pela densidade de potência e pela velocidade de deslocamento do feixe laser. A alta energia fornecida pelo laser aquece rapidamente a superfície do substrato, que então se resfria rapidamente devido às trocas térmicas por condução. Essas características únicas fornecem alta qualidade, alta eficiência, processamento sem contato, facilidade de automação [58]. O laser abrange uma vasta variedade de tecnológicas de processamento, incluindo as modificações superficiais (têmpera, refusão, laser alloying, laser cladding, laser glazing), limpeza, texturização, soldagem, corte e perfuração a laser [59].

A absorção de energia de um feixe de laser promove diferentes ciclos térmicos na superfície do substrato. A figura 3.4 evidencia as diferentes combinações.

Figura 3.4-Esquema dos diferentes ciclos térmicos via laser.



Fonte: Adaptada de [60]

Quando um feixe de laser atinge uma superfície (a), parte do calor é absorvido e transferido para as suas camadas internas (b). O rápido resfriamento superficial proporciona o processo de têmpera (c). A têmpera via laser é feita com o intuito de um aumento de dureza superficial do substrato, através do rápido aquecimento e resfriamento da superfície do material. Neste processo, a irradiação via laser não ocasiona a fusão ou a ablação do material do substrato. Já no processo de fusão (d) via laser, a superfície do material é fundida com a irradiação do laser, neste processo ocorrem transformações microestruturais, refusão superficial (e). A alta taxa de solidificação resulta em uma microestrutura de solidificação muito fina, do tipo dendrítica [59].

A adição de uma camada de pó (f) sobre a poça fundida na superfície cria três diferentes produtos (g), que variam do tipo e da quantidade do material adicionado, que são classificados como laser alloying (liga), glazing (vidro) e cladding (revestimento).

No processo de laser glazing [61], uma fina camada da superfície do substrato é fundida e solidificada. O revestimento formado assemelha-se a um vidro. Neste processo, não ocorre à alteração da composição do substrato. Este método origina uma superfície efetiva contra o desgaste, corrosão.

O processo de laser alloying [62] consiste na adição de um pó sobre a superfície do substrato, na qual é exposta a irradiação via laser. Durante a irradiação, a superfície do pó rapidamente se funde e transfere parte de sua energia para o substrato. Nesse momento, uma interface líquida/substrato é formada, na direção do substrato, até que, o revestimento em pó é totalmente fundido, criando uma poça de fusão no substrato. Nesta etapa ocorre uma interdifusão dos elementos (revestimento em pó e do substrato). Após a solidificação, uma liga é produzida sobre o substrato.

O laser cladding também é um processo no qual o feixe do laser é usado para fundir o pó aspergido sobre a superfície do substrato [63]. Esse processo é similar ao laser alloying, exceto na diluição do substrato, que é mínima. Neste trabalho utilizou-se o processo de laser cladding.

3.2.3 Processo via Laser Cladding

Laser cladding foi utilizado pela primeira vez no final da década de 70, no Rockwell International Corporation, na Califórnia na deposição de um revestimento cerâmico em peças metálicas.

O processo de laser cladding consiste na deposição de uma camada fundida na superfície do substrato [64][65]. O material a ser depositado pode ser transferido para o substrato por alimentação na forma de arame, ou na forma de pó, por injeção ou pulverização. Com a irradiação do feixe de laser, este arame ou pó se funde e adere-se a superfície do substrato, criando por este modo, um revestimento. A profundidade de fusão no substrato é controlada de modo que, a diluição a partir do substrato seja mínima, permitindo que o revestimento formado tenha sua composição e propriedades originais preservadas. Essa tecnologia via laser tem rápido processo de solidificação, devido à energia ser absorvida em uma

camada de material fina e ser transferida ao substrato. A microestrutura da camada depositada é fina, resultando em excelentes propriedades metalúrgicas, tais como: aumento de dureza, resistência a corrosão, resistência a erosão, etc [59].

A densidade de energia deve ser ajustada para promover a fusão do pó e de uma fina camada do substrato, a fim de criar uma ligação metalúrgica. Mudanças de potência do laser e velocidade de varredura levam a diferentes modificações microestruturais no revestimento. Mahamood et. al. estudou a influência da velocidade de varredura no desenvolvimento da microestrutura e propriedade do compósito de Ti-6Al-4V/TiC. Verificou-se que o aumento da velocidade de varredura do feixe ocasionou uma menor interação do feixe com o substrato, que por este modo, aumentou a espessura do revestimento constituída de partículas não fundidas [66].

As etapas do processo de laser cladding são [48],[60]:

- Pré-deposição por pulverização do pó sobre a superfície do substrato;
- Irradiação via laser, com densidade de energia, número de ciclos de aquecimento predefinidos;
- Fusão do pó criando-se uma interface liquido/substrato, que se move na direção do substrato;
- Mistura dos dois materiais devido ao fluxo de fluido convectivo, processo de interdifusão, mas com uma pequena diluição do substrato;
- Solidificação que se inicia na parte mais fria para a quente, ou seja, do substrato, com um gradiente positivo de temperatura, solidificação direcionada;

Durante o processo de irradiação é utilizado um gás de proteção, caso o substrato ou o pó seja susceptível a oxidação. O gás é usualmente introduzido numa campânula. O gás argônio é comumente utilizado e o nitrogênio é empregado em casos que não exista a ocorrência da formação de nitretos.

Utiliza-se também o laser cladding para reparar peças de alto valor agregado [67], tais como lâminas de turbinas. Ao contrário dos métodos de soldagem, este não apresenta uma elevada zona tratada termicamente, deste modo, minimiza a fragilização mecânica da peça reparada. Outro emprego do processo é na prototipagem rápida [68], ou seja, na formação de camada por camada de geometrias complexas sem o emprego de molde; uma das vantagens é a qualidade superficial obtida, não necessitando de retrabalho.

Na seleção de materiais para revestimento e substrato, os materiais de revestimento e o substrato devem possuir propriedades físicas similares, tais como ponto de fusão, coeficiente de expansão térmica e módulo de elasticidade. Uma elevada diferença entre os pontos de fusão dificulta a formação da ligação metalúrgica na interface. Similarmente, a tensão residual na interface é elevada caso os coeficientes de expansão térmica sejam de ordens de magnitude diferentes. Além desses fatores, o material de deposição deve possuir boa molhabilidade sobre o substrato, isto é, a tensão superficial do material deve ser menor que a tensão superficial crítica do substrato [69].

Os materiais de revestimentos, normalmente são: ligas a base de Co [70], Ni [71], carbetos de silício [72], alumina [73], carbetos de tungstênio [74], carbetos de titânio [75]. Bartkowski e seus colaboradores [74] criaram revestimentos de compósitos de Stellite-6 com a adição de 30% e 60% de carbetos de tungstênio em matriz de aço, aplicados por laser cladding. Verificaram que o aumento da porcentagem de carbetos de tungstênio fundido na superfície levou ao aumento da dureza na seção transversal do substrato.

Kaibin et.al.[76] utilizaram o processo de laser cladding para reparar peças. Eles depositaram múltiplas camadas de aço inoxidável 308 L com um laser de fibra, afim de reparar a superfície fragilizada de um aço inoxidável 316 L. Os resultados mostram a obtenção de uma ligação metalúrgica entre o revestimento e o substrato. Carcel et.al.[77] melhoraram a resistência à alta temperatura e as propriedades

tribológicas da liga Ti_6Al_4V com a deposição do revestimento intermetálico de TiAl, estabelecendo-se a ligação metalúrgica entre o substrato e o revestimento. A dureza medida no revestimento (430 HV) foi mais elevada do que a dureza típica da liga de TiAl (250-300 HV).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, serão descritas as técnicas de caracterizações empregadas no desenvolvimento desta tese e, também, os materiais e procedimentos para a irradiação via laser e a deposição de diamante CVD.

4.1 Técnicas de Caracterização

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Fonte de Elétrons por Emissão de Campo (FEG, do inglês, Field Emission Gun) é um tipo de microscópio eletrônico apto a produzir imagens de alta ampliação (até 1.000.000 x) e resolução de até 1 nm. Nesta técnica incide-se um feixe de elétrons acelerado sobre a amostra que varre a superfície do material cristalino. Quando os elétrons penetram na amostra, um número de interações que ocorrem podem resultar na emissão de elétrons ou fótons a partir de, ou através, da superfície. A interação entre o feixe e amostra permite obter imagens produzidas por elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios X [78].

Elétrons secundários (ES) são elétrons ejetados da amostra devido às interações inelásticas dos EP com elétrons pouco energéticos da banda de condução dos metais. Por definição, ES possuem energia <50 eV, mas a grande maioria possui energia entre 2 e 5 eV.

Já os sinais de elétrons retroespalhados (ERE) vêm das colisões elásticas e inelásticas nas quais a mudança de direção é suficiente para ejetá-los da amostra. Possuem energia desde 50 eV até a energia dos elétrons primários do feixe. A resolução depende do material. Quanto maior o número atômico do material, menor o volume de interação, maior a resolução. Os ERE são empregados para contraste de composição, já que a emissão dos ERE é relacionada ao número atômico do material

Outro fenômeno importante devido ao impacto dos elétrons é a emissão de raios-X pelo material sob análise. Como os raios X emitidos são

característicos do material, é possível realizar uma análise por dispersão de raios X - EDX (do Inglês: Energy Dispersive X-ray), para determinar a composição química semiquantitativa da amostra. O fornecimento dos elementos químicos em uma distribuição espacial é chamada de *elemental mapping*, onde o feixe de elétrons varre a área selecionada, informando a concentração dos elementos encontrados. Já no processo de *linescan*, uma linha é selecionada para a obtenção de um gráfico correspondendo a concentração versus posição do elemento químico. As imagens de MEV-FEG foram usadas para examinar a morfologia dos filmes de diamante e das camadas intermediárias. Todas as análises e imagens foram realizadas no microscópio da marca Tescan – Mira 3, pertencente ao LAS/INPE. As rugosidades superficiais foram realizadas através do software MeX Alicona, que é acoplado ao MEV-FEG.

4.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

Essa análise se baseia no exame da luz espalhada inelásticamente por um material. O termo “inelástico” é devido ao processo originar num ganho ou perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada é diferente daquela que incidiu sobre o substrato [79].

Essa diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, corresponde à frequência de vibração dos átomos do material e, em caso de materiais sólidos, da rede cristalina. Trata-se de uma técnica de espectroscopia vibracional empregada para a determinação de estruturas moleculares, quantificação, identificação de materiais e fornecimento de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. A espectroscopia Raman também é empregada para identificar as diferentes formas de carbono.

O diamante apresenta um pico bem definido em 1332 cm^{-1} . A espectroscopia Raman é sensível ao estado de tensão da rede cristalina, que é identificado pelo deslocamento da posição do pico Raman, com relação ao pico do material não tensionado. Com base na equação Equação 4.1, desenvolvida por Ager e Drory [79] é possível calcular

quantitativamente o nível de tensão residual total do filme de diamante depositado sobre um substrato.

$$\sigma = -0.567(v_m - v_0) \quad (\text{GPa}) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde v_0 é o valor do pico característico do diamante natural (1332cm^{-1}) e v_m representa o valor do deslocamento do pico Raman do filme analisado.

O estresse residual é a soma do estresse intrínseco e do estresse extrínseco. Este estresse total pode ser de compressão ou de tensão, dependendo da contribuição de cada um dos estresses [80]. O estresse intrínseco é originado no processo do crescimento do filme de diamante, por conta dos efeitos da energia superficial, defeitos na estrutura cristalina, do crescimento de diferentes planos cristalinos durante a coalescência dos grãos. O estresse extrínseco é induzido pela diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o substrato e surge durante o processo de resfriamento do reator de deposição de diamante CVD. A posição do pico do diamante pode ser deslocada para valores menores, por conta do estresse intrínseco ou para valores maiores, decorrentes do estresse térmico.

Para o conjunto substrato de aço/filme de diamante, os coeficientes de expansão térmica são diferentes. Durante o resfriamento, o aço se contrai mais, já que seu coeficiente é maior que do filme de diamante. Essa contração distorce elasticamente os cristais de diamante devido ao efeito das tensões, originando tensões do tipo compressivas; essas tensões deslocam o pico para regiões de maiores números de onda. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos usando um equipamento Horiba Scientific, pertencente ao LAS/INPE.

4.1.3 Difratomia de Raios X

A difração de um feixe de raios X é formada pelo processo de interferência construtiva e espalhamento coerente, originada pela incidência de um feixe de raios X em um material cristalino. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra,

são da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interplanares, ocorrendo interferência construtiva e diferentes padrões de difração [81].

A geração de raios X é proveniente da emissão termiônica de um filamento aquecido. Estes são acelerados devido a uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico, produzindo os raios X.

Esta técnica é empregada para a identificação de fases cristalinas, quantificação de fases cristalinas, determinação de parâmetros de célula unitária, orientação de cristalitos, determinação de tensão residual [82]. Os difratogramas desta tese foram operados a 45 kV e 40 mA e obtidos usando um sistema marca PANalytical, da série X'PertPRO localizado no LAS/INPE.

4.1.4 Indentação Rockwell

Este método é empregado para medir a dureza de um determinado material, como também avaliar a adesão entre um filme e o substrato [83][84]. A indentação Rockwell emprega a profundidade da impressão causada por um penetrador sob a ação de uma carga como indicador da medida de dureza. O penetrador pode ser um cone de diamante com ângulo de 120° ou uma esfera de aço. Neste trabalho a técnica foi empregada para avaliar a camada intermediária feita pelo processo de laser cladding. Foi usada a escala Rockwell A para a realização dos testes. As impressões foram feitas usando um durômetro da marca Reicherter, pertencente ao LAS/INPE.

4.2 Preparação do Substrato

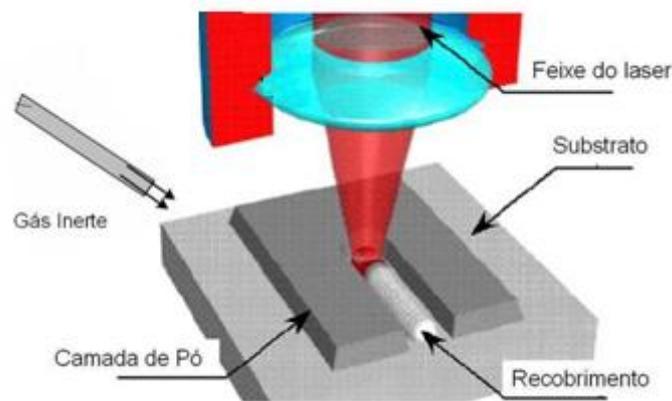
Foram empregadas amostras de aço inoxidável 304L. Os substratos foram cortados com auxílio de uma cortadeira metalográfica com sistema de refrigeração, em pastilhas de três milímetros de espessura, a partir de um tarugo cilíndrico de aço adquirido comercialmente com 12,7 milímetros de diâmetro. Após o processo de corte, as amostras foram lixadas, com lixas de granulometria 600, para a retirada das rebarbas provenientes do processo de corte.

Para a preparação das amostras para o MEV-FEG das seções transversais, estas foram cortadas, embutidas, lixadas e por fim polidas, usando pasta de diamante, com granulometria de 6 μm e 1 μm , auxiliado por uma politriz.

4.3 Processo de Laser Cladding

O processo de laser cladding foi realizado no IEAv-CTA, nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica. A Figura 4.1 mostra esquematicamente o processo, onde o feixe de laser varre a superfície do substrato, onde a camada de pó já está aspergida. Todo o processo é realizado com um fluxo de um gás inerte (N_2) de 5L/min.

Figura 4.1 - Esquema de processo de laser cladding.



Fonte: Adaptada [63]

A fonte de radiação foi um laser de CO_2 da marca Synrad, com as seguintes principais características:

- Potência de saída igual a 125 W;
- Diâmetro do feixe de 180 μm , no foco;
- Diâmetro do feixe de 540 μm , no foco;
- Comprimento de onda de 10,6 μm ;
- Modo TEM_{00} ;

Os principais parâmetros deste sistema de laser cladding são:

- **Resolução**

É o número de pulsos por polegada quadrada (ppp). É um parâmetro que relaciona a densidade de pulsos por unidade de área. O laser utilizado é um laser contínuo, porém operando em modo intermitente que caracteriza pulsos de operação e origina pontos de irradiação;

- **Velocidade de varredura do feixe**

Controla a velocidade com que o feixe irradia de um ponto ao outro. Para um aumento gradativo da velocidade de varredura do feixe, o tempo de aplicação em cada pulso diminui;

- **Número de Ciclos de Aquecimento (NCA)**

Representa o número de vezes que determinada região é irradiada pelo feixe do laser;

- **Atmosfera de Nitrogênio**

Utiliza-se este gás inerte a fim de inibir a oxidação do pó e do substrato durante o processo de laser cladding.

O método de processamento utilizado neste trabalho foi a pré-deposição do pó; em seguida é feita sua irradiação com o feixe de laser. A pré-deposição foi feita com uma pistola pneumática, onde o pó, transportado por um meio líquido, é aspergido sobre a superfície da amostra, para em seguida (após a secagem) ser irradiado. Para múltiplas camadas, foi repetido o método de processamento e a irradiação, sucessivamente.

Camadas de SiC

Preparou-se uma solução contendo a proporção de 25 g de SiC +1g de carboximetil celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde + 120 mL de álcool etílico. Após essa etapa, a solução foi inserida em um moinho de bolas, da marca RETSCH PM 100, por duas horas, a fim de reduzir o tamanho dos grãos do pó de SiC.

A tabela 4.1 mostra os parâmetros escolhidos para a irradiação.

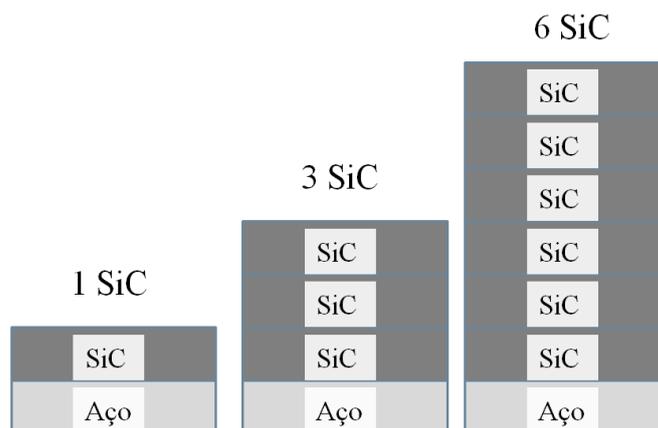
Tabela 4.1-Parâmetros do laser para camadas de SiC.

Parâmetros do laser para camadas de SiC	
Diâmetro do feixe de laser (μm)	180
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600
Número de ciclos de aquecimento	1
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	300
Atmosfera	Jato de N_2
Fluência (J/mm^2)	5,90

Fonte: Produção do autor

Primeiramente é aspergido o pó de SiC, seguido da irradiação via laser. Este processo foi repetido para a obtenção de uma, três e seis camadas de SiC. A Figura 4.2 mostra esquematicamente as camadas de SiC.

Figura 4.2 - Esquema das camadas de SiC.



Fluência: $5,90 \text{ J}/\text{mm}^2$

Fonte: Produção do autor

Camadas alternadas de SiC-Ti- fluência fixa

Para a aspersão do pó de SiC, preparou-se uma solução contendo a proporção de 25 g de SiC +1g de carboximetil celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde + 120 mL de álcool etílico.

Já para a aspersão do pó de Ti, preparou-se uma solução contendo 25 g de Ti+ 1 g de CMC + 120 mL de álcool etílico. Após essa etapa, a solução foi inserida em um moinho de bolas por via úmida, por duas horas, a fim de reduzir o tamanho dos grãos do pó de Ti. Os parâmetros aplicados para a irradiação do laser estão relacionados na tabela 4.1.

É realizada a aspersão do pó de titânio, seguido da irradiação via laser. Posteriormente é aspergido o pó de carbeto de silício, seguido da irradiação via laser.

As amostras foram divididas em três grupos: grupo A, grupo B e grupo C. Os três grupos tiveram a fluência fixada em $5,90 \text{ J/mm}^2$.

O grupo A corresponde:

- Primeira Camada: Pó de titânio;
- Segunda Camada: Pó de carbeto de silício;

O Grupo B corresponde:

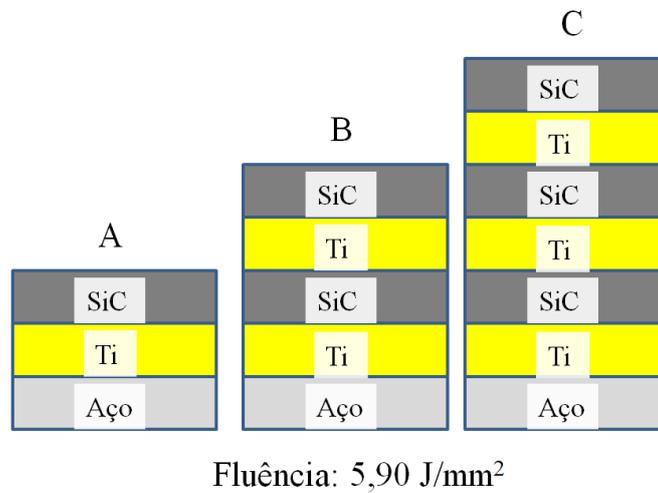
- Primeira Camada: Pó de titânio;
- Segunda Camada: Pó de carbeto de silício;
- Terceira Camada: Pó de titânio;
- Quarta Camada: Pó de carbeto de silício;

O Grupo C corresponde:

- Primeira Camada: Pó de titânio;
- Segunda Camada: Pó de carbeto de silício;
- Terceira Camada: Pó de titânio;
- Quarta Camada: Pó de carbeto de silício
- Quinta Camada: Pó de titânio;
- Sexta Camada: Pó de carbeto de silício.

A figura 4.3 mostra o esquema dos grupos A, B e C.

Figura 4.3 - Esquema dos grupos A, B e C.



Fonte: Produção do autor

Camadas alternadas de SiC-Ti – fluência variável

Neste caso, a fluência de 5,90 J/mm², relacionada com os parâmetros da tabela 4.1, foi aplicada para a primeira camada de titânio e a posterior camada de carbeto de silício.

Para as subseqüentes camadas de titânio e carbeto de silício, os parâmetros aplicados estão relacionados na tabela 4.2. A variação da fluência foi obtida pelo aumento do diâmetro do feixe do laser, no foco, mantendo a mesma potência do laser (125 W).

Tabela 4.2-Parâmetros do laser para camadas alternadas de SiC-Ti - fluência variável.

Parâmetros do laser para camadas de SiC ou Ti	
Diâmetro do feixe de laser (μm)	540
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600
Número de ciclos de aquecimento	1
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	300
Atmosfera	Jato de N_2
Fluência (J/mm^2)	1,96

Fonte: Produção do autor

Portanto:

- Primeira Camada: Pó de titânio, fluência de $5,90 \text{ J}/\text{mm}^2$;
- Segunda Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de $5,90 \text{ J}/\text{mm}^2$;
- Terceira Camada: Pó de titânio, fluência de $1,96 \text{ J}/\text{mm}^2$;
- Quarta Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de $1,96 \text{ J}/\text{mm}^2$;
- Quinta Camada: Pó de titânio, fluência de $1,96 \text{ J}/\text{mm}^2$;
- Sexta Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de $1,96 \text{ J}/\text{mm}^2$.

A figura 4.4 mostra o esquema das camadas alternadas de SiC-Ti, com fluência variável.

Figura 4.4 - Esquema das camadas alternadas SiC-Ti – fluência variável

C

SiC	1,96 J/mm ²
Ti	1,96 J/mm ²
SiC	1,96 J/mm ²
Ti	1,96 J/mm ²
SiC	5,90 J/mm ²
Ti	5,90 J/mm ²
Aço	

Fonte: Produção do autor

Camadas de Ti-SiC/SiC-Cu e Ti-SiC/90%SiC-10%Cu

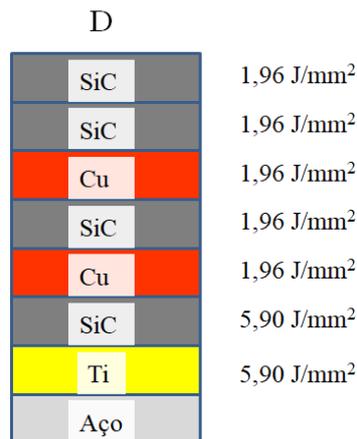
As amostras foram divididas em três grupos: grupo D, grupo E e grupo F. Para a aspersão do pó de Cu, preparou-se uma solução contendo a proporção de 25 g de Cu +1g de carboximetil celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde + 120 mL de álcool etílico. Após essa etapa, a solução foi inserida em um moinho de bolas, por duas horas, a fim de reduzir o tamanho dos grãos do pó de Cu. Foram usadas as fluências de 5,90 J/mm² e 1,96 J/mm², referentes às tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

O grupo D consiste de:

- Primeira Camada: Pó de titânio, fluência de 5,90 J/mm²;
- Segunda Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 5,90 J/mm²;
- Terceira Camada: Pó de cobre, fluência de 1,96 J/mm²;
- Quarta Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 1,96 J/mm²;
- Quinta Camada: Pó de cobre, fluência de 1,96 J/mm²;
- Sexta Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 1,96 J/mm²;
- Sétima Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 1,96 J/mm².

A figura 4.5 mostra o esquema das camadas do grupo D.

Figura 4.5 - Esquema das camadas do grupo D.



Fonte: Produção do autor

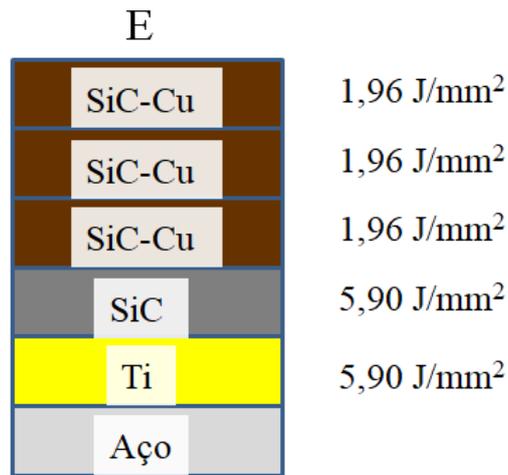
Para os grupos E e F, preparou-se uma solução contendo a proporção de 22,5 g de SiC + 2,5 g de Cu + 1 g de carboximetil celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde + 120 mL de álcool etílico. Após essa etapa, a solução foi inserida em um moinho de bolas, por duas horas, a fim de reduzir o tamanho dos grãos do pó de SiC e Cu.

O grupo E consiste do seguinte processamento por laser cladding:

- Primeira Camada: Pó de titânio, fluência de 5,90 J/mm²;
- Segunda Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 5,90 J/mm²;
- Terceira Camada: Pó de 90% de carbetto de silício - 10% de cobre, fluência de 1,96 J/mm²;
- Quarta Camada: Pó de 90% de carbetto de silício - 10% de cobre, fluência de 1,96 J/mm²;
- Quinta Camada: Pó de 90% de carbetto de silício - 10% de cobre, fluência de 1,96 J/mm².

A figura 4.6 mostra o esquema das camadas do grupo E.

Figura 4.6 - Esquema das camadas do grupo E.



Fonte: Produção do autor

Para o grupo F, a tabela 4.3 mostra os parâmetros do laser escolhidos para a irradiação via laser para a terceira e a quarta camada.

Tabela 4.3-Parâmetros do laser para Ti-SiC/90%SiC-10%Cu.

Parâmetros do laser	3ªcamada	4ªcamada
Diâmetro do feixe de laser (µm)	540	540
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600	600
Número de ciclos de aquecimento	8	8
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	2000	2500
Atmosfera	Jato de N ₂	Jato de N ₂
Fluência (J/mm²)	0,30	0,24

Fonte: Produção do autor

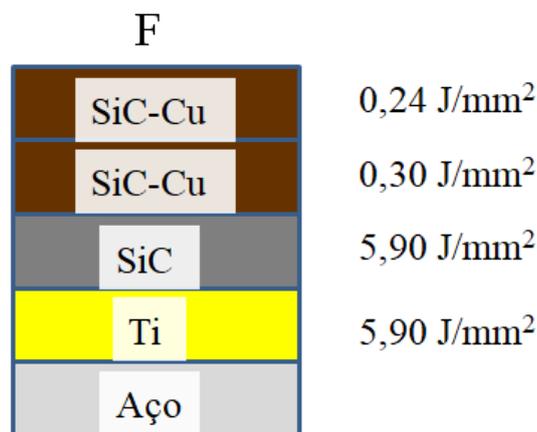
O grupo F consiste de:

- Primeira Camada: Pó de titânio, fluência de 5,90 J/mm²;
- Segunda Camada: Pó de carbetto de silício, fluência de 5,90 J/mm²;

- Terceira Camada: Pó de 90% de carbeto de silício -10% de cobre, fluência de 0,30 J/mm²;
- Quarta Camada: Pó de 90% de carbeto de silício -10% de cobre, fluência de 0,24 J/mm².

A figura 4.7 mostra o esquema das camadas do grupo F.

Figura 4.7 - Esquema das camadas do grupo F.



Fonte: Produção do autor

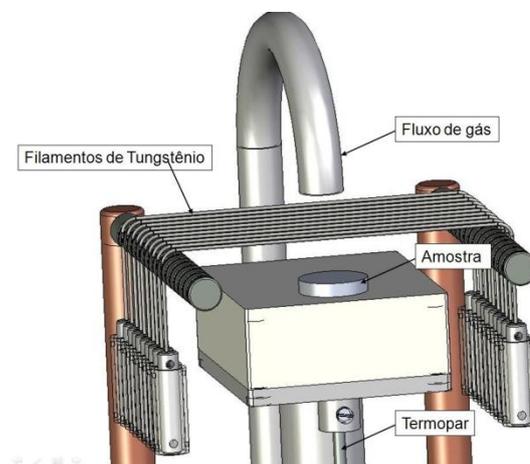
4.4 Deposição de diamante CVD

Foi empregado o mecanismo de nucleação das partículas de diamante conhecido por ESA (Electrostatic Self-Assembly) [85] para o processo de semeadura nas amostras. As amostras foram imersas durante trinta minutos em uma solução contendo água deionizada (D.I.) com o polímero de caráter catiônico solúvel em água conhecido por PDDA (do inglês - *poly(diallyldimethylammoniumchloride)*). Após esse processo, as amostras foram secas em um fluxo de nitrogênio. Por fim, as amostras foram imersas na solução de pó de diamante (4 nm) disperso em água D.I com o polímero aniônico PSS (do inglês - *PolySodiumStyrenesulfonate*) durante o período de trinta minutos. Após o término o excesso da solução foi removido com água D.I. [86].

Para o crescimento dos filmes de diamante, foi usado um reator de HFCVD, como mostrado na Figura 4.8, composto por um conjunto com 6 filamentos de tungstênio com diâmetros de 125 μm , equidistantes por 4 mm, mantidos numa temperatura de aproximadamente 2200 $^{\circ}\text{C}$. A amostra fica disposta sobre o porta substrato a uma distância de 5 mm para o crescimento com temperatura de 700 $^{\circ}\text{C}$ e 10 mm para o crescimento com temperatura de 550 $^{\circ}\text{C}$.

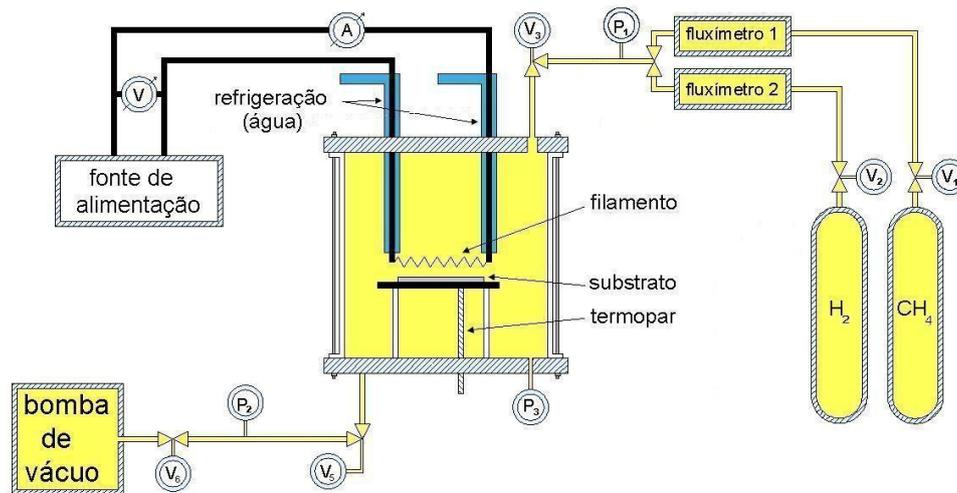
Na Figura 4.9 é mostrado o desenho esquemático do sistema externo do reator HFCVD. Duas hastes de cobre sustentam os porta-filamento, onde estão conectados os cabos ligados na fonte, que aquecem os filamentos. Os gases hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) são mantidos em recipientes distintos e misturados após a passagem por dois controladores de fluxo de massas digitais. Após a mistura, são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa. Esta câmara é ligada a uma bomba de vácuo, que mantém a pressão constante no seu interior durante todo o processo de crescimento do diamante CVD.

Figura 4.8 - Esquema de um reator HFCVD.



Fonte: Adaptada [87]

Figura 4.9 - Sistema externo do reator HFCVD.



Fonte: Adaptada [87]

As condições de crescimento MCD e NCD são listadas na Tabela 4.4

Tabela 4.4-Condições de crescimento de diamante micro e nanocristalino.

Filme de Diamante	Temperatura da superfície (°C)	Fluxo (sccm)	Pressão de trabalho da câmara (Torr)	Distância do substrato-filamento (mm)
Micro cristalino	700	98% H ₂ + 2% CH ₄	50	5
Nano cristalino	550	98% H ₂ + 2% CH ₄	50	10

Fonte: Produção do autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

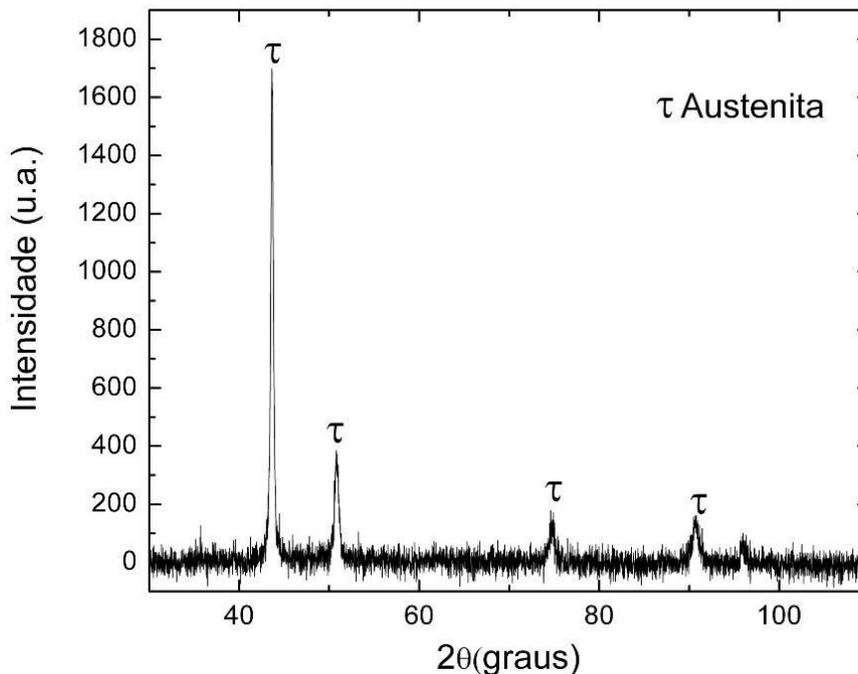
5.1 Caracterização do substrato e dos pós

A figura 5.1 mostra o espectro de difração de raios X do aço inoxidável 304L. A fase encontrada foi a austenita [88]. O aço inoxidável austenítico tem a composição de 8% Ni, 0,03 % C, 18% Cr, 1% Si, 0,045% P, 2 % Mn, com balanço de Fe.

A identificação das fases cristalinas do pó de SiC foi realizada através do difratograma apresentado pela figura 5.2 na qual verificou-se a predominância da fase romboédrica. O SiC tem mais de 200 polítipos e são distinguidos pela sequência de empilhamento de cada tetraedro ligado na bicamada Si-C [89]. O tamanho de grão médio do pó de SiC foi de 7 μm .

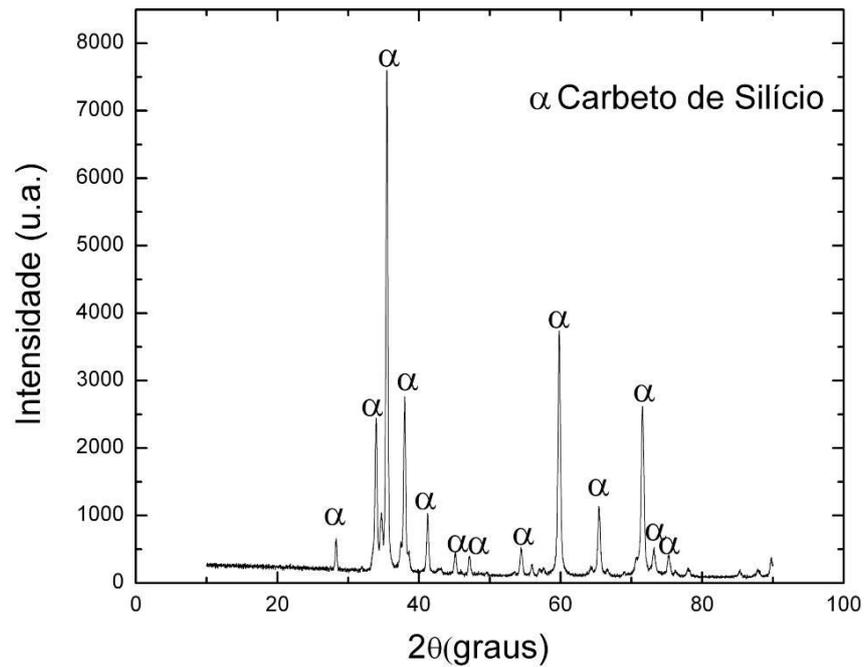
A figura 5.3 evidencia a identificação em difração de raios X do pó de titânio, utilizado na camada de Ti. A estrutura cristalina é do tipo hexagonal compacta (HCP), na qual permanece estável, do ponto de vista termodinâmico, até a temperatura de 882 °C [90]. O tamanho de grão médio do pó de Ti foi de 9 μm .

Figura 5.1 - Espectro de difração de raios X do aço inox.



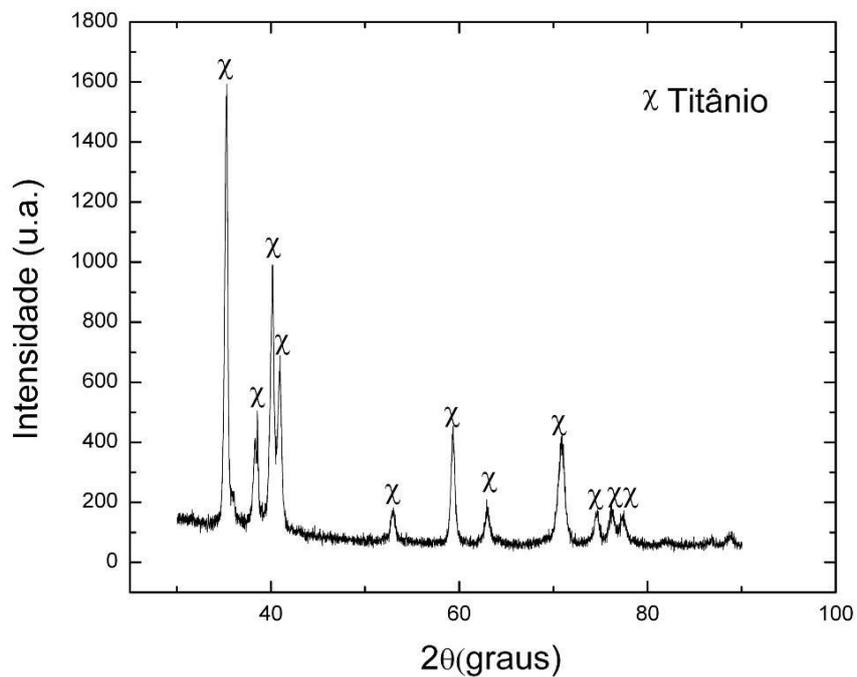
Fonte: Produção do autor

Figura 5.2 - Espectro de difração de raios X do carbeto de silício.



Fonte: Produção do autor

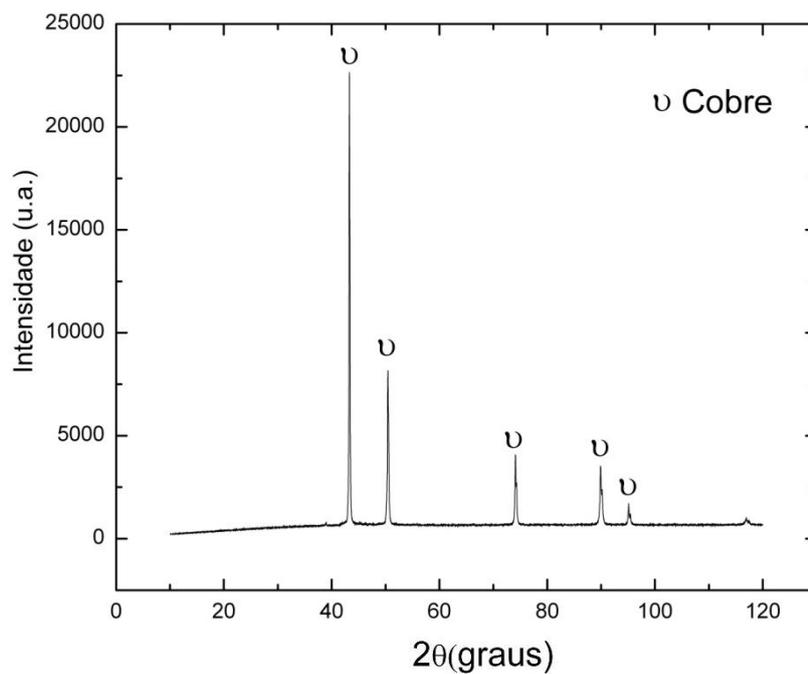
Figura 5.3 - Espectro de difração de raios X do titânio.



Fonte: Produção do autor

A figura 5.4 evidencia a identificação em difração de raios X do pó de cobre. Sua estrutura cristalina é do tipo CFC, sua dureza é baixa, material dúctil [91]. O tamanho de grão médio do pó de Cu foi de 8 μm.

Figura 5.4 - Espectro de difração de raios X do cobre.

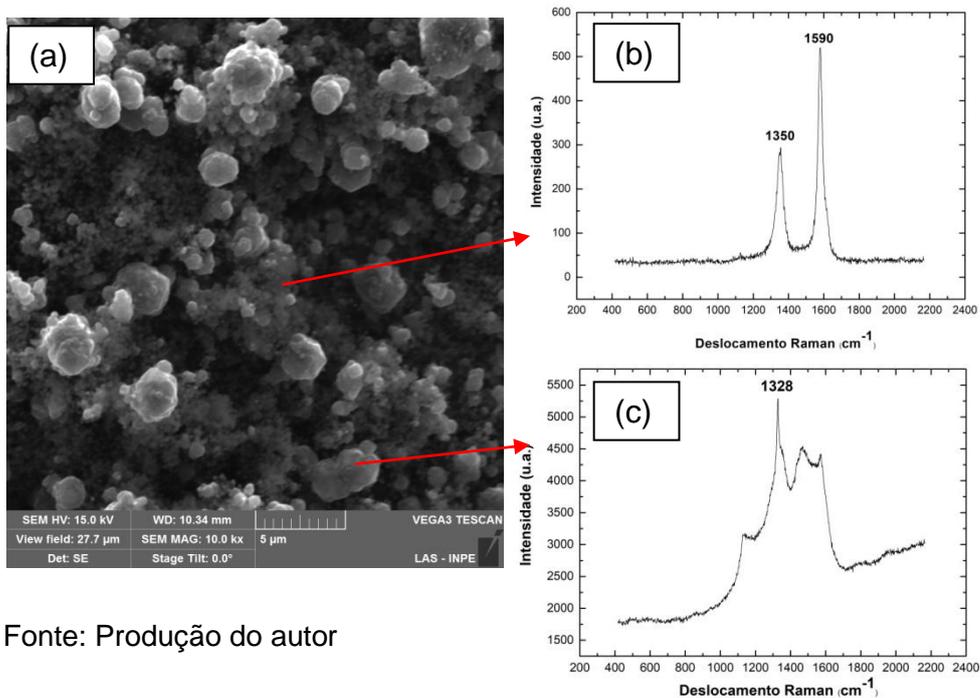


Fonte: Produção do autor

5.2 Deposição direta de diamante CVD em substrato de aço

A figura 5.5 (a) mostra a morfologia do filme de diamante crescido sobre o aço sem o uso de uma barreira difusional. O tempo de deposição foi de 3 horas e a temperatura de superfície foi de 700°C. Através da imagem MEV-FEG, pode-se observar algumas partículas esféricas de diamante sobre uma fuligem grafítica. Alguns núcleos de diamante coalesceram e cresceram sobre essa fuligem, mas de acordo com o espectro Raman da figura 5.5 (c), estes estão relaxados na superfície, já que o deslocamento Raman está abaixo do pico do diamante natural (1332 cm^{-1}), o que indica um filme com estresse residual de tração. A expansão da grafite é maior que do diamante, portanto o estresse residual total seria de compressão e de maior magnitude que do diamante. De acordo com Buijinsters et. al.[2] neste caso, o deslocamento Raman é causado principalmente pelos defeitos intrínsecos nos cristais de diamante, na qual induzem estresse de tração. A figura 5.5 (b) atesta o espectro Raman característico da grafite. A figura mostra duas bandas centradas em 1350 e 1590 cm^{-1} , correspondentes as bandas D e G da grafite, respectivamente [92].

Figura 5.5 - Deposição de diamante sem intercamada. (a) Imagem MEV-FEG da superfície, (b) Espectro Raman da grafite e (c) Espectro Raman do diamante.



Fonte: Produção do autor

Portanto, a deposição direta de filme de diamante sobre substratos de aços levam a criação de uma fuligem gráfitica devido ao efeito catalítico do ferro na nucleação preferencial da grafite. Camadas intermediárias são requeridas para resolver esse problema.

5.3 Camadas de SiC

Foram estudadas três espessuras de barreiras difusionais de SiC aplicadas pelo método de laser cladding para a deposição de diamante CVD em substrato de aço. As diferentes espessuras correspondem ao conjunto de termos de uma camada de SiC, três camadas de SiC e seis camadas de SiC. Uma camada de SiC corresponde a pulverização do pó de SiC seguida da irradiação via laser; já para três e seis camadas, esse processo foi repetido três e seis vezes, respectivamente.

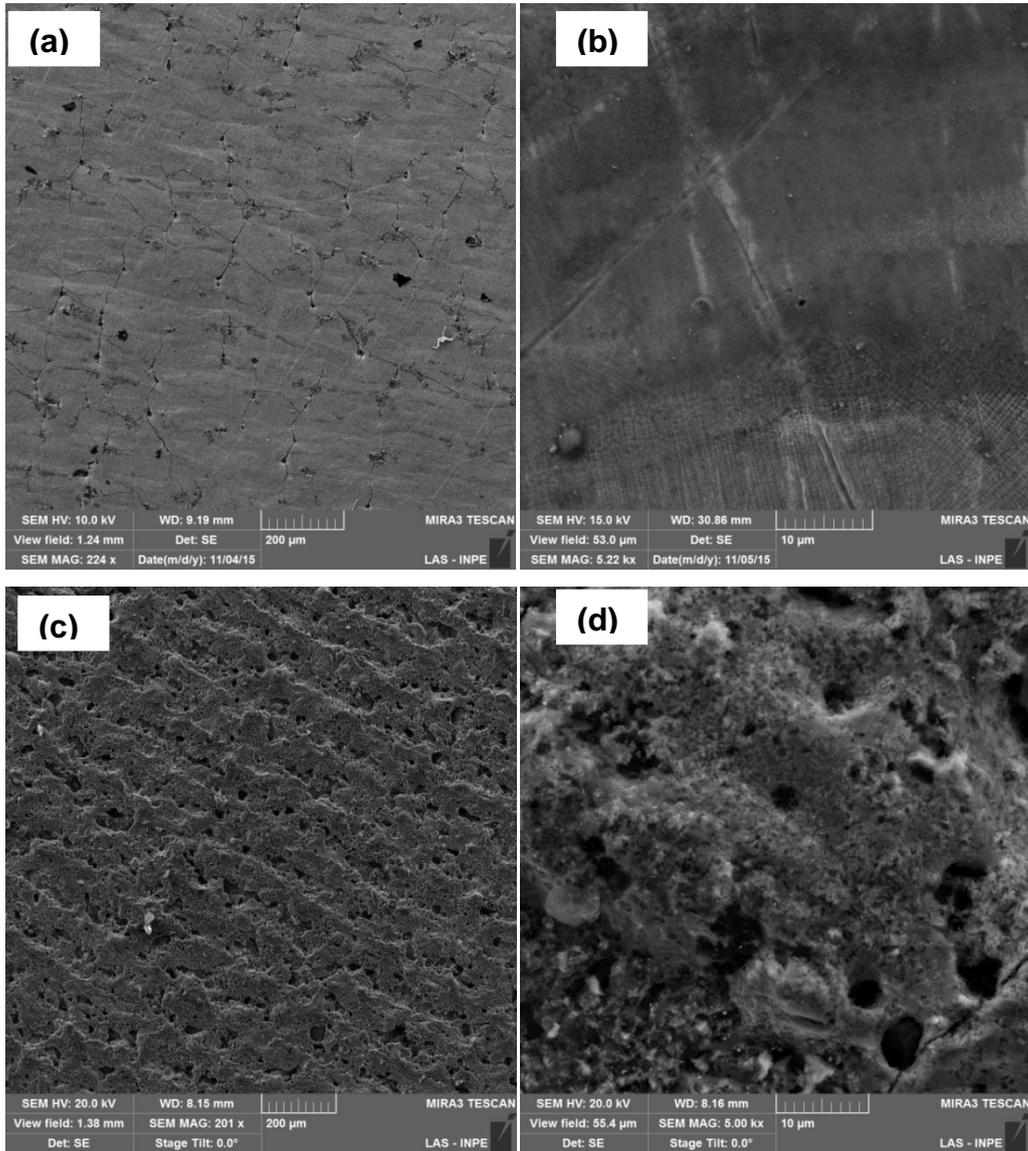
A figura 5.6 (a, b), (c, d) e (e, f) mostra a imagem MEV-FEG de topo da superfície para uma, três e seis camadas de SiC, respectivamente, depositadas por laser cladding sobre o substrato de aço inox 304. Em comparação em alta magnificação, as superfícies mostram diferenças significativas em suas morfologias. A figura 5.6 (a, b) mostra o processo de fusão, com alta difusão dos elementos do pó de SiC, as partículas de SiC não são vistas sobre a superfície do substrato.

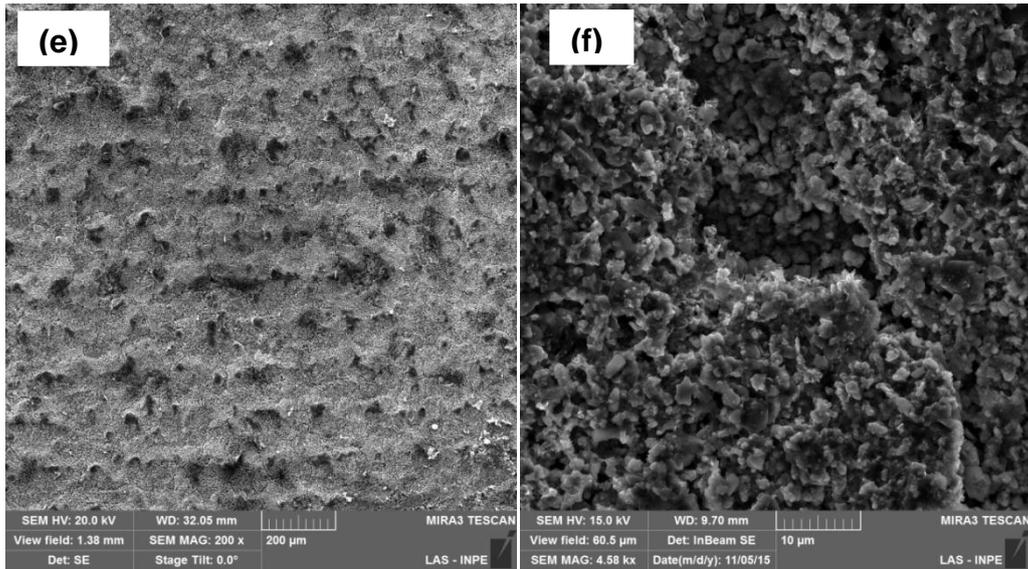
A figura 5.6 (c, d) mostra as partículas de SiC sinterizadas sobre a superfície. Já para seis camadas de SiC, a figura 5.6 (e, f) mostra uma estrutura granular de partículas de SiC sobre a superfície. Algumas partículas de SiC coalesceram, no entanto, a estrutura apresentada é do tipo esqueleto, indicando uma ligação fraca entre as partículas.

A figura 5.7 (a), (b) e (c) mostra o espectro de difração de raios X das amostras com uma, três e seis camadas de SiC, respectivamente, sobre os substratos de aço.

Portanto, uma camada de SiC obteve a fase correspondente da austenita como pico de maior intensidade e do FeSi, que indica uma dissociação do SiC durante a irradiação do laser. Para três camadas de SiC, a intensidade da fase FeSi aumentou, confirmando o processo de dissociação do SiC; há também a fase relacionada as partículas de SiC.

Figura 5.6 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície após laser cladding para: (a,b) Uma camada de SiC, (c,d) Três camadas de SiC e (e,f) Seis camadas de SiC.

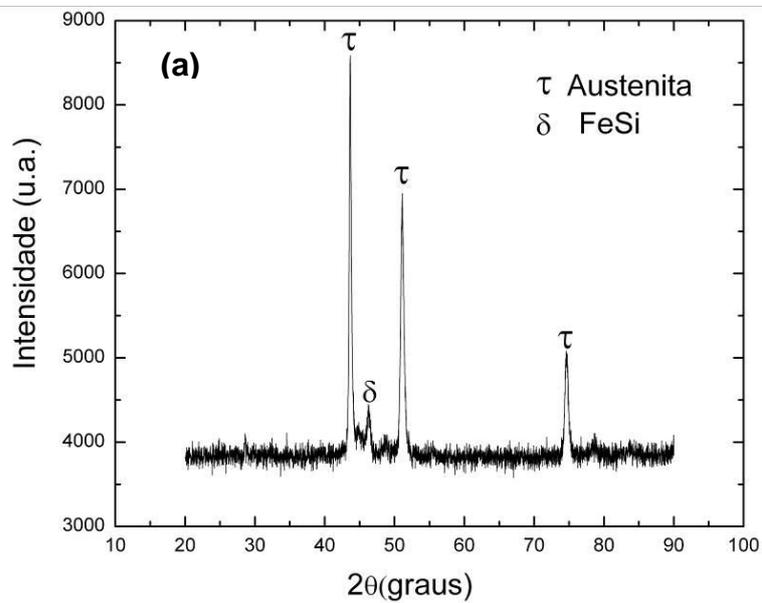


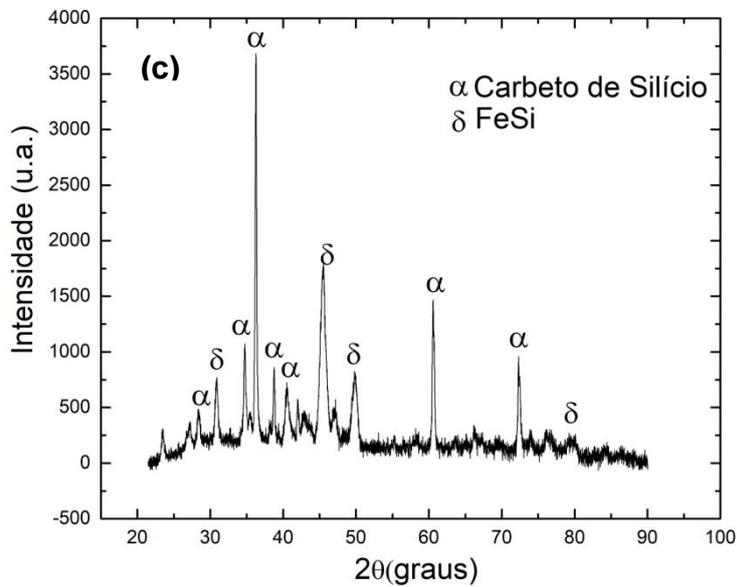
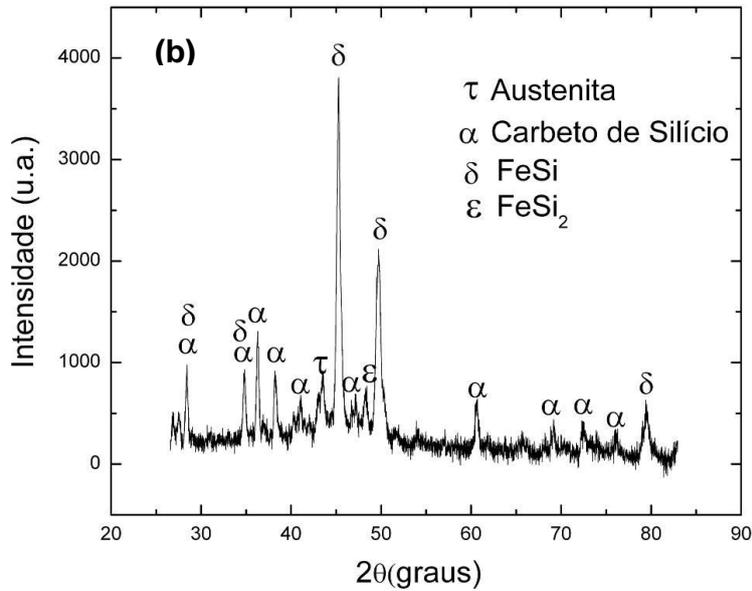


Fonte: Produção do autor

Com seis camadas de SiC, o pico relacionado à austenita desapareceu, devido ao aumento da espessura da camada intermediária, por outro lado, há ainda a fase FeSi, possivelmente encontrada entre os grãos de SiC.

Figura 5.7 - Espectro de difração de raios X das amostras para: (a) Uma camada de SiC, (b) Três camadas de SiC e (c) Seis camadas de SiC.





Fonte: Produção do autor

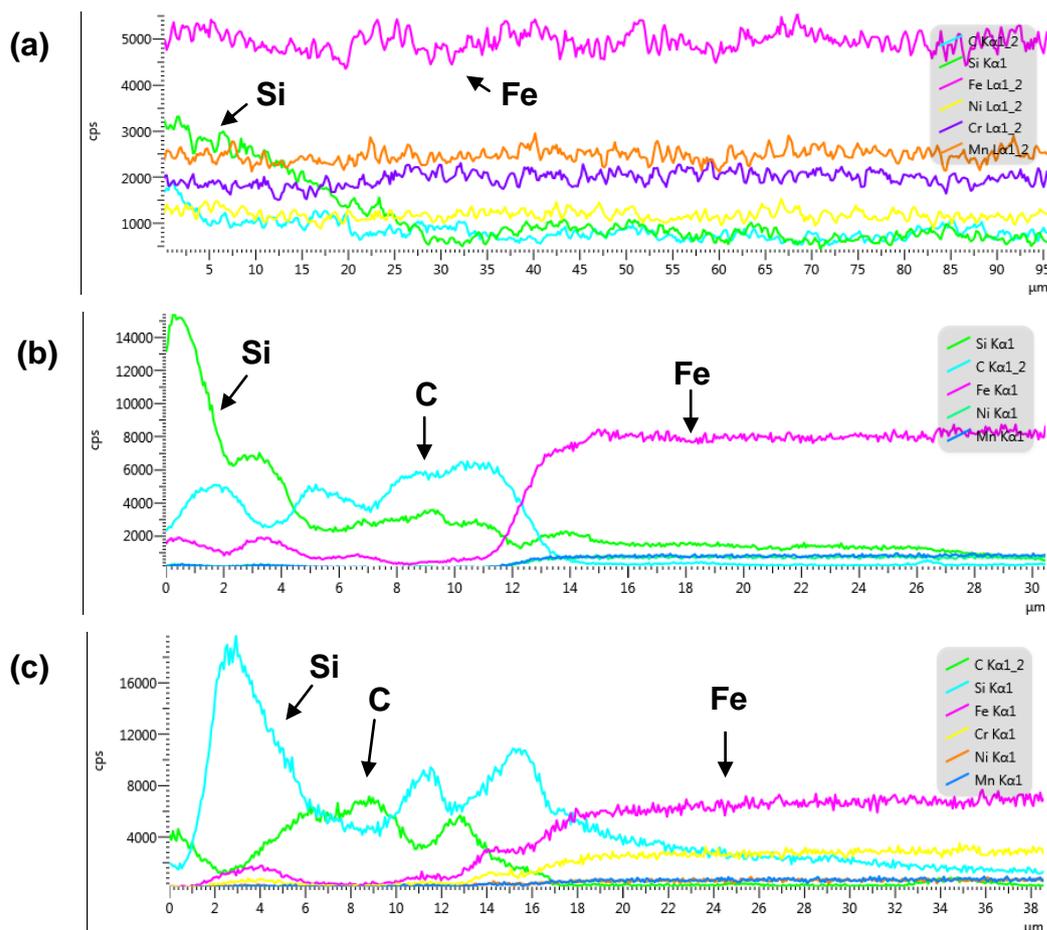
Majumdar et al.[72] encontrou a dissociação parcial do SiC durante a irradiação via laser. Em seu trabalho, também não ocorreu a formação da cementita (Fe_3C) pela reação do carbono extra a partir do SiC, que é associada com o rápido aquecimento e resfriamento durante o processo de laser. A formação da fase FeSi, é, possivelmente, oriunda da interação do ferro e do silício na poça fundida, durante a irradiação via laser. Uma interface com esta fase gera uma boa aderência resultante de difusão ao aço [93].

A fase FeSi é intermediária entre a fase rica em ferro (Fe_3Si) e a fase rica em silício (FeSi_2). A fase aparece com a difusão atômica em torno de 50% de silício [94].

De acordo com Buijinsters et al. a fase FeSi é eficiente como barreira de difusão para o ferro. A difusividade do ferro na fase FeSi é da ordem de $< 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, que é menor que a difusividade do ferro na fase Fe_3Si [39].

A figura 5.8 mostra o linescan das seções retas transversais à superfície amostras com uma, três e seis camadas de SiC. Para uma camada de SiC, (Figura 5.8 (a)), houve uma total difusão dos elementos (Si e C) para o interior do substrato.

Figura 5.8 - Linescan da seção reta de: (a) Uma camada de SiC, (b) Três camadas de SiC e (c) Seis camadas de SiC.



Fonte: Produção do autor

Três e seis camadas de SiC apresentaram uma interface diluída entre o aço e o SiC, em razão do processo de interdifusão. É importante notar a

alta difusão do silício no aço, acima de 25 micrômetros, como mostra a figura 5.8 (b, c). A elevada difusão térmica do silício, com uma camada de SiC, assegura uma excelente ligação metalúrgica. Uma forte ligação entre o revestimento e o substrato é requerida em razão do grande estresse compressivo induzido sobre o revestimento de SiC durante o resfriamento no reator de crescimento de diamante, principalmente pelo alto coeficiente de expansão térmica do aço.

A espessura do revestimento de SiC foi de 12 μm para três camadas de SiC e 18 μm para seis camadas de SiC. A espessura não foi constante ao longo da seção reta das amostras já que o revestimento possui elevada rugosidade em razão das partículas ligadas fracamente à superfície. A espessura não duplicou ao duplicar a quantidade de camadas. Provavelmente uma parte das partículas recobriu os vazios deixados pela camada anterior.

A cerca de 8 e 6 μm de profundidade a partir da superfície do substrato, como mostrada na figura 5.8 (b, c), respectivamente, é possível visualizar uma pequena quantidade de ferro difundido a partir da matriz do substrato. A presença desse ferro entre as partículas de SiC foi a responsável pela extensão da formação da fase FeSi, que provavelmente atuou como um ligante entre as partículas.

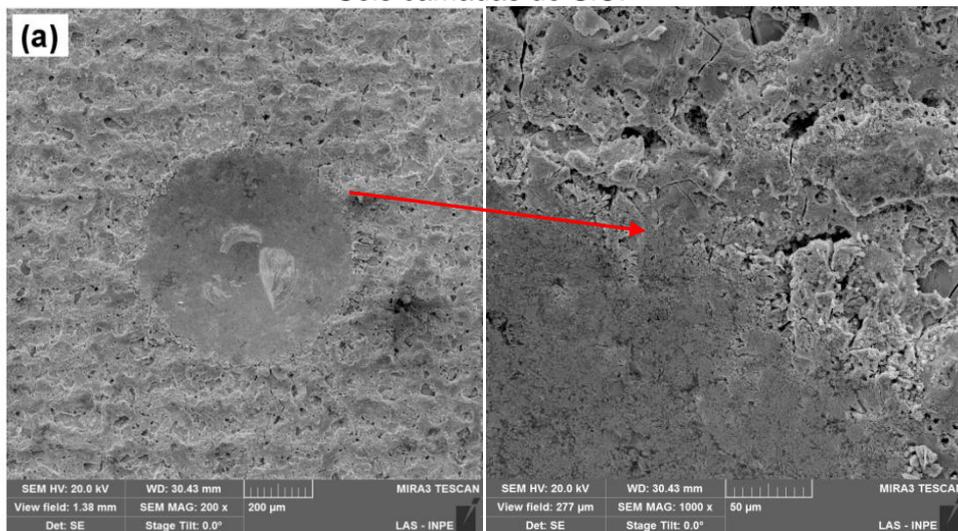
A figura 5.9 (a,b) mostra a micrografia da superfície da região indentada com carga de 600 N sobre três e seis camadas de SiC.

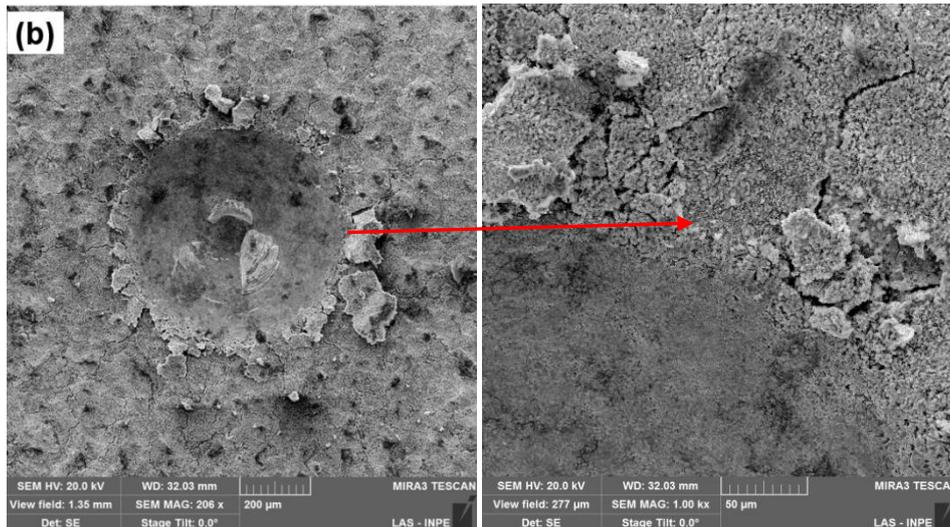
Na figura 5.9 (a) não é perceptível delaminação do revestimento ao redor da indentação, por outro lado, há o aparecimento de trincas na estrutura sinterizada. A figura 5.9 (b) mostra a área indentada com um deslocamento parcial ao redor da indentação. Em revestimentos frágeis, o estresse de contato cria esse tipo de fratura de indentação [95]. Isso indica que o revestimento formado por seis camadas de SiC possui uma maior fragilidade.

O calor absorvido pela camada de pó é transferido para o substrato por condução. A transferência de calor, se eficiente, resulta na formação de

uma poça fundida sobre a superfície do substrato. Essa fusão molha as partículas de SiC, provavelmente criando condições para a formação da fase FeSi. Possivelmente, para uma camada de SiC, o aparecimento da fase é devido a imersão total do pó na poça fundida. Até três camadas, houve transferência de calor suficiente para misturar alguma porção de átomos de ferro livre pela fusão do substrato com as camadas de SiC, para então, formar a fase. Isso resultou em uma intercamada menos frágil (Figura 5.9 (a)). Em contraste, quando o número de camadas aumentou, a transferência de calor para o substrato não foi eficiente para a formação da poça sobre a superfície do substrato. Essa condição limitou a sinterização das partículas de SiC com o ferro livre. Portanto, é necessário que ocorra a fusão superficial do substrato para que os átomos de ferro tenham mobilidade para agir como ligantes e reduzir a fragilidade da camada intermediária.

Figura 5.9 – Teste de indentação Rockwell para: (a) Três camadas de SiC, (b) Seis camadas de SiC.

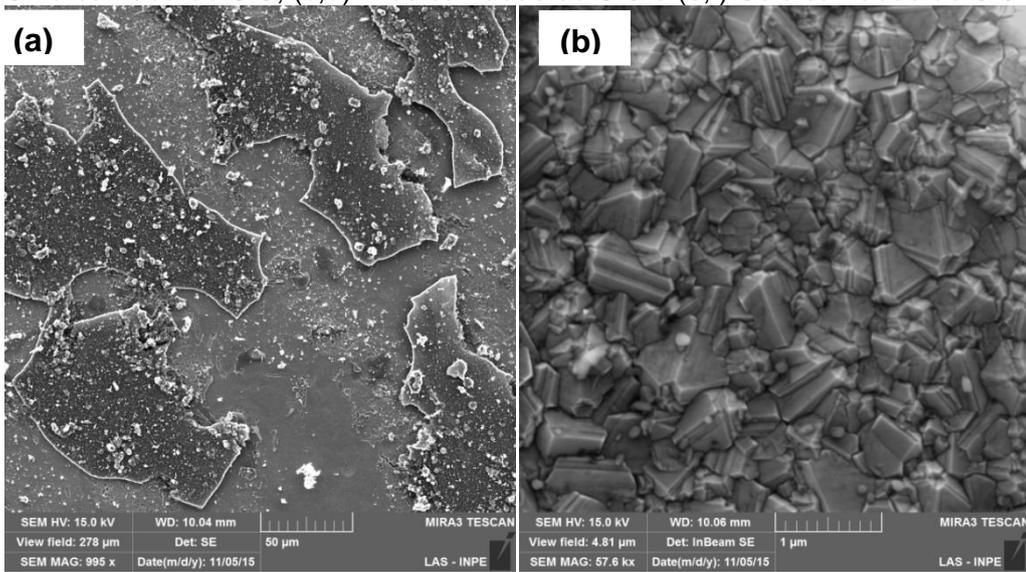




Fonte: Produção do autor

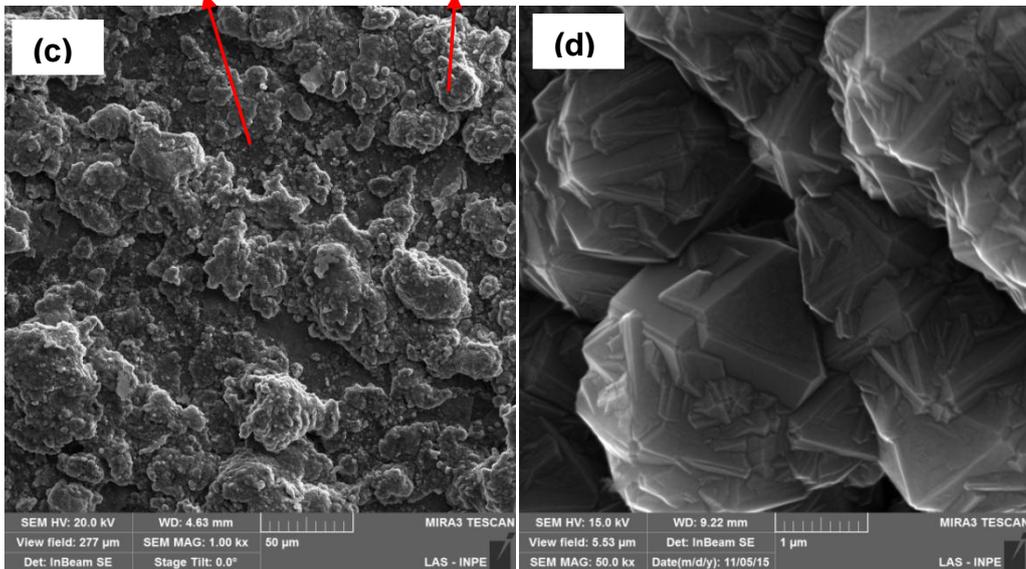
A figura 5.10 (a, b) mostra o filme de diamante crescido sobre aço com uma camada de SiC. Como pode ser observado, o revestimento de diamante fragmentou-se em pequenos pedaços. Uma explicação para essa delaminação é o alto estresse térmico induzido pelo aço durante o resfriamento do reator. O mecanismo de falha do diamante sobre o substrato revestido com a camada de SiC é diferente do aço sem a intercamada. A fragmentação em pequenos pedaços indica um filme aderente ao substrato e, sua delaminação é em razão do elevado estresse. Já sobre o substrato sem a intercamada, o diamante cresce sobre uma camada grafítica e sua fragmentação é em grandes pedaços, muitas vezes se criando um filme auto-sustentável [45]. Uma camada de SiC foi incapaz de minimizar o estresse térmico na interface, mas foi suficiente para crescer um filme de diamante de boa qualidade. A fase FeSi atuou como uma barreira difusional de modo que o ferro não estava mais livre para migrar para a superfície durante a deposição de diamante CVD.

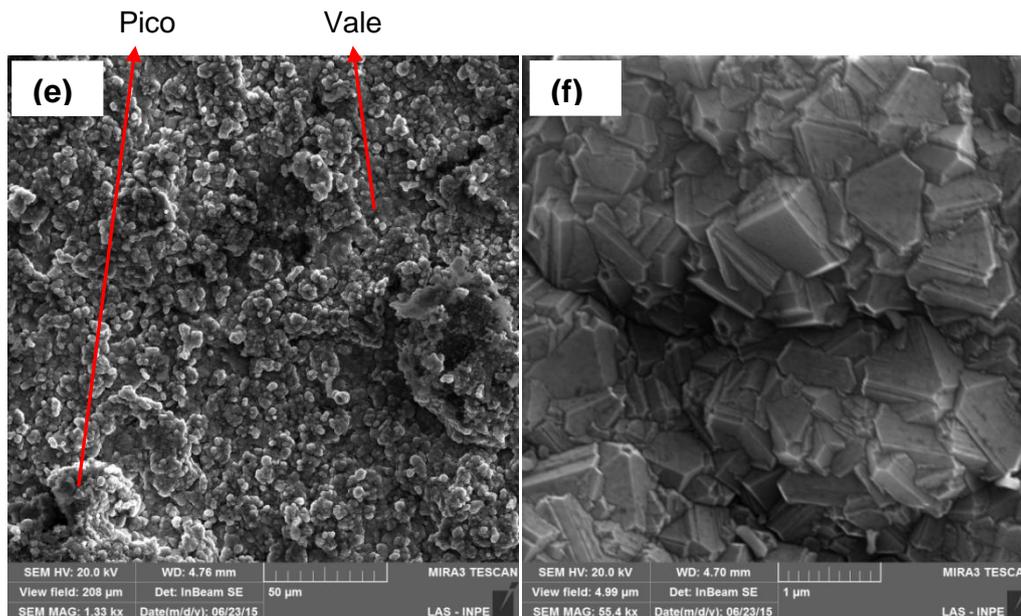
Figura 5.10 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre o aço para: (a,b) Uma camada de SiC, (c,d) Três camadas de SiC e (e,f) Seis camadas de SiC.



Vale

Pico





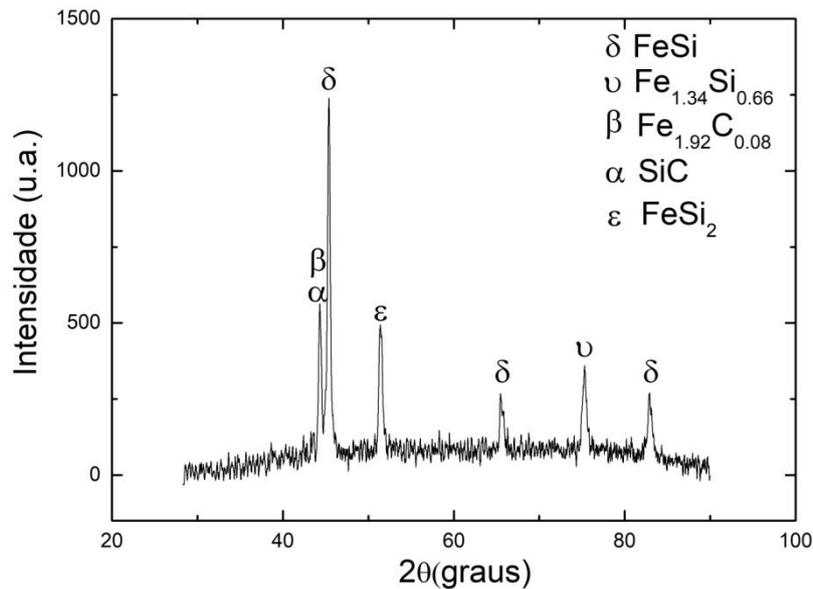
Fonte: Produção do autor

A figura 5.10 (c,d) e (e,f) mostra os filmes de diamante depositados sobre as amostras com três e seis camadas de SiC, respectivamente. Em contraste com o filme obtido com o uso de uma camada de SiC, os filmes de diamante ficaram completamente contínuos e uniformes. O processo de laser cladding cria camadas intermediárias com elevada rugosidade superficial, que aumenta a adesão do filme de diamante pelo mecanismo de intertravamento mecânico [96]. A irradiação via laser cria alta rugosidade superficial e durante os primeiros estágios de deposição de diamante, os núcleos de diamante crescem dentro da cavidade superficial da camada de SiC, produzindo o intertravamento.

A topografia da superfície em alta magnificação na figura 5.10 (b), (d) e (f) mostra os filmes de diamante policristalinos, com grãos facetados individuais ou em grupos, com morfologia da família {111} e {100}.

A figura 5.11 mostra o espectro de difração de raios X de três camadas de SiC após o crescimento de diamante CVD. Nessa amostra, o filme de diamante fragmentou-se sobre a superfície e foi removido do substrato.

Figura 5.11 - Espectro de difração de raios X de três camadas de SiC após crescimento de diamante CVD.



Fonte: Produção do autor

A partir do difratograma, pode ser inferido que a fase FeSi manteve-se como o pico de maior intensidade. O aparecimento do pico Fe_{1,34}Si_{0,66} pode ser atribuído a mínima difusão do ferro no interior da camada, que causou um aumento na concentração de ferro. Por outro lado, o difratograma também mostra o aparecimento de uma fase rica em silício (FeSi₂). Mesmo com a temperatura de deposição em 700°C, nenhum pico da grafite foi observado.

O emprego de camadas de SiC geraram a formação da fase FeSi, que foi responsável pelo bloqueio difusional durante o crescimento de diamante. A fase FeSi não é totalmente eficaz como barreira de difusão para o carbono, oriundo da fase gasosa. A formação de fases Fe_xC_y na superfície após a deposição de diamante em camadas intermediárias apenas de silício, evidencia que esta camada não resulta na completa barreira difusional de carbono [39].

Embora a fase FeSi não seja tão eficiente como barreira de difusão para o carbono, o difratograma mostrou apenas um único pico relacionado à formação de carbeto de ferro. A difusividade do carbono não prejudica a qualidade do filme de diamante, mas pode atrasar o tempo de incubação

para nucleação do filme de diamante [45]. Por outro lado, foi empregado o processo de nucleação de diamante baseado no ESA. Esse método cria uma monocamada de nanopartículas de diamante sobre o substrato funcionalizado. Então, o processo de sementeira incorpora abundantes partículas de diamante sobre a superfície, aumentando a taxa de nucleação do diamante [86].

Os filmes de diamante crescidos sobre uma superfície rugosa tendem a reproduzir a topologia da superfície até que a espessura do filme exceda o valor da rugosidade superficial. Nesse caso, os parâmetros de crescimento do diamante CVD definirão a topologia de superfície, ao invés da rugosidade da camada intermediária [97].

Os valores de rugosidade da superfície do filme de diamante coberto sobre três e seis camadas das regiões de vale e pico são mostrados na tabela 5.1.

Tabela 5.1-Rugosidade superficial do filme de diamante sobre três e seis camadas de SiC.

Rugosidade (μm)	3 camadas de SiC		6 camadas de SiC	
	Pico	Vale	Pico	Vale
Ra	2,82	1,85	2,07	1,81
Rq	3,15	2,16	2,48	2,30
Rz	3,96	2,91	3,30	3,38

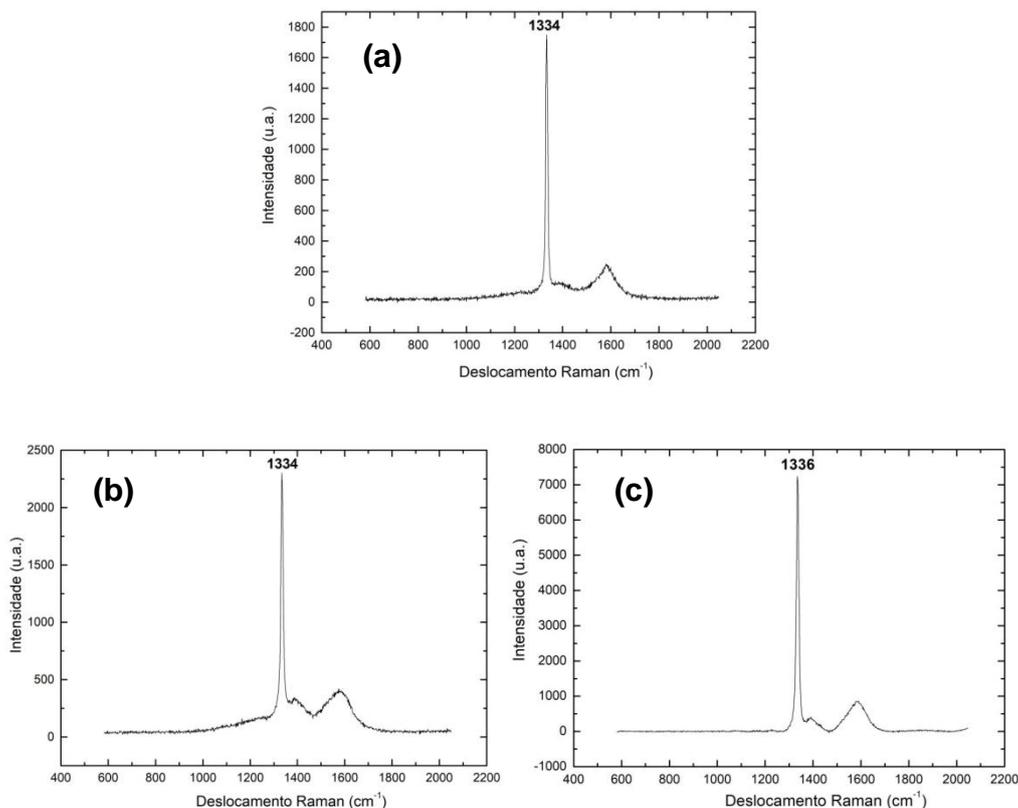
Fonte: Produção do autor

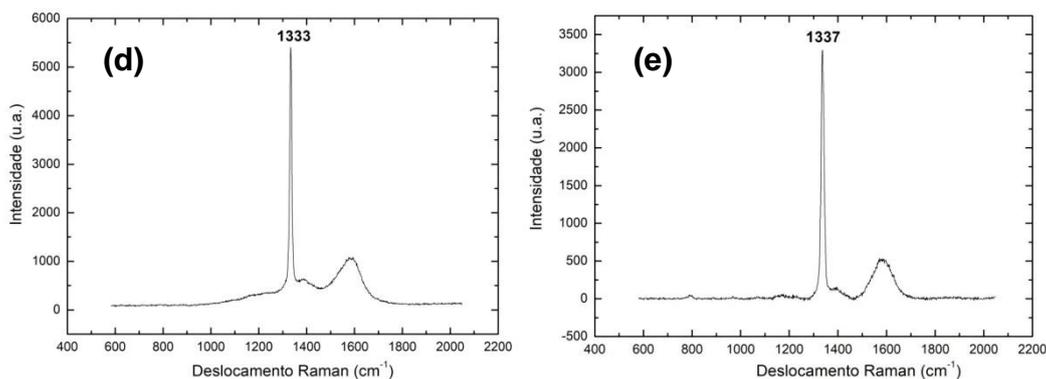
A análise de rugosidade sobre os filmes de diamante crescidos sobre três e seis camadas de SiC, mostraram que os valores de rugosidade (regiões de vales e picos) foram maiores que as espessuras dos filmes de diamante (1,3 μm). Sobre essas condições, as posições espaciais do diamante sobre a camada rugosa e a espessura do filme de diamante influenciam os valores de estresses dos filmes de diamante [42].

A figura 5.12 (a) mostra o espectro Raman do filme de diamante sobre uma camada de SiC. O pico centrado em 1334 cm^{-1} corresponde à vibração da rede do diamante. A banda observada em 1590 cm^{-1} é conhecida como banda G da grafite, referente ao carbono amorfo [29], enquanto a banda em 1380 cm^{-1} , conhecida como a banda D da grafite [98].

Embora o filme apresente regiões delaminadas, outras estão aderidas. Na área aderida, mesmo com a relaxação do estresse ao redor dela, o espectro exibiu um deslocamento Raman de 2 cm^{-1} , correspondendo a um estresse compressivo de $-1,13\text{ GPa}$. Isto pode ser correlacionado com uma boa adesão na interface; este fato reforça que a delaminação do filme foi induzida pelo estresse térmico na interface e não pela falta de aderência.

Figura 5.12 - Espectro Raman do filme de diamante sobre: (a) uma camada de SiC, (b) três camadas de SiC, região de pico, (c) três camadas de SiC, região de vale, (d) seis camadas de SiC, região de pico e (e) seis camadas de SiC, região de vale.





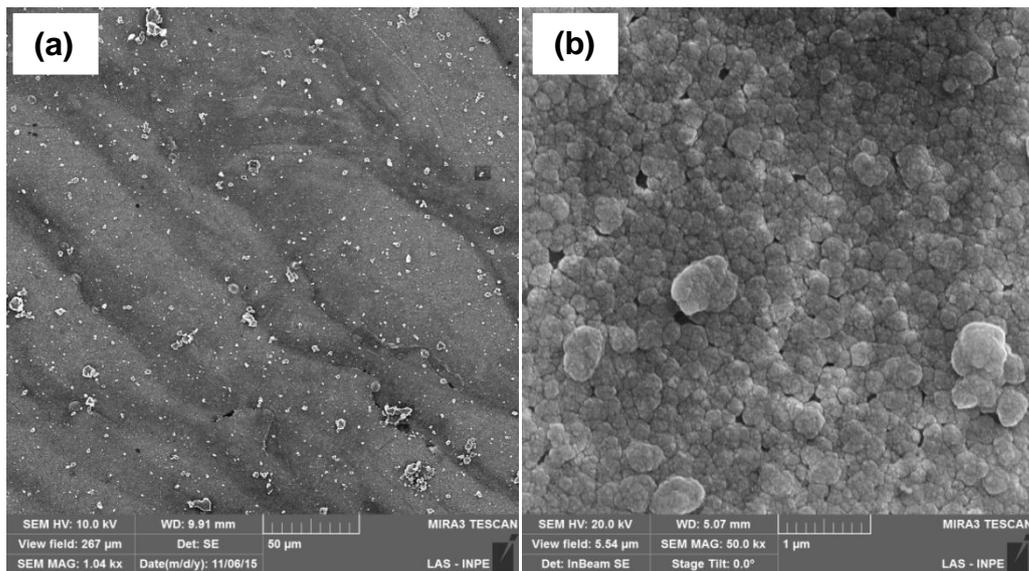
Fonte: Produção do autor

Os espectros da figura 5.12 (b, d) mostram o pico do diamante centrado em 1334 cm^{-1} e 1333 cm^{-1} , respectivamente, características da estrutura do diamante sobre os picos de três e seis camadas de SiC, coletados nas regiões de picos. Já os espectros da figura 5.12 (c, e) apresentam o pico do diamante centrado em 1336 cm^{-1} e 1337 cm^{-1} , para três e seis camadas de SiC, respectivamente, coletados das regiões de vales. É possível sugerir, então, que o local da região de pico reduziu o estresse induzido pelo substrato de aço. Além disso, o SiC tem um coeficiente de expansão térmica intermediário entre o aço e o diamante, este fato acomodou o elevado estresse térmico do aço ao longo da barreira intermediária.

Em ambos os espectros, uma elevada pureza do diamante, em razão da baixa intensidade da banda G, relacionado com uma baixa inclusão gráfica no filme.

Para diminuir o estresse térmico na interface, um filme de diamante foi crescido sobre uma camada de SiC, com temperatura de superfície a 550°C , os outros parâmetros de deposição foram os mesmos. A figura 5.13 mostra o filme de diamante crescido sobre essas circunstâncias.

Figura 5.13 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre aço para: (a,b) uma camada de SiC, com temperatura de superfície de 550°C.



Fonte: Produção do autor

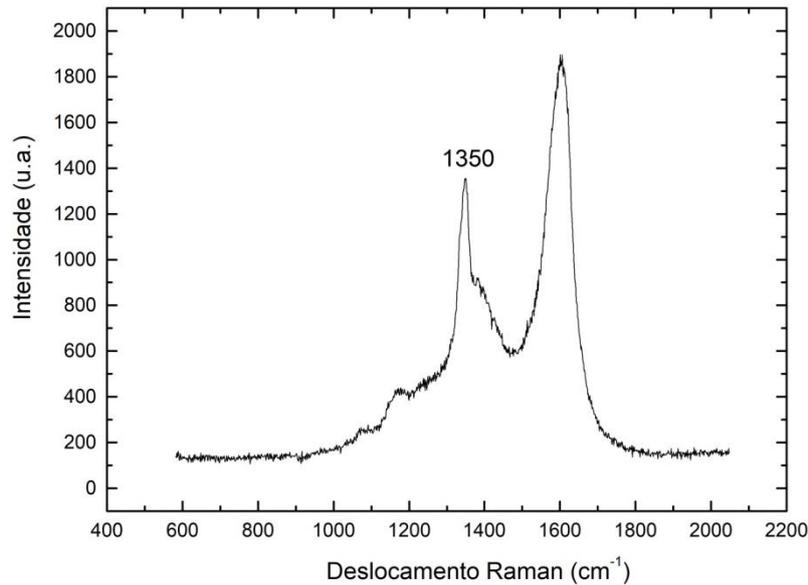
O filme de diamante depositado ficou contínuo, sem nenhuma fragmentação. A imagem em alta magnificação revela grãos de diamante em escala nanométrica, os cristais de diamante apresentam estrutura tipo *ballas-like*, com morfologia esférica. O filme crescido tem menor espessura (200nm) que os filmes crescidos a 700 °C. Menor espessura induz um menor estresse no filme. Além disso, baixa temperatura de deposição reduz o tamanho de grão, que por sua vez, também reduz o estresse. Portanto, um mínimo valor de estresse é obtido para baixas temperaturas de deposições [99].

A figura 5.14 mostra o espectro Raman do filme crescido. O espectro exhibe a banda em 1150 cm^{-1} , indicando a presença de transpoliacetileno de nanoestruturas de diamante [100]. Por outro lado, o trabalho de Mortet et al.[101] afirma que essa banda surge devido ao modo de deformação da banda CH_x em filmes de diamante nanocristalinos.

O pico em 1350 cm^{-1} é referente ao carbono sp^3 , com estresse calculado de -10,20 GPa. Apesar de o filme apresentar menor espessura, o que indicaria um nível de estresse mínimo, este foi crescido sobre uma camada de SiC, que não apresentou espessura de camada intermediária considerável, apenas um processo de refusão superficial. Isso gerou um

filme estressado, pois não houve acomodação térmica através da camada de SiC. Por outro lado, esse nível de estresse indica uma elevada aderência do filme ao substrato.

Figura 5.14 - Espectro Raman do filme de diamante sobre uma camada de SiC, com temperatura de superfície de 550°C.



Fonte: Produção do autor

Embora o efeito difusional do ferro sobre a qualidade do filme de diamante ser propenso a diminuir com a redução da temperatura, a condição específica de crescimento (10 mm de distância entre o filamento e o substrato) fornece menor concentração de hidrogênio atômico, levando por este modo, ao aumento de espécies amorfas [39].

Os valores de rugosidade do filme de diamante crescido sobre uma camada de SiC foram: $R_a = 0,348 \mu\text{m}$, $R_q = 0,437 \mu\text{m}$ e $R_z = 1,03 \mu\text{m}$. Em razão da difusão do Si e do C no aço e a deposição de grãos em escala nanométrica, a rugosidade superficial do diamante foi menor que sobre três e seis camadas de SiC. Por outro lado, a rugosidade ainda continua maior que a espessura do filme. Portanto, a rugosidade de superfície maior que a espessura do filme e a baixa temperatura de deposição do filme de diamante contribuíram para a deposição de um filme de diamante aderente, usando apenas uma camada de SiC.

É reconhecido que estruturas de nanofios de SiC podem ser sinterizadas através do aquecimento do carbono e precursores de silício na presença de ferro [102][103]. Zhuang et al.[104] desenvolveu um método para criar nanofios de SiC, no qual emprega uma fonte de ferro como catalisador e nanodiamantes para produzir nanofios de SiC/estrutura híbrida de diamante sobre substrato de SiO₂ pelo processo de MWCVD.

Nesta tese, o ferro não estava livre para migrar para a superfície durante o crescimento, para atuar como um catalisador para a formação de nanofios de SiC. Além disso, a partir das análises dos espectros Raman, não foram observados dois picos (780 e 951 cm⁻¹), referentes à nanofios de SiC [103].

Portanto, estes resultados mostraram que a camada intermediária de SiC depositada pelo processo de laser cladding sobre os substratos de aço mudaram as condições de superfície para a deposição de diamante CVD. A difusão do silício e a criação da fase FeSi suprimiram a formação de grafite sobre o aço.

Apenas uma camada de SiC foi suficiente para crescer o filme, já que o ferro não estava mais livre para migrar durante a deposição. A análise Raman mostrou uma boa qualidade do filme de diamante. No entanto, o elevado estresse residual formado na interface produziu a fragmentação do filme. A deposição em uma temperatura menor (550 °C) reduziu a espessura do filme de diamante e assim reduziu o estresse residual na interface, produzindo um filme aderente ao substrato.

O uso de três e seis camadas de SiC foram feitas para diminuir o estresse térmico, mesmo com temperatura de deposição em 700°C. A morfologia de três camadas de SiC mostrou a sinterização de partículas de SiC. Em contraste, com o uso de seis camadas, a morfologia apresentou partículas fracamente ligadas, resultando em uma estrutura frágil. Os filmes depositados sobre três e seis camadas de SiC em 700 °C, em contraste com o filme crescido sobre uma camada de SiC em 700 °C, permaneceram aderentes. Além da relaxação do estresse ao longo da

camada de SiC, a elevada rugosidade superficial da camada permitiu a estabilidade do filme de diamante.

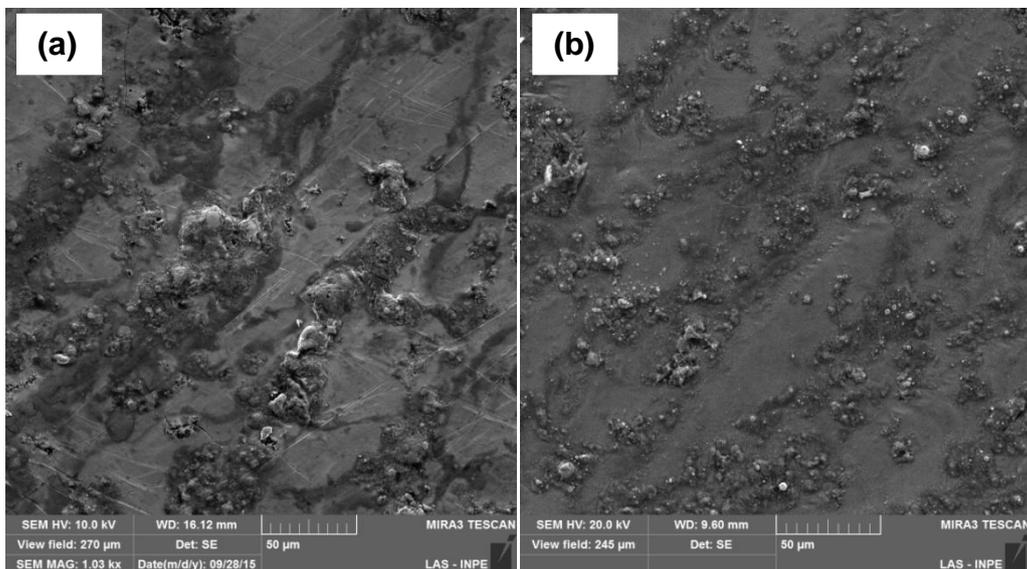
Uma frágil intercamada (três e seis camadas de SiC) pode comprometer a ancoragem do filme de diamante, se solicitado mecanicamente. Uma possível solução seria o uso de um ligante entre o pó de SiC. A partir deste fato, foi adicionada uma camada de pó de titânio intercalada com uma camada de SiC, uma vez que o titânio é altamente reativo, com a formação de interfaces de carbeto de titânio, já bastante estudadas como interface para a deposição de diamante CVD. A partir desse momento, os filmes crescidos foram microcristalinos, já que para o diamante nanocristalino, o uso de apenas uma camada de SiC foi suficiente para a deposição de filme de diamante aderente.

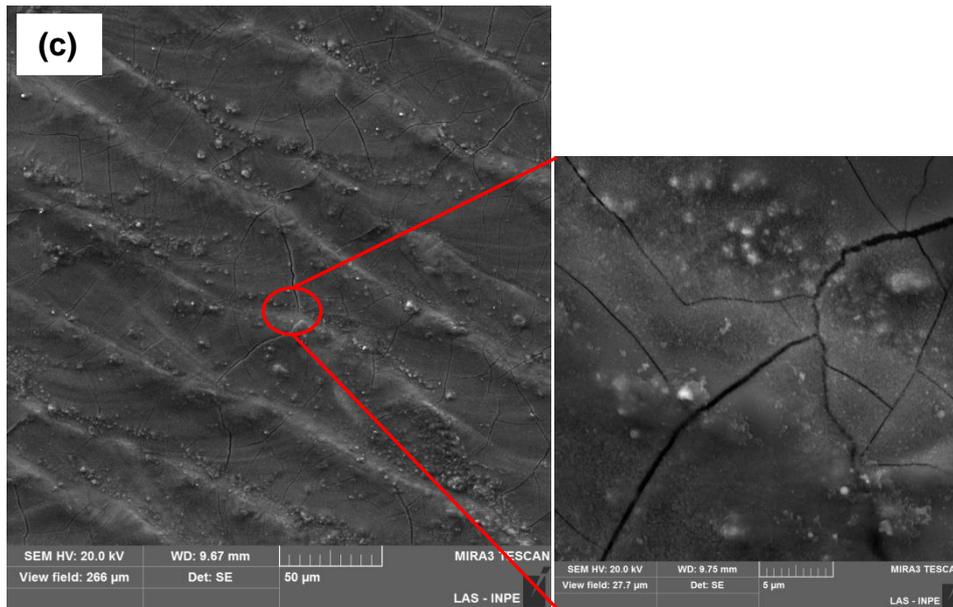
5.4 Camadas alternadas de SiC-Ti- fluência fixa

Foram estudadas barreiras difusionais de SiC-Ti aplicadas pelo método de laser cladding para a deposição de diamante CVD em substratos de aço. Os diferentes tipos correspondem à nomenclatura do grupo A, grupo B e grupo C. O grupo A consiste das camadas de titânio e SiC; o grupo B consiste das camadas de titânio, SiC, titânio e SiC; já o grupo C consiste das camadas de titânio, SiC, titânio, SiC, titânio e SiC.

A figura 5.15 (a) mostra a imagem do topo da superfície da camada sinterizada do grupo A. Nota-se a ocorrência do processo de refusão superficial, entre os elementos do aço, SiC e Ti, e com alguns pontos mais evidentes da morfologia do Ti e SiC sinterizados. Com o aumento da de camadas (figura 5.15 (b)), observa-se um acréscimo da camada sinterizada sobre o aço. Já a figura 5.15 (c) mostra a superfície da amostra para o grupo C. Com o aumento para seis camadas alternadas, ocorreu o aparecimento de trincas na superfície da camada.

Figura 5.15 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície após o processo de laser cladding para: (a) Grupo A, (b) Grupo B e (c) Grupo C.



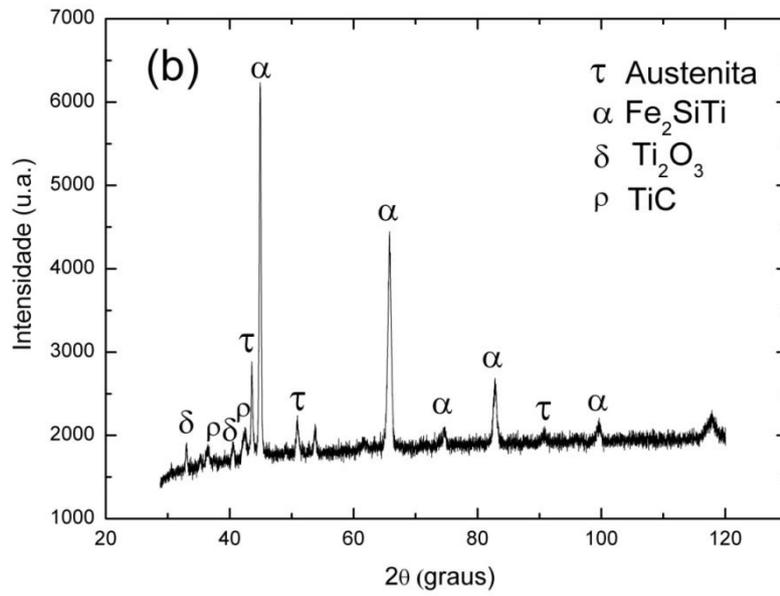
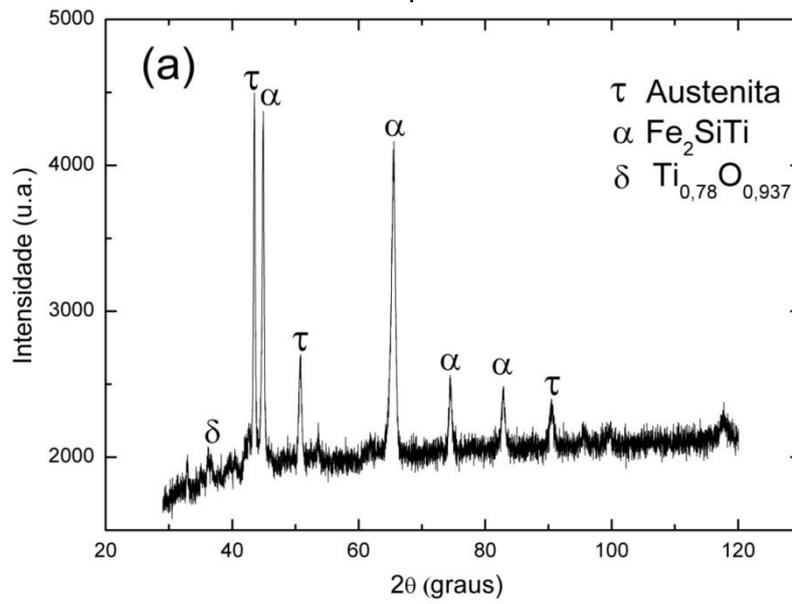


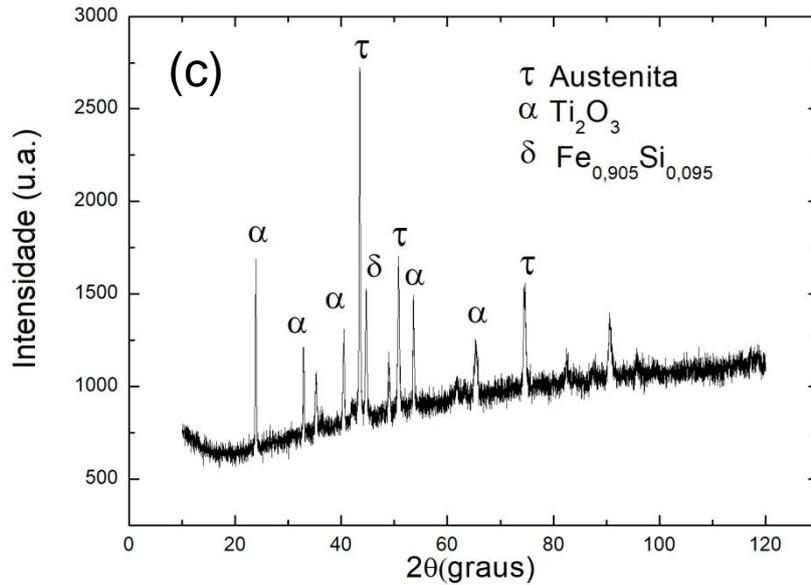
Fonte: Produção do autor

Os espectros de EDS com energia de 5 kV para o grupo A e o grupo B indicaram a concentração, em massa, de oxigênio de 23 e 26 %, respectivamente. Até esta concentração de oxigênio, não foram observadas trincas nas superfícies dos revestimentos. Já para o grupo C, a concentração de oxigênio foi de 37%. Essa elevada concentração é possivelmente devido à alta reatividade do titânio [105] durante a irradiação via laser, para a formação da camada passivadora. O rápido aquecimento e resfriamento do revestimento oxidado/substrato causaram a formação de trincas no revestimento, como mostrada na figura 5.15 (c). Essas trincas podem estar relacionadas à diferença entre o gradiente térmico do revestimento e do substrato durante o aquecimento, como também pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento oxidado e do substrato [106]. Ficou evidente que o aumento do tempo de exposição do titânio ao ar em elevada temperatura elevou a formação de óxidos, tornando o revestimento frágil.

A figura 5.16 mostra os espectros de difração de raios X dos três grupos após a criação da camada intermediária.

Figura 5.16 - Espectro de difração de raios X para: (a) Grupo A, (b) Grupo B e (c) Grupo C.



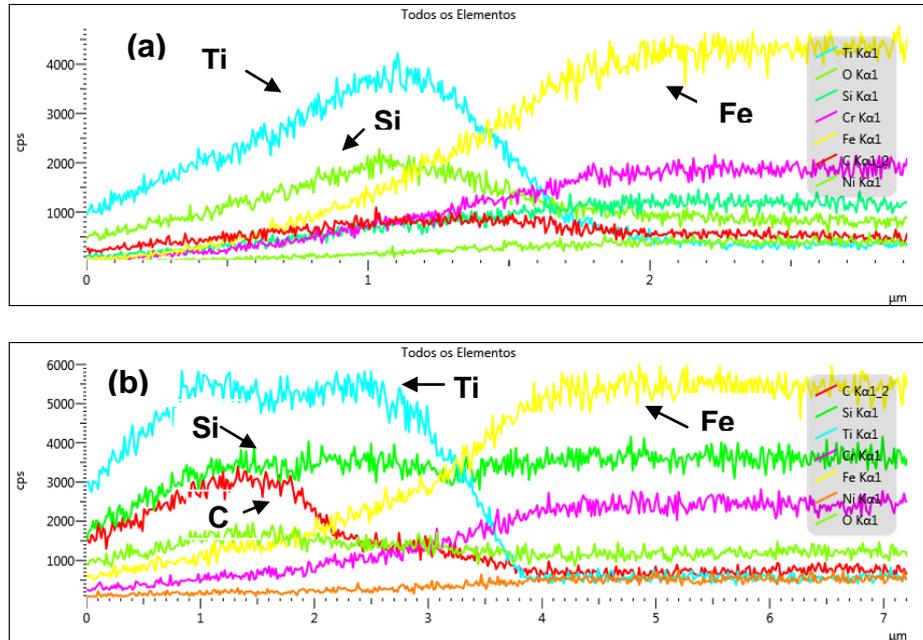


Fonte: Produção do autor

A figura 5.16 (a) evidencia a formação da fase predominante Fe_2SiTi na camada sinterizada sobre o substrato. Esta fase indica que ocorreu a dissociação do SiC durante a irradiação do laser. Há também o aparecimento da fase oriunda do substrato; também é possível observar a fase relacionada ao titânio oxidado. Já a figura 5.16 (b) mostra o espectro de difração de raios X da camada formada por duas camadas alternadas de Ti e SiC. O sinal do pico originário do substrato diminuiu devido ao aumento da espessura da camada sinterizada. A fase predominante é a Fe_2SiTi . A fase Ti_2O_3 está relacionada à alta reatividade do titânio com o oxigênio durante o rápido aquecimento local via laser. Com o aumento da alternância de camadas, ocorreu o aparecimento da fase TiC, formada possivelmente pela reação do titânio com o carbono dissociado do SiC. Já para o espectro de difração de raios X do grupo C, as fases predominantes foram Ti_2O_3 e do aço. Esse fato confirma a formação de óxido superficial na camada, o qual causou as trincas. Possivelmente o pico originário do substrato apareceu devido às rachaduras existentes na superfície. A fase formada entre os três elementos não foi identificada nesse espectro, possivelmente devido à rápida oxidação do titânio e, por este modo, formou-se apenas a fase entre o silício e o ferro.

A figura 5.17 mostra os perfis de concentração linear da interface dos grupos A e B.

Figura 5.17 -Linescan da seção reta da interface para: (a) Grupo A, (b) Grupo B.



Fonte: Produção do autor

A figura 5.17 (a) mostra o perfil linear de concentração, que indica uma interface resultante de difusão dos pós (SiC e Ti), com um aumento da difusão do silício no interior do ferro. Além disso, o perfil mostra que o titânio tem baixa difusividade em aço. A camada tem espessura em torno de 1,5 µm. A figura 5.17 (b) evidencia uma interface também diluída entre o aço e os pós de SiC e Ti, resultante de uma interdifusão dos átomos. A camada tem espessura em torno de 3,5 µm, como mostra a imagem. A presença do oxigênio apenas na camada é devido à alta reatividade do titânio. Uma elevada concentração de carbono na camada na figura 5.17 (b) confirma o aparecimento da fase de TiC.

Não foi realizado o corte de seção reta para o grupo C, devido à alta fragilidade da camada, as tentativas denotaram em um total destacamento do revestimento intermediário.

Os perfis de interfaces com diluições mostram uma excelente ligação metalúrgica com os substratos. Uma elevada ligação é requerida durante

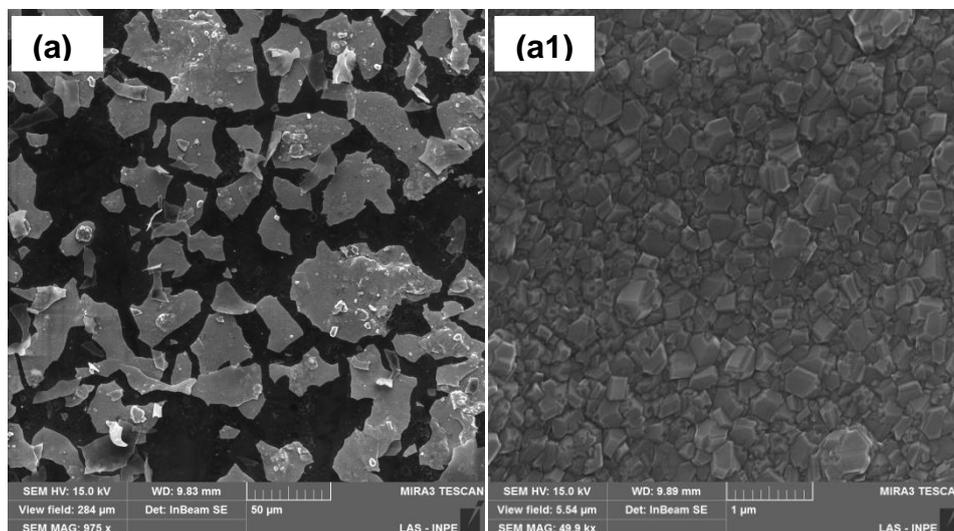
o processo de resfriamento do reator de crescimento de diamante, que induz estresse compressivo residual sobre as camadas, principalmente pelo alto coeficiente de expansão térmico do aço.

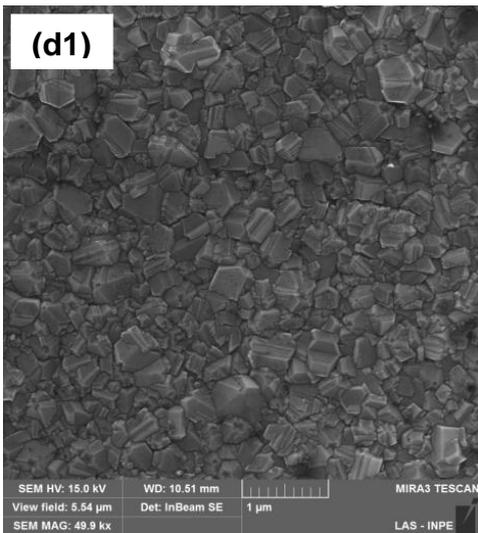
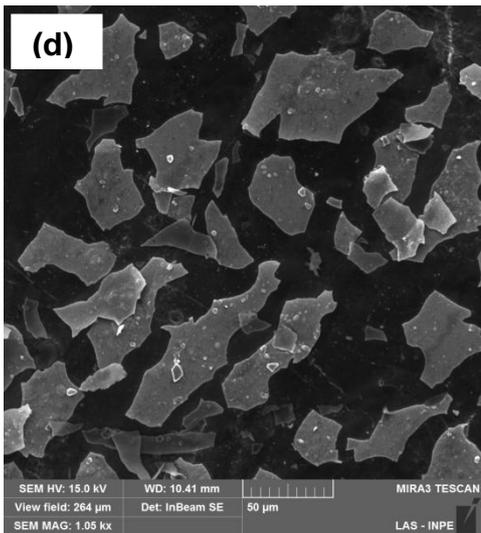
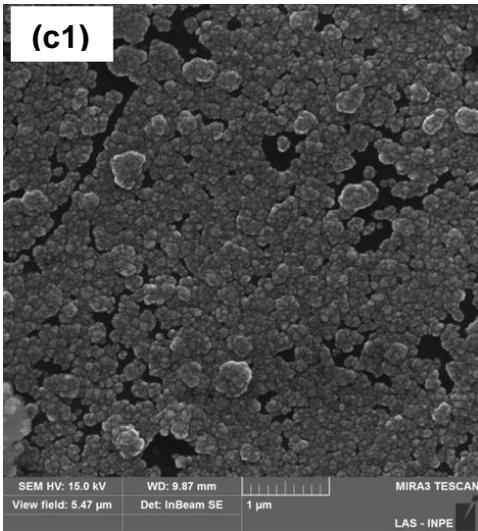
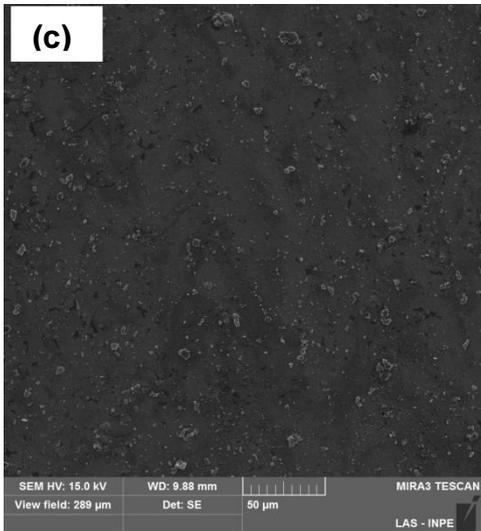
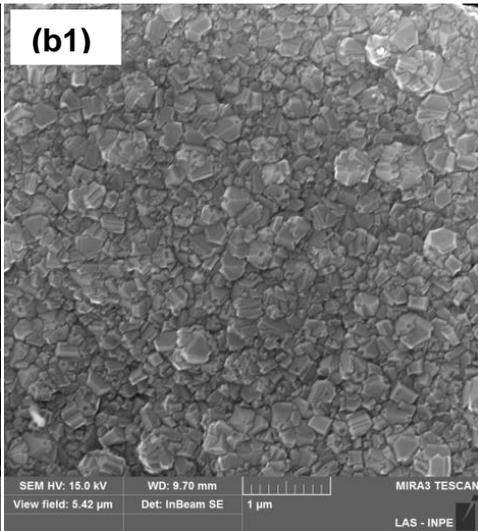
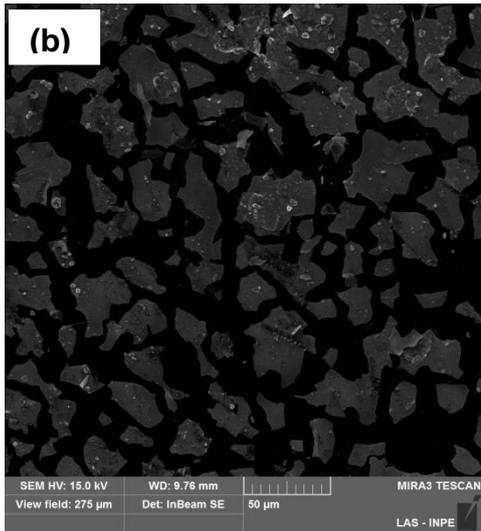
Tendo-se em vista a não uniformidade da camada para o grupo C, as variações do tempo de deposição de diamante CVD foram realizadas para os grupos A e B.

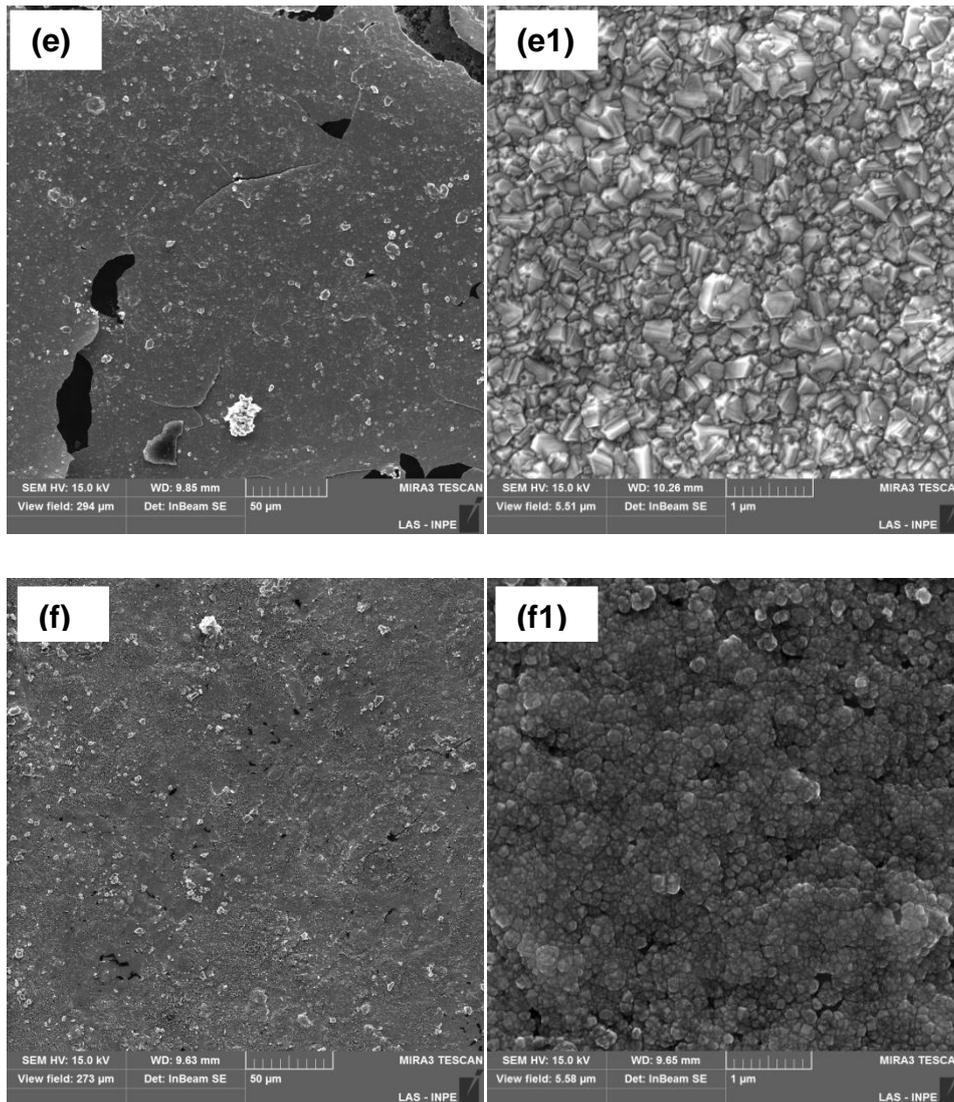
A figura 5.18, gerada por MEV-FEG, mostra os filmes de diamante crescidos sobre uma camada alternada de SiC sobre Ti (Grupo A) e sobre duas camadas alternadas de SiC e Ti (Grupo B). A micrografia da esquerda tem menor magnificação, dando uma idéia geral da deposição ao longo do substrato e, a micrografia da direita mostra em maior magnificação a característica morfológica do filme de diamante depositado.

Esperava-se que as espessuras encontradas das intercamadas (1,5 - grupo A e 3,5 μm – grupo B) não relaxariam o estresse de um filme de diamante muito espesso. A fim de encontrar a máxima espessura do filme de diamante microcristalino para as espessuras de camadas intermediárias, as deposições foram realizadas a partir de 15 min.

Figura 5.18 - Imagem MEV-FEG dos filmes de diamante do grupo A, com tempo de deposição de: (a, a1) 90 min, (b, b1) 30 min e (c, c1) 15 min. Para o grupo B: (d, d1) 90 min, (e, e1) 30 min e (f, f1) 15 min.







Fonte: Produção do autor

As figuras 5.18 (a, a1), (b, b1) e (c, c1) evidenciam os filmes de diamante crescidos sobre uma camada de SiC sobre Ti. Esta camada tem espessura em torno de 1,5 μm. Através das imagens, pode-se especular que no tempo de crescimento de 15 min ocorreu à total coalescência dos grãos de diamante, e então, uma forte tensão compressiva foi adquirida, em fato, devido à formação e crescimento dos diferentes planos, originando a fragmentação parcial dos filmes acima de 30 minutos de crescimento durante o resfriamento do processo de deposição via CVD. O filme de diamante com tempo de 15 minutos está completamente contínuo e aderente ao substrato. A fase Fe_2SiTi atuou como uma barreira difusional. As morfologias dos filmes em alta magnificação mostram os

filmes de diamante com grãos facetados, não é possível observar poros gráficos nas superfícies.

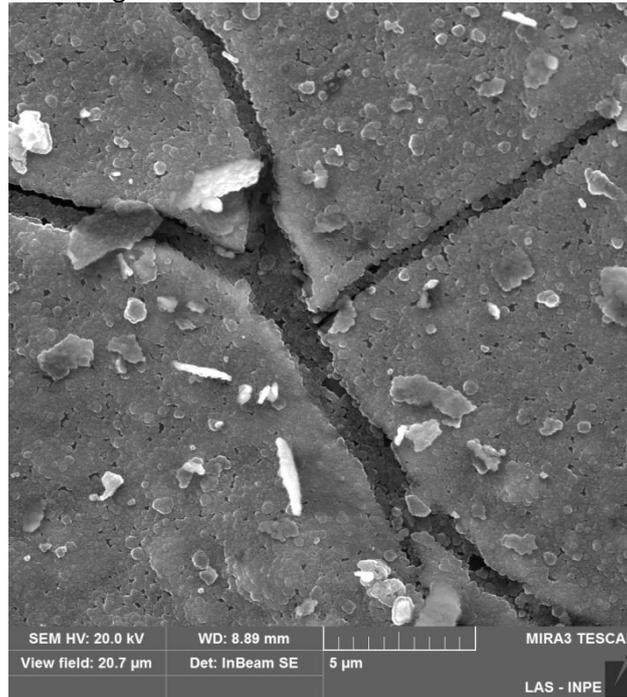
A figura 5.18 (d, d1), (e, e1), e (f, f1) mostra os filmes de diamante crescidos sobre duas camadas alternadas de SiC e Ti. Esta camada tem espessura em torno de 3,5 μm . A figura 5.18 (f1) mostra o filme totalmente aderido e contínuo ao substrato de aço, e em comparação com a figura 5.18 (c1), o filme apresenta uma maior coalescência dos grãos de diamante. O filme crescido durante 30 minutos apresentou o início da fragmentação parcial do filme, e a partir deste tempo (figura 5.18 (e)) o filme apresentou delaminações, mesmo com o dobro da espessura de camada intermediária, o alto estresse térmico induziu a fragmentação dos filmes acima de 30 minutos de deposição.

O aumento da espessura, de 1,5 μm para 3,5 μm , gerou uma pequena acomodação térmica para o filme de diamante. Este efeito é percebido na comparação entre as figuras 5.18 (b) e (e), na qual o aumento da espessura da camada intermediária diminuiu parcialmente a fragmentação do filme.

Os valores de rugosidade superficial do filme de diamante crescido sobre o grupo A foram de: $R_a = 0,470 \mu\text{m}$, $R_q = 0,606 \mu\text{m}$ e $R_z = 1,56 \mu\text{m}$. Já para o grupo B, os valores foram de: $R_a = 0,779 \mu\text{m}$, $R_q = 0,916 \mu\text{m}$ e $R_z = 1,51 \mu\text{m}$.

Em relação ao grupo C, foi crescido apenas um filme de diamante, durante 3h, na temperatura de 550 °C, na condição de nanocristalino, a fim de investigar a possível deposição do filme de diamante. A figura 5.19 mostra a imagem MEV-FEG deste filme.

Figura 5.19 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante do grupo C.



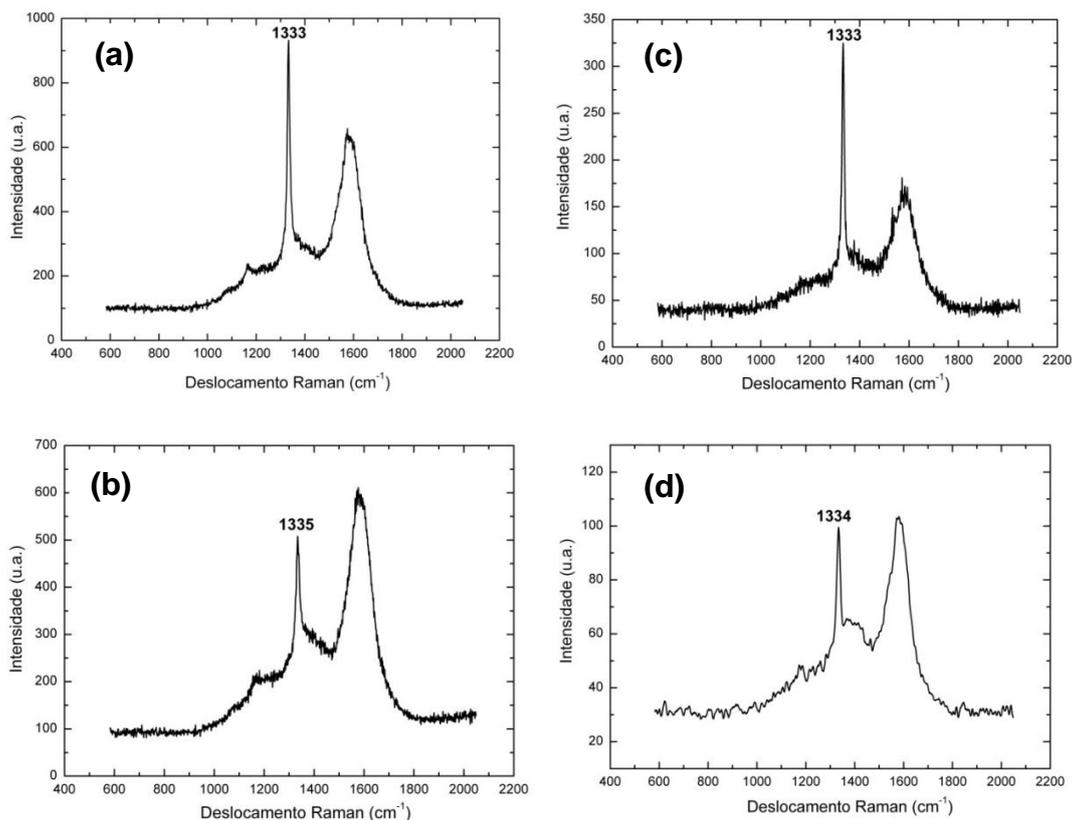
Fonte: Produção do autor

É possível visualizar a presença do filme de diamante dentro da trinca formada no processo de laser cladding. Mesmo com a presença da superfície oxidada, esta favoreceu o crescimento do filme de diamante. Há então a necessidade da eliminação das trincas para as amostras do grupo C, para então, aumentar a espessura da camada intermediária, a fim de obter filmes microcristalinos acima de 3 horas de deposição.

A figura 5.20 mostra os espectros Raman dos filmes de diamante crescidos sobre a alternância de uma camada de SiC sobre Ti e sobre a alternância de duas camadas de SiC e Ti (Grupo A e B). Os espectros com tempo de deposição de 90 min não foram mostrados, devido à total delaminação dos filmes de diamante.

A figura 5.20 (a) e (c) evidencia os picos centrados em 1333 cm^{-1} , respectivamente, correspondentes à vibração da rede do diamante. Embora algumas áreas estejam delaminadas, os espectros ainda apresentam um pequeno deslocamento em relação ao diamante natural, também indicado no espectro da figura 5.12 (a), no filme de diamante delaminado com o uso de uma camada de SiC.

Figura 5.20 - Espectros Raman dos filmes crescidos do grupo A para: (a) 30 min e (b) 15 min. Do grupo B para: (c) 30 min e (d) 15 min.



Fonte: Produção do autor

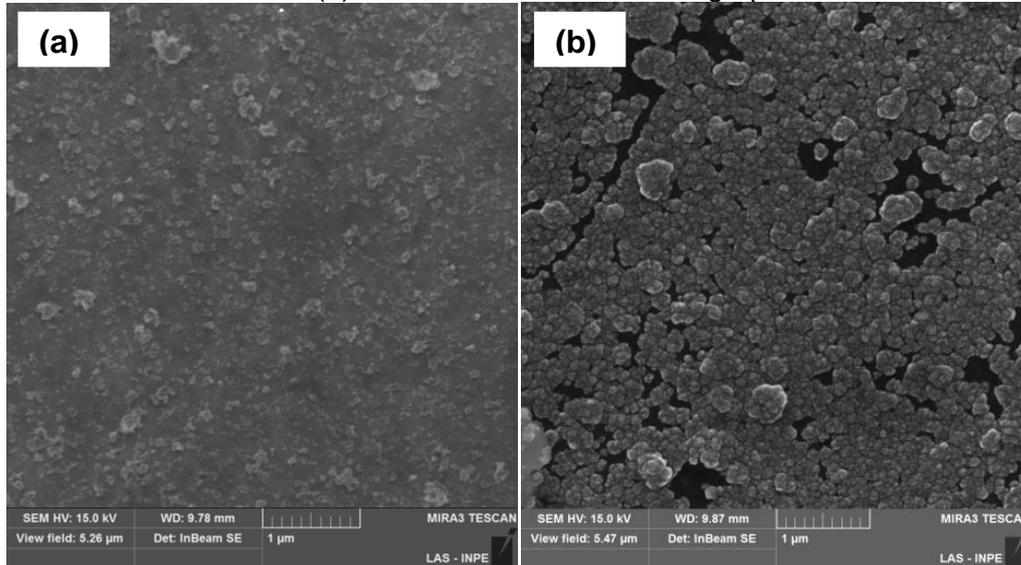
A figura 5.20 (b) exibe um deslocamento de 3 cm⁻¹ em relação ao diamante natural (1332 cm⁻¹), devido ao estresse residual. Conforme visto pela figura 5.18 (c) o filme está aderido ao substrato. A elevada taxa de nucleação incrementou a coalescência dos grãos de diamante, e por este modo, um elevado estresse residual foi detectado já no início do crescimento do filme. Esse estresse também é um indicativo da elevada aderência do filme ao substrato.

Apesar do aumento da camada intermediária, de 1,5 μm para 3,5 μm, os resultados dos espectros Raman (figura 5.20 (b) e (d)) são similares. O aumento da espessura da camada não alterou significativamente o estresse de longo alcance, que é imposto pelo aço durante o resfriamento do reator.

Um fato interessante pode ser observado com o tempo de deposição de 15 min, em ambos os grupos (A e B). Os filmes mostraram um tempo de indução muito baixo para a nucleação de diamante CVD. Com o intuito de

investigar a influência da fase Fe_2SiTi sobre a fase FeSi , foi crescido um filme com os mesmos parâmetros de deposição, durante 15 min sobre uma camada de SiC , figura 5.21 (a).

Figura 5.21 - Imagem MEV-FEG (a) filme de diamante sobre uma camada de SiC , (b) filme de diamante sobre o grupo A.



Fonte: Produção do autor

Em comparação com a figura 5.21 (b), o filme de diamante crescido sobre uma camada de SiC , figura 5.21 (a), apresentou um maior tempo para indução da nucleação do filme de diamante. Fica evidente que o uso do titânio reduziu o tempo de indução para a nucleação. O resultado apresentado é bastante expressivo em termos de nucleação de diamante sobre substratos ferrosos. Tanto a adição do titânio, quanto o emprego do método de partículas de 4nm para a sementeira ajudaram a atingir densidade de nucleação da ordem de 10^{10} part/cm².

No trabalho de Fan et. al.[107] foi realizado o cálculo da difusão do carbono em diferentes camadas intermediárias. Os resultados mostraram que o carbono tem alta difusividade em titânio, média em cromo e baixa em tungstênio. Em primeiro momento, fica evidente que o titânio não é adequado como barreira intermediária. Porém, durante o estágio inicial de deposição de diamante, o titânio forma rapidamente carbeto de titânio e conseqüentemente bloqueia a difusão posterior do carbono.

Buijnsters et al. [2] empregou a camada de CrN para a deposição de diamante CVD sobre os substratos de aço inox e aço rápido. Para o aço inox, após 4h de crescimento em temperatura de 650°C, o filme de diamante não recobriu toda a superfície da amostra. A densidade de nucleação foi da ordem de 10^6 part/cm². Por outro lado, para o aço rápido, o filme de diamante ficou aderente ao substrato, com boa densidade de nucleação.

Conforme os resultados aqui mostrados, para deposições com o uso da camada de SiC sobre Ti (espessura de 1,5 µm), para temperatura de crescimento de 700°C, o tempo máximo de deposição foi 15 minutos (espessura do filme de diamante de ~ 0,10 µm) , após isso, ocorreu o início das fragmentações no filme de diamante. Já para o emprego da camada intermediária alternada de duas camadas de SiC-Ti (espessura de 3,5 µm), para temperatura de crescimento de 700°C, o tempo máximo de deposição ficou em entre 15 e 30 minutos (espessura do filme de diamante de ~ 0,15 µm).

Por outro lado, o aumento de número de camadas (Grupo C) inviabilizou a deposição de filme de diamante aderente. Uma das formas de resolver esse problema é o rearranjo dos parâmetros da densidade de energia do laser, a fim de obter uma camada espessa, com menor concentração de oxigênio.

5.5 Camadas alternadas de SiC-Ti- fluência variável

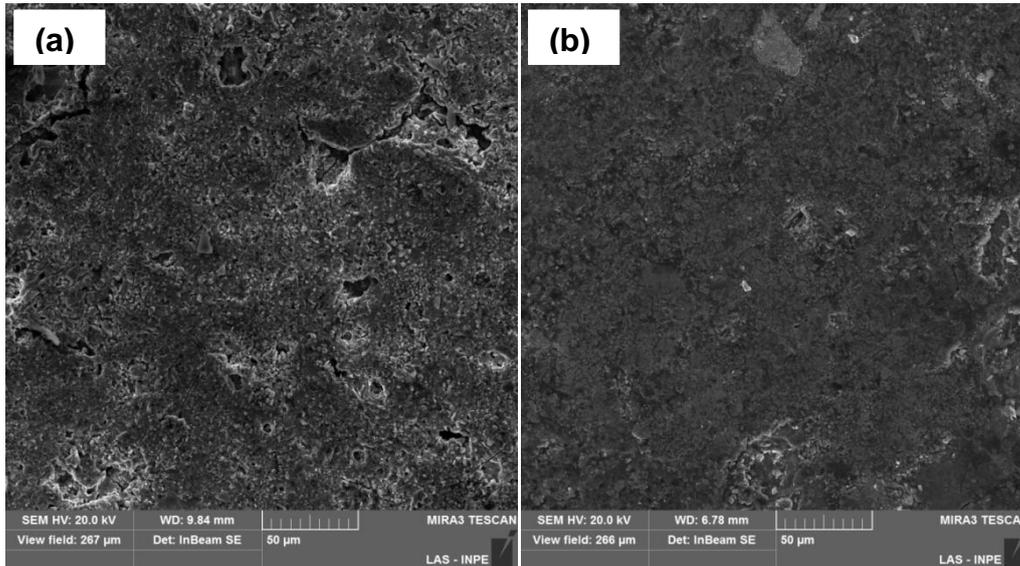
A fim de contornar o obstáculo da fragilidade do revestimento do grupo C, foram variadas as densidades de energia para encontrar a fluência que não ocasionasse trincas no revestimento. Tendo em vista que a formação da Fe_2SiTi foi eficiente no bloqueio difusional do ferro e do carbono, foi então empregada a mesma fluência na primeira e segunda camada, que são de titânio e carbetto de silício (fluência de $5,90 \text{ J/mm}^2$). Já para as posteriores, a fluência empregada foi de $1,96 \text{ J/mm}^2$, com o intuito de aumentar a espessura do revestimento.

A figura 5.22 (a) mostra o topo da superfície com seis camadas alternadas SiC-Ti. Esta superfície não apresentou trincas, na magnitude da figura 5.15 (c). Nota-se que a diminuição da densidade de energia a partir da terceira camada, favoreceu a criação de um revestimento menos frágil.

Por outro lado, esse decréscimo de energia diminuiu a transferência de energia cinética para as partículas de pó, diminuindo, por este modo, a compactação, resultando em uma superfície mais rugosa. A figura 5.22 (b) mostra a superfície após o emprego da prensagem uniaxial com quatro toneladas, durante um minuto. Com a prensagem, a rugosidade e a porosidade diminuíram e a superfície apresentou uma maior homogeneidade. A força aplicada com a prensagem quebra os pontos de contatos sinterizados via laser cladding. Após essa etapa, é necessária então uma nova sinterização no revestimento compactado. A camada foi irradiada via laser com fluência de $5,90 \text{ J/mm}^2$.

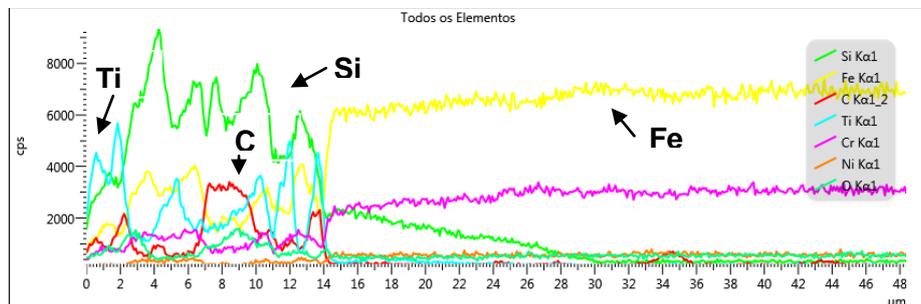
A figura 5.23 mostra o perfil linear de concentração da interface com a alternância de seis camadas, para a camada prensada. A figura 5.23 exibe o perfil linear de concentração, que indica uma interface resultante de difusão dos pós (SiC e Ti), com um aumento da difusão do silício no interior do ferro. Além disso, o perfil mostra que o titânio tem baixa difusividade em aço. A camada tem espessura em torno de $14 \mu\text{m}$.

Figura 5.22 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície de seis camadas alternadas de SiC-Ti para: (a) sem prensagem, (b) prensagem e irradiação via laser.



Fonte: Produção do autor

Figura 5.23 - Linescan da seção reta da interface com seis camadas alternadas de SiC-Ti prensada, com fluência variável.

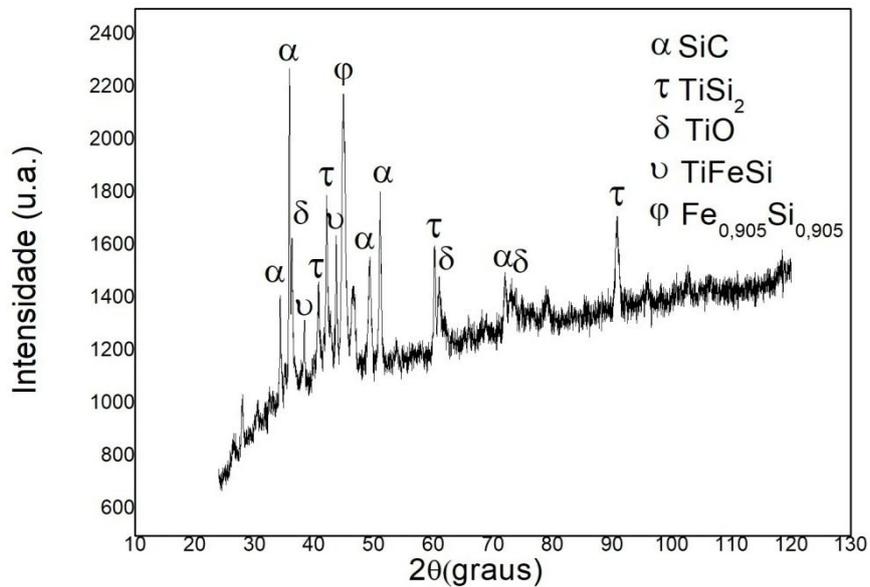


Fonte: Produção do autor

A figura 5.24 mostra o espectro de difração de raios-X da camada formada por Ti e SiC. O espectro evidencia a formação da fase predominante SiC da camada sobre o substrato. Há também a formação da fase entre o ferro e o silício, esta fase indica que ocorreu a dissociação do SiC durante a irradiação do laser. Também é possível observar que ocorreu a oxidação do titânio durante a irradiação, visto pela fase TiO. Além da fase formada com o ferro, o silício formou fase com o titânio. E por fim, a fase formada pelos três elementos, TiFeSi. Estas fases formadas indicam uma recombinação dos elementos na camada, que é

observado também pelo perfil de concentração linear dos elementos. A fase Fe_2SiTi , possivelmente não foi identificada devido à espessura da camada, já que esta é encontrada apenas na interface.

Figura 5.24 - Espectro de difração de raios X de seis camadas alternadas.



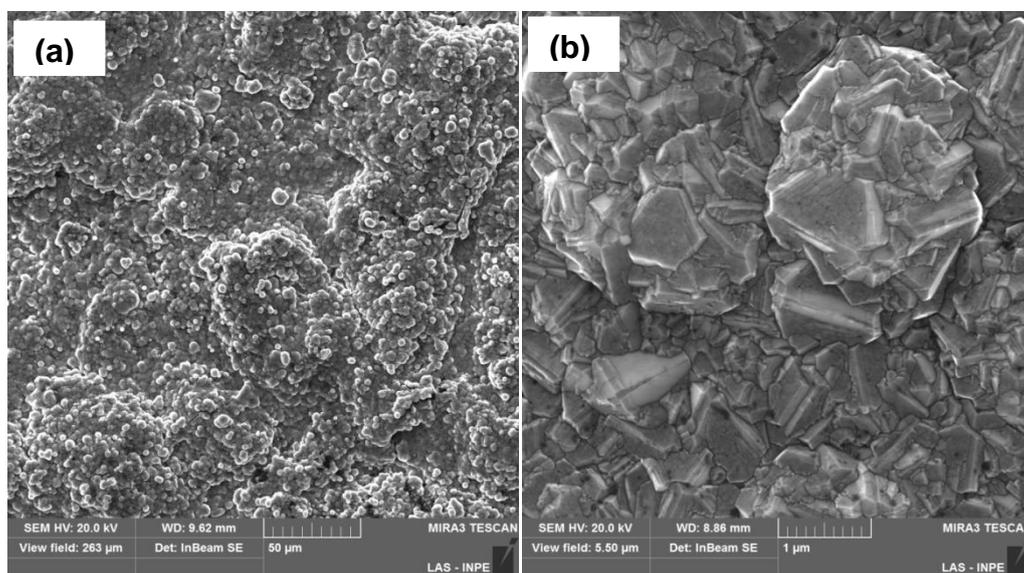
Fonte: Produção do autor

A figura 5.25 gerada por MEV-FEG mostra o filme de diamante crescido sobre seis camadas alternadas de SiC e Ti prensada, durante 3 h, na temperatura de 700 °C. A micrografia da esquerda tem menor magnificação e a micrografia da direita mostra em maior magnificação a característica morfológica do filme de diamante depositado

O filme depositado apresentou boa homogeneidade, facetado, típico de diamante microcristalino. O filme permaneceu aderente e contínuo após o arrefecimento do reator.

Foi realizada a prensagem uniaxial na metade de uma amostra, com o intuito de avaliar a influência do crescimento de diamante sobre essas duas superfícies.

Figura 5.25 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre seis camadas alternadas.



Fonte: Produção do autor

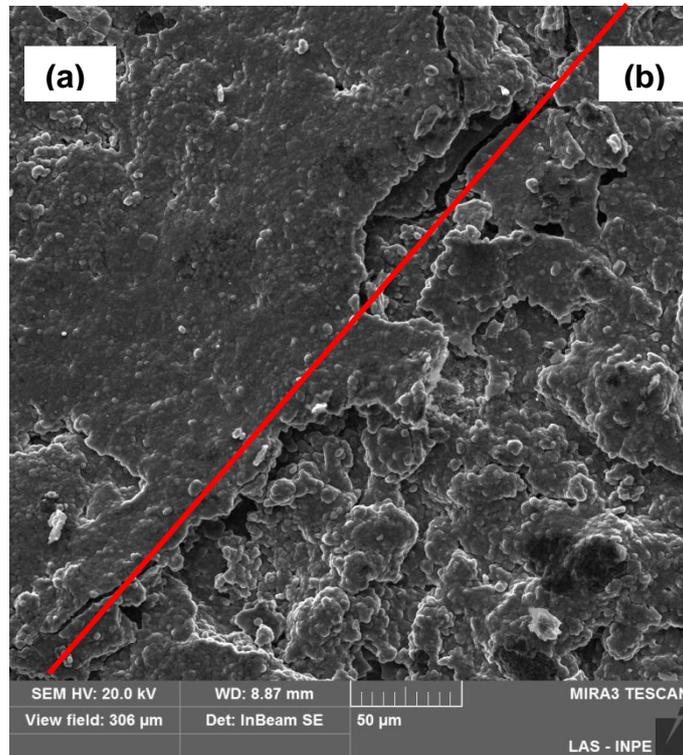
A figura 5.26 oriunda de MEV-FEG mostra o filme de diamante depositado sobre a camada prensada (letra (a)) e sobre a camada sem a prensagem uniaxial (letra (b)), durante 3 h, na temperatura de 700 °C. Os valores de rugosidade da superfície do filme de diamante coberto sobre as seis camadas alternadas sem a prensagem foram: $R_a = 3,49 \mu\text{m}$, $R_q = 4,24 \mu\text{m}$ e $R_z = 10,32 \mu\text{m}$. Já para o revestimento com a prensagem, os valores de rugosidade da superfície do filme de diamante foram: $R_a = 1,30 \mu\text{m}$, $R_q = 1,60 \mu\text{m}$ e $R_z = 1,66 \mu\text{m}$.

Fica imprescindível o emprego da prensagem para a compactação dos pós e conseguinte diminuição da rugosidade superficial da camada. O filme depositado sobre uma elevada rugosidade apresenta uma elevada incidência de delaminação.

A figura 5.27 mostra o espectro Raman do filme de diamante crescido sobre as seis camadas alternadas de SiC-Ti prensada. O espectro Raman mostra o pico característico do diamante deslocado para o valor de 1335 cm^{-1} e uma banda larga próxima de 1550 cm^{-1} atribuída às ligações do

tipo sp^2 [98]. Este é um espectro típico de diamante microcristalino, também observado pela morfologia dos grãos da imagem MEV-FEG.

Figura 5.26 - Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre seis camadas alternadas, com e sem prensagem uniaxial, em uma mesma amostra. A linha vermelha mostra a transição entre a parte prensada (a) e a parte não prensada (b).

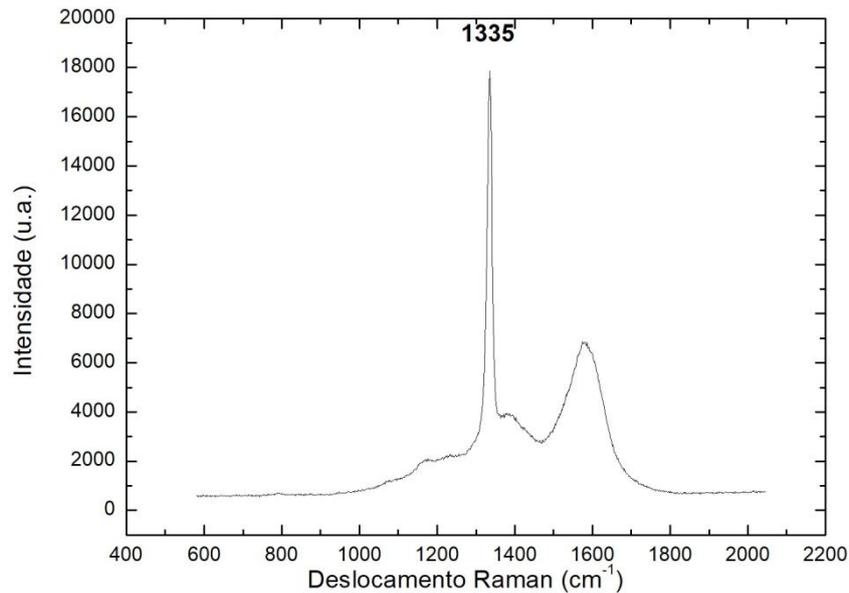


Fonte: Produção do autor

O crescimento dos grãos gerou uma forte tensão compressiva durante o resfriamento do reator e através deste deslocamento Raman (3 cm^{-1}) é possível indicar uma boa aderência do filme ao substrato.

Com o aumento da espessura da camada intermediária, passando de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ (grupo A) para $14\text{ }\mu\text{m}$ (grupo C), o tempo de deposição máximo foi de 3 horas (espessura do filme de diamante em torno de $1,3\text{ }\mu\text{m}$), sem a ocorrência de delaminações.

Figura 5.27 - Espectro Raman do filmes de diamante sobre seis camadas alternadas prensada.



Fonte: Produção do autor

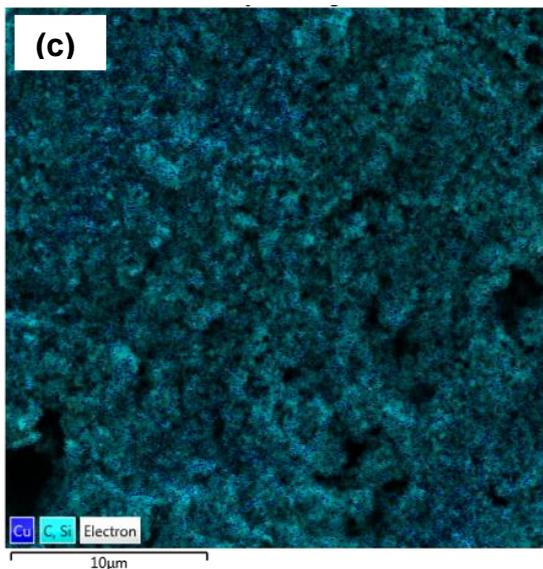
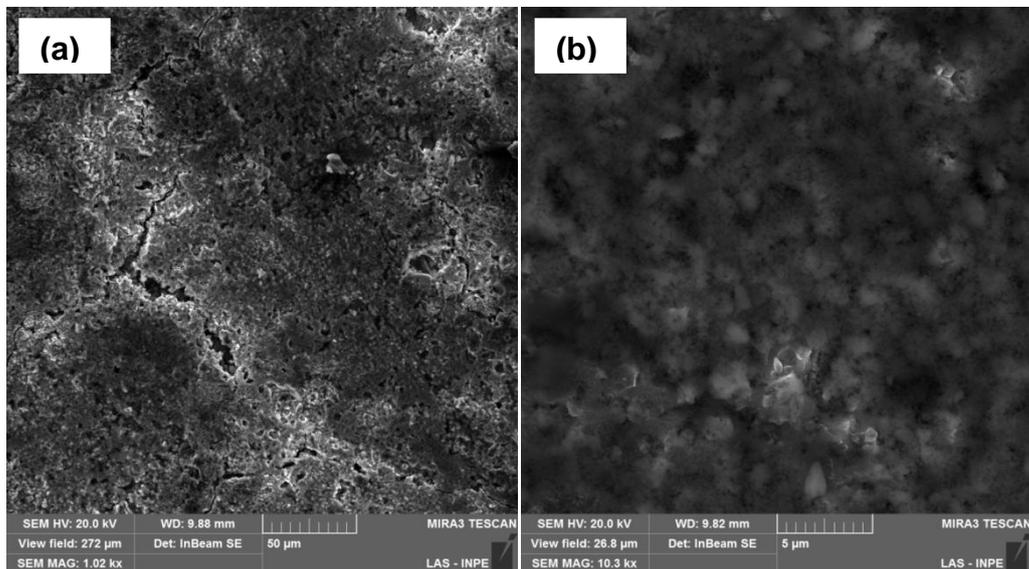
Desta forma, fica evidente que o aumento da espessura da camada intermediária aliviou o estresse dos filmes apresentados.

Enfim, com o emprego de duas fluências durante o processo de irradiação via laser, foi sanado o problema de trincas no revestimento. Por outro lado, teve-se a necessidade do emprego de um método para compactar o pó. Este foi resolvido pelo uso da prensagem após as irradiações. Embora seja empregada a irradiação via laser após a compactação via prensa uniaxial afim de sinterizar o revestimento total, a camada pode apresentar fragilidade na interface camada/substrato, devido à falta de energia necessária para sinterizar este local, já que a energia do feixe é absorvida somente nas primeiras camadas do revestimento. O aumento da complexidade do processo com o uso da prensa pode afetar a versatilidade e rapidez que o laser cladding proporciona como camada intermediária para substratos ferrosos. Com o intuito de resolver esse problema, foi adicionado o pó de cobre no revestimento, para servir como ligante.

5.6 Camadas de Ti-SiC/SiC-Cu e Ti-SiC/90%SiC-10%Cu

No grupo D, as duas primeiras camadas (Ti e SiC) são as responsáveis pela ligação metalúrgica com o substrato, na formação da fase Fe_2SiTi . Foi adicionado o pó de cobre no revestimento intermediário. Este tem a função de atuar como um material de ligação entre os grãos de SiC. A figura 5.28 mostra a superfície do revestimento após as irradiações via laser. A figura 5.28 (b) mostra a superfície em alta magnificação. A figura 5.28 (c) mostra o mapeamento dos elementos via EDS com energia de 5 kV da superfície após o processo de laser cladding.

Figura 5.28 - (a,b) Imagem MEV-FEG do topo da superfície após a formação da camada via laser cladding e (c) mapeamento da superfície.

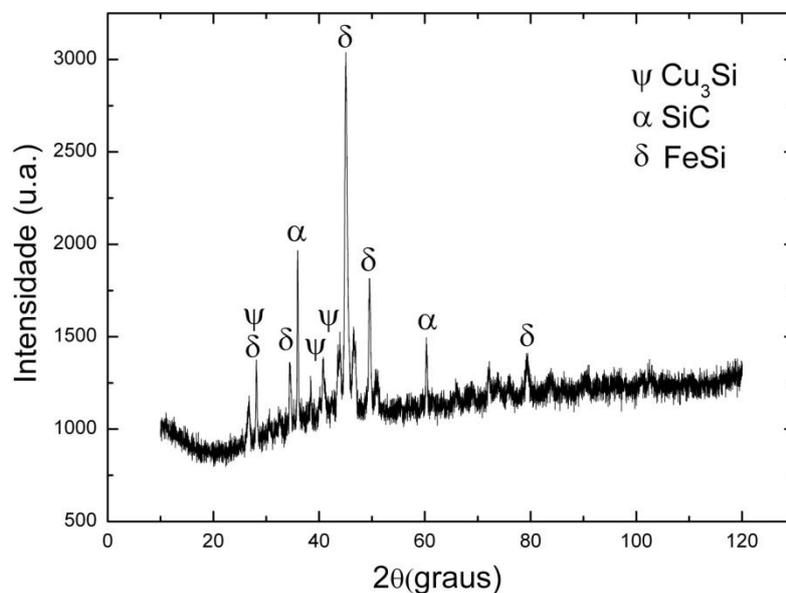


Fonte: Produção do autor

É possível notar trincas na superfície do revestimento. As camadas de SiC foram irradiadas sobre camadas de cobre, possivelmente devido à molhabilidade do cobre, este não atuou como um ancorador fixo para a camada subsequente, já que possui grande deformação plástica. Por outro lado, a figura 5.28 (c) evidencia as partículas de cobre envolvendo as partículas de SiC. Durante a irradiação de laser, o cobre molhou os grãos de SiC, atuando como um ligante.

A figura 5.29 mostra o espectro de difração de raios X da camada formada por Ti-SiC/SiC-Cu.

Figura 5.29 - Espectro de difração de raios X do grupo D.



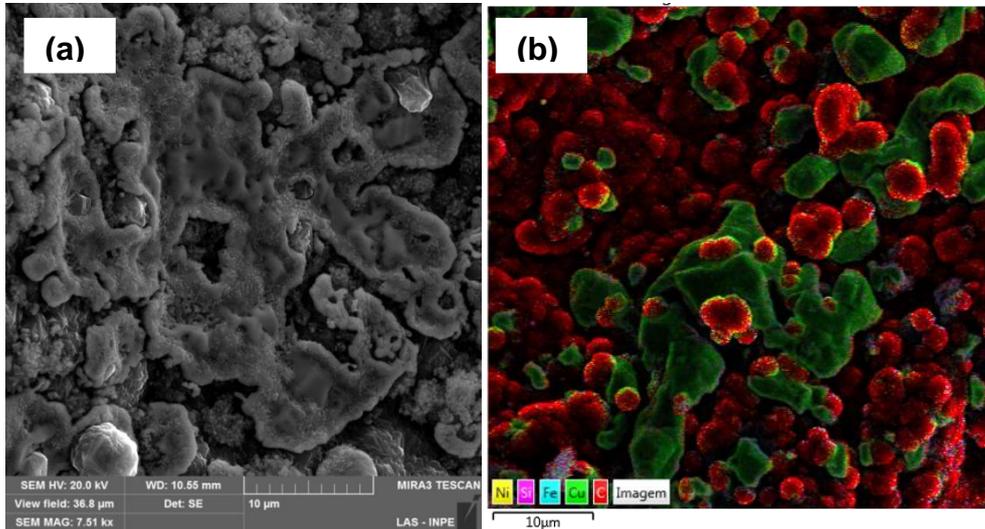
Fonte: Produção do autor

O espectro apresenta a fase FeSi como dominante, este pico também é atribuído à dissociação do SiC durante a irradiação via laser. A presença da fase Cu_3Si reforça a possibilidade da molhabilidade do cobre sobre o silício dissociado, já vista pela figura 5.28 (c). Nenhum pico relacionado ao titânio foi encontrado. A presença do titânio é encontrada apenas na primeira e segunda camada.

A figura 5.30 (a) mostra o filme de diamante crescido sobre o revestimento do grupo D, durante 3 h, na temperatura de 700 °C, na condição de diamante microcristalino. A figura 5.20 (b) mostra o

mapeamento dos elementos via EDS com energia de 5 kV da superfície do filme de diamante.

Figura 5.30 -(a) Imagem MEV-FEG do filme de diamante e (b) Mapeamento da superfície.



Fonte: Produção do autor

O filme de diamante apresenta característica microcristalina. Notam-se partículas de cobre sobre o filme de diamante na maioria do substrato. Possivelmente durante o crescimento do filme, o cobre migrou entre os grãos de diamante, até encontrar a superfície. O cobre que não formou a fase com o silício, isto é, cobre livre, migrou para a superfície durante a deposição do filme de diamante CVD. Devido à grande quantidade de cobre na superfície, não foi realizada a espectroscopia Raman do filme.

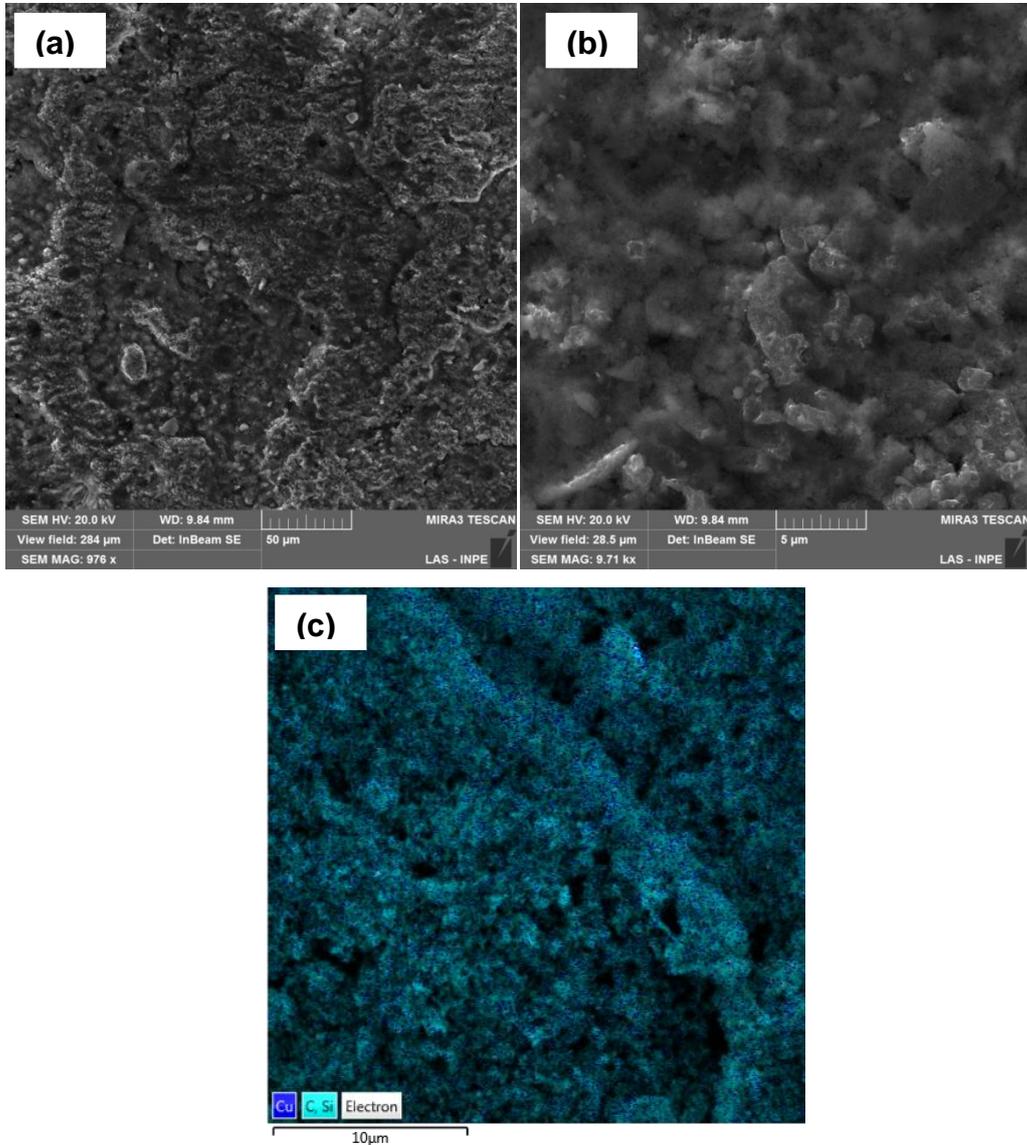
A partir deste resultado, foram realizados os experimentos com o pó de cobre misturados no pó de SiC, na proporção de 90% SiC e 10% Cu, buscando evitar a migração do cobre livre. O grupo E abrange esses experimentos.

Neste grupo, as duas primeiras camadas foram realizadas com os parâmetros para formação da fase Fe_2SiTi . Já as três camadas subsequentes têm a mistura dos pós de SiC e Cu.

A figura 5.31 (a, b) mostra a imagem da topografia da superfície após as irradiações. A figura 5.31 (c) mostra o mapeamento dos elementos via

EDS com energia de 5 kV da superfície após o processo de laser cladding.

Figura 5.31-(a, b) Imagem MEV-FEG do topo da superfície após as irradiações via laser cladding e (c) Mapeamento da superfície.

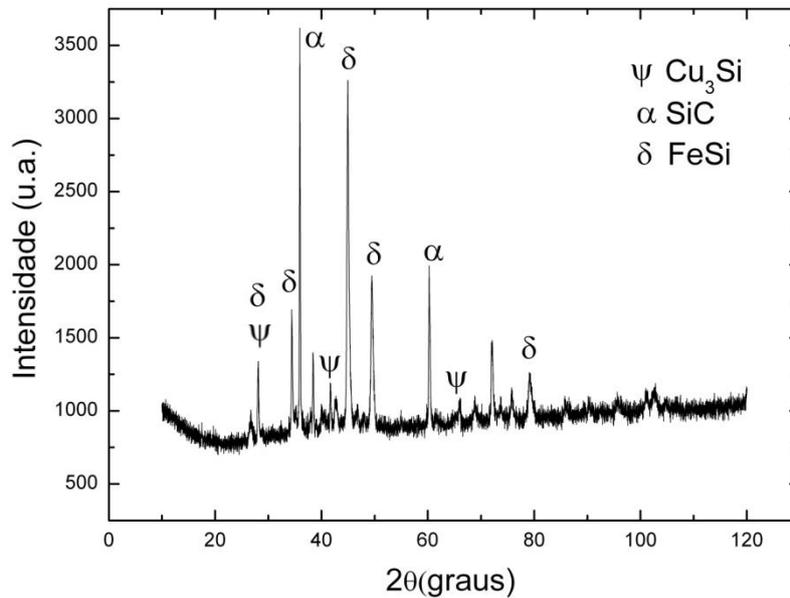


Fonte: Produção do autor

A topografia da superfície é semelhante à da figura 5.28 (a, b), e embora não apresente trincas na mesma magnitude, há ainda trincas menores. Embora a fluência do laser do grupo D e nesse grupo (E) sejam idênticas, a troca de uma camada de cobre pura por uma camada de SiC misturada com cobre (90% SiC-10% Cu) pode ter ocasionado o decréscimo das trincas. A figura 5.31 (c) evidencia as partículas de cobre envolvendo as partículas de SiC.

A figura 5.32 mostra o espectro de difração de raios X do revestimento intermediário do grupo E.

Figura 5.32 - Espectro de difração do grupo E.



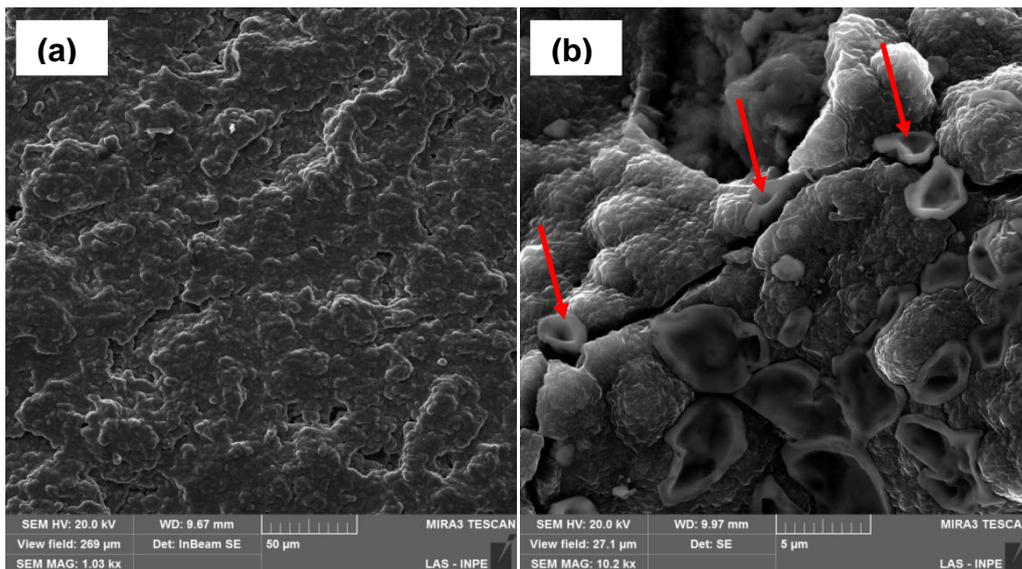
Fonte: Produção do autor

Embora tenha diminuído a concentração de cobre, este ainda formou fase com o silício dissociado, formando assim, a fase Cu_3Si . O espectro apresenta as mesmas fases do grupo D, porém com a fase do SiC, como predominante.

A figura 5.33 mostra o filme de diamante crescido sobre o revestimento do grupo E, durante 3h, na temperatura de 700°C , na condição de diamante microcristalino. A figura 5.33 (b) mostra em detalhe uma região onde o cobre migrou durante o crescimento de diamante CVD. Este filme apresentou menores áreas onde ocorreu a migração do cobre, já que sua concentração foi decrescida. A seta em vermelho evidencia que a migração do cobre para a superfície causou uma rachadura do filme de diamante, devido ao aumento do estresse entre os grãos de diamante, já que estes possuem estrutura colunar de crescimento.

Foi então realizado a espectroscopia Raman na área em que não ocorreu a migração do cobre.

Figura 5.33 - (a, b) Imagem MEV-FEG do filme de diamante.

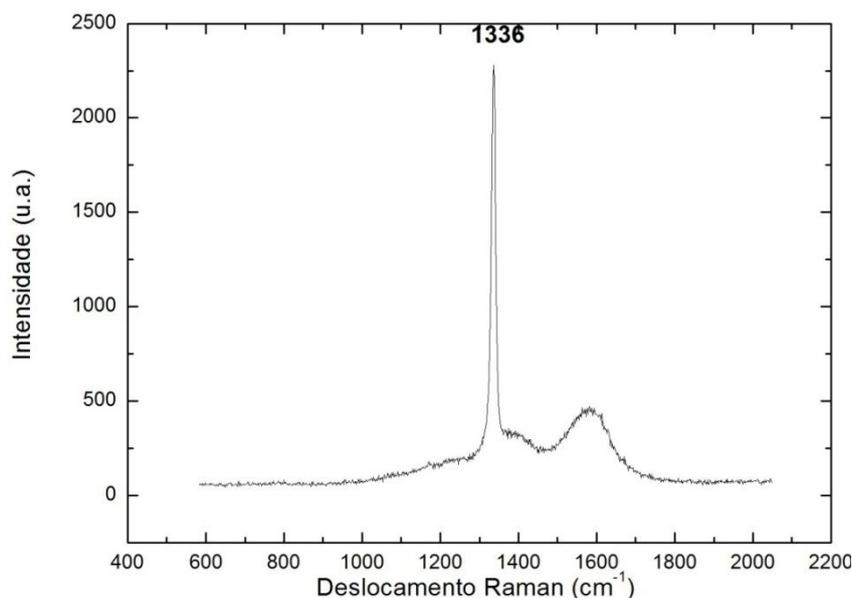


Fonte: Produção do autor

A figura 5.34 mostra o espectro Raman do filme de diamante crescido sobre o revestimento intermediário do grupo E. O espectro Raman mostra o pico característico do diamante deslocado para o valor de 1336 cm^{-1} e uma banda larga próxima de 1550 cm^{-1} atribuída às ligações do tipo sp^2 . Embora algumas partes do filme estejam delaminadas devido à migração do cobre, as áreas onde não ocorreu essa migração, o filme apresentou boa aderência ao substrato. Além disso, a migração do cobre não alterou a qualidade cristalina do filme de diamante, já que a banda G apresenta baixa intensidade.

Os resultados do grupo E demonstraram que a diminuição da porcentagem de cobre garantiu a formação da fase Cu_3Si , responsável pela molhabilidade do revestimento, isto é, não é necessária uma camada somente de cobre, apenas 10% de Cu em solução já é responsável para atuação como um ligante. Além disso, houve um decréscimo na migração de cobre. No entanto, as trincas de menores magnitudes estão ainda presentes na estrutura. Então, é necessário encontrar uma fluência que não ocasione fissuras no revestimento; uma diminuição da energia do laser pode diminuir a pequena migração do cobre durante o crescimento de diamante CVD.

Figura 5.34 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo E.



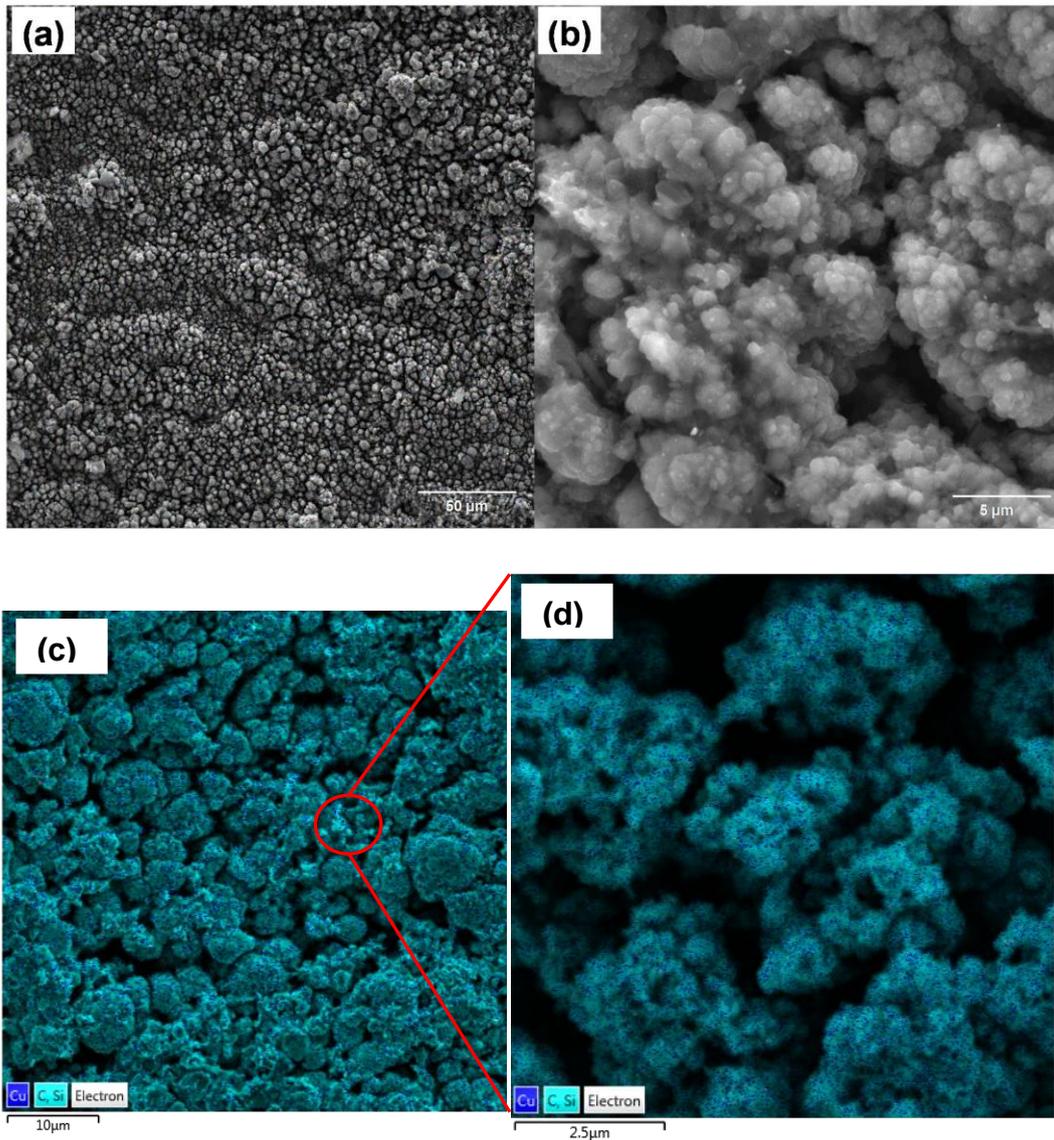
Fonte: Produção do autor

Os parâmetros do laser foram variados, e então, o grupo F compreende as fluências de 0,30 J/mm² e 0,24 J/mm² na terceira e quarta camada, respectivamente. As duas primeiras camadas foram mantidas com as mesmas fluências dos grupos D e E. A diminuição da fluência para a quarta camada foi necessária para manter a estrutura do revestimento.

A figura 5.35 (a, b) mostra a superfície do revestimento após as irradiações via laser cladding. A figura 5.35 (c, d) mostra o mapeamento dos elementos via EDS com energia de 5 kV da superfície após o processo de laser cladding.

Após o processo de laser cladding, a superfície do substrato apresentou gotas solidificadas espalhadas aleatoriamente, além disso, a superfície apresentou uma estrutura rugosa. A figura 5.35 (b) evidencia a sinterização dessas gotas, em alta magnificação. Em comparação com a superfície dos grupos D e E, esta não apresentou trincas superficiais. A energia fornecida foi de menor intensidade, mas com repetições de ciclo; isto possivelmente inibiu a formação de fissuras no revestimento. A figura 5.35 (c,d) mostra o mapeamento das superfície; os pontos em azuis indicam a presença de partículas de cobre.

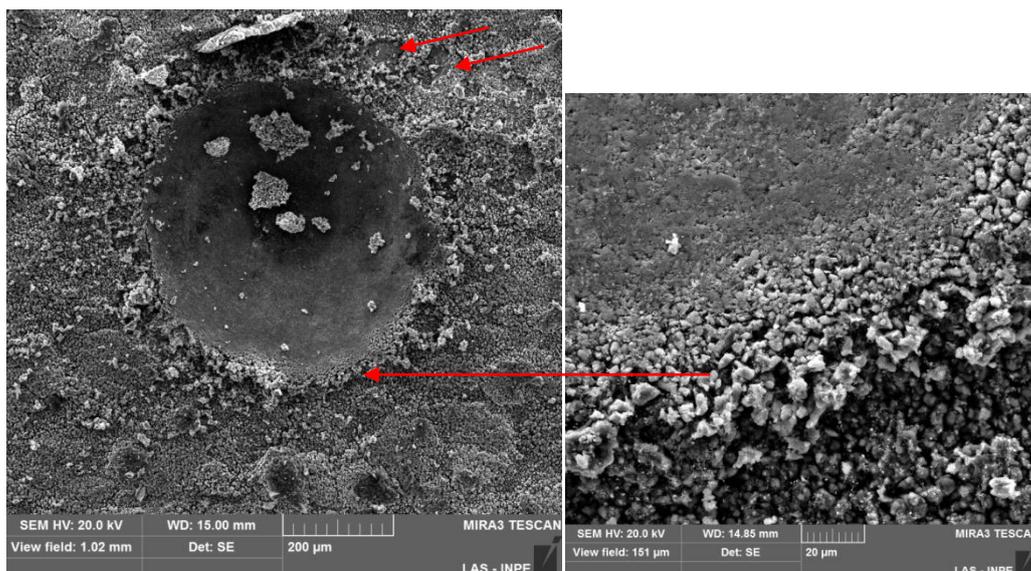
Figura 5.35 - (a, b) Imagem MEV-FEG do topo da superfície do grupo F e (c,d) mapeamento da superfície.



Fonte: Produção do autor

A figura 5.36 mostra a micrografia da superfície da região indentada com carga de 600 N sobre a amostra do grupo F

Figura 5.36 - Teste de indentação Rockwell sobre a amostra do grupo F.



Fonte: Produção do autor

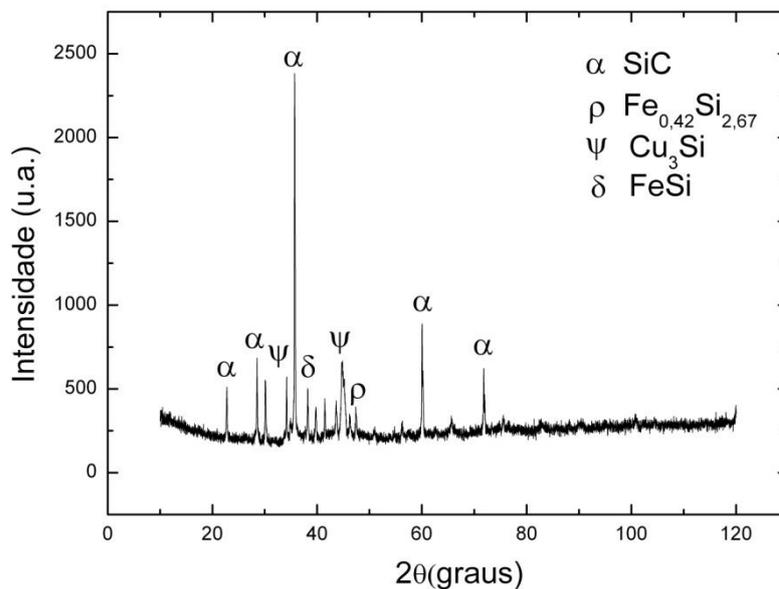
A micrografia mostra a superfície após o teste de indentação Rockwell A. As duas setas em vermelho mostram a região onde ocorreu o deslocamento do revestimento intermediário. Essa delaminação foi pontual, não abrangendo ao redor da indentação. A imagem em alta magnificação mostra o detalhe da borda, indicando que ocorreu uma densificação da camada. A imagem não mostra a ocorrência de trincas radiais na borda. Em comparação com a figura 5.9, esta apresentou trincas radiais e concêntricas. Apesar do deslocamento pontual, essa superfície apresentou menor fragilidade quando comparada com o emprego das camadas de SiC (uma, três e seis camadas).

A figura 5.37 mostra o espectro de difração de raios X do revestimento intermediário do grupo F. O espectro de difração de raios X apresenta a fase do SiC como dominante. Os picos atribuídos à dissociação do SiC são FeSi e $Fe_{0.42}Si_{2.67}$. Em comparação com os grupos D e E, este apresenta menor intensidade das fases entre o ferro e o silício; isto é ocasionado pela menor difusão do ferro e do silício no interior do revestimento, já que houve um decréscimo na fluência do laser. Mesmo com a mudança de densidade de energia, a fase entre o silício dissociado e o cobre está presente.

A figura 5.38 mostra o perfil de concentração linear da seção reta do revestimento e do substrato.

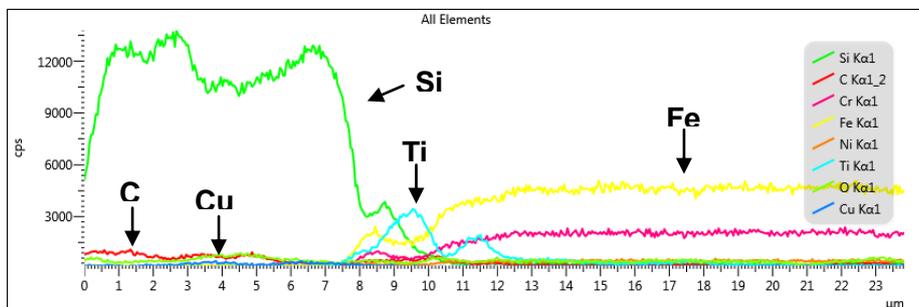
O perfil de concentração linear mostra os perfis de concentração de SiC, Cu, Ti, C e Fe. Em razão da primeira irradiação com pó de titânio, a imagem mostra o sinal do Ti como elemento dominante na interface entre o revestimento e o substrato, com perfil difusional de 3 μm para o interior do aço. Foi empregada uma fluência de 5,90 J/mm^2 em razão de essa região ser responsável pela ligação metalúrgica com o substrato. O revestimento apresenta espessura de 10 μm .

Figura 5.37 - Espectro de difração de raios X do grupo F.



Fonte: Produção do autor

Figura 5.38 - Linescan da seção reta da interface do grupo F.



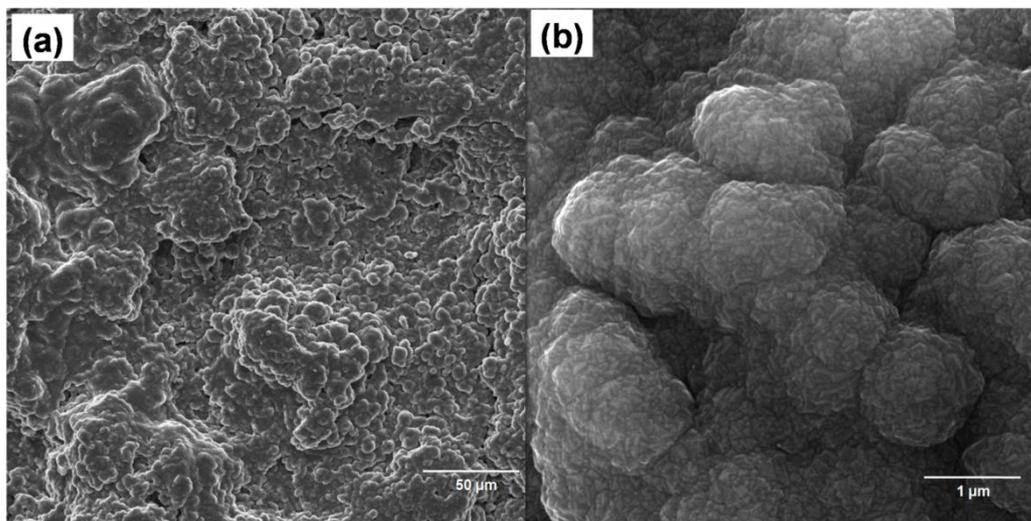
Fonte: Produção do autor

A figura 5.39 mostra o filme de diamante crescido sobre o revestimento do grupo F, durante 3 h, na temperatura de 700 °C, na condição de diamante

microcristalino. A letra (b) mostra em alta magnificação as facetas do diamante. A espessura do filme de diamante foi de 1,1 μm .

O filme de diamante recobriu toda a superfície do substrato. O filme está uniforme, contínuo, sem delaminação. Em alta magnificação, a morfologia do diamante consiste de grãos orientados aleatoriamente. Esse revestimento foi suficiente para atuar como uma barreira difusional durante a deposição de diamante CVD, já que não é visto fuligem gráfica sobre a superfície.

Figura 5.39 -(a, b) Imagem MEV-FEG do filme de diamante sobre o grupo F.



Fonte: Produção do autor

Possivelmente as partículas de cobre mostradas pelo mapeamento da superfície são provenientes da fase Cu_3Si , já que não ocorreu o aparecimento do cobre migrado para a superfície.

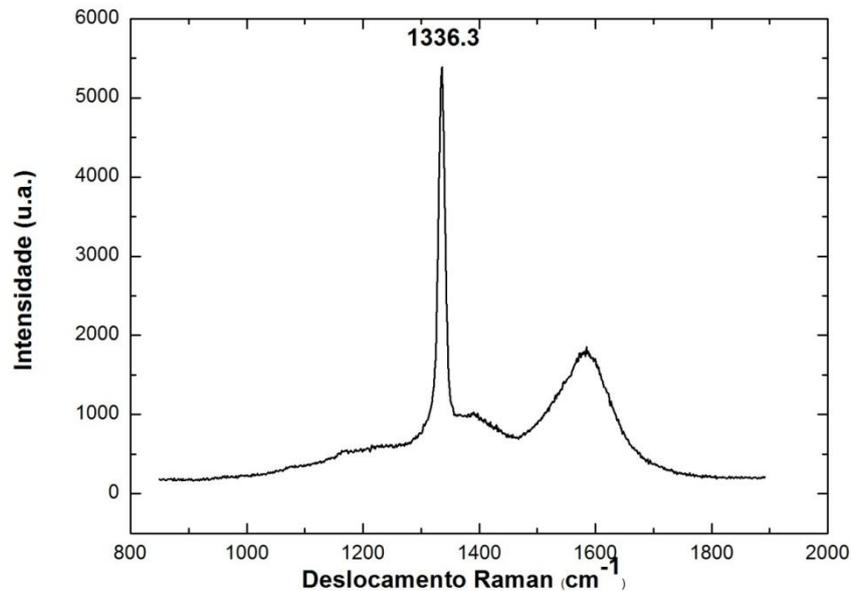
Os valores de rugosidade da superfície do filme de diamante coberto sobre a camada intermediária do grupo F foram: $R_a = 1,22 \mu\text{m}$, $R_q = 1,45 \mu\text{m}$ e $R_z = 1,94 \mu\text{m}$.

No trabalho de Silva et.al.[108] foi feito um revestimento de Ni/Cu/Ti para a deposição de diamante CVD sobre substrato de aço. Os resultados demonstraram que a camada de Cu permitiu a acomodação térmica do estresse induzido pelo aço durante o resfriamento do reator, como também do titânio, que permitiu uma boa nucleação do diamante. Por

outro lado os métodos de eletrodeposição de Ni e Cu, como o de sputtering para o Ti, para a produção do revestimento, demandam tempo, ao contrário do processo de laser cladding.

A figura 5.40 mostra o espectro Raman do filme de diamante crescido sobre o revestimento intermediário do grupo F.

Figura 5.40 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo F.



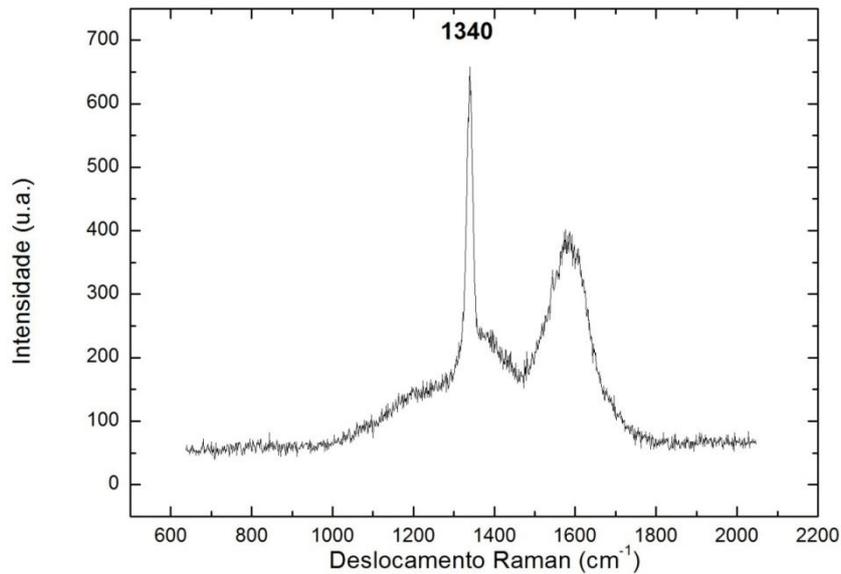
Fonte: Produção do autor

O pico centrado em 1336.3 cm^{-1} corresponde à vibração da rede do diamante. A banda mostrada em 1590 cm^{-1} é relacionada ao carbono amorfo sp^2 , conhecida como banda G. A banda em 1380 cm^{-1} corresponde à desordem da grafite, conhecido como banda D. Além disso, o espectro mostra o estresse compressivo residual, já que esse estresse desloca o pico Raman para maiores frequências que do diamante natural (1332 cm^{-1}).

A figura 5.41 mostra o espectro Raman do filme crescido por 4h no substrato com a mesma preparação. A espessura do filme de diamante foi de $1,5 \mu\text{m}$. Em comparação com o espectro da figura 5.40, este apresenta um maior deslocamento Raman, fica evidente que o aumento da espessura do filme de diamante gerou um maior estresse do filme, apesar desse aumento, o filme ficou aderido ao substrato. Além disso, a

rugosidade fornecida pela estrutura da barreira intermediária criou uma alta área de contato com o filme depositado, proporcionando uma elevada adesão ao substrato. O nível de estresse encontrado é consistente para revestimentos de diamante sem delaminações sobre substratos de aços [5].

Figura 5.41 - Espectro Raman do filme de diamante do grupo F, crescido por 4h.



Fonte: Produção do autor

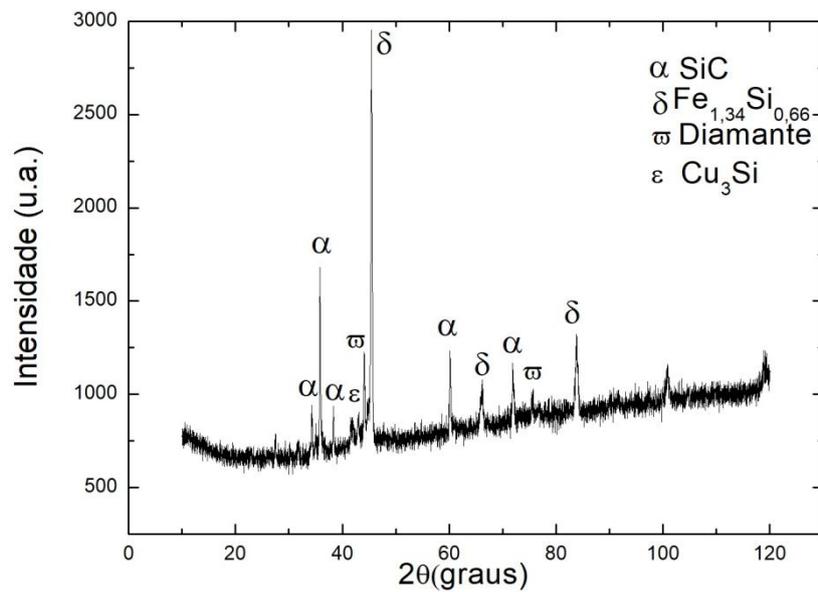
A figura 5.42 mostra o espectro de difração de raios X do filme de diamante depositado sobre o grupo F, crescido por 4h.

A partir do difratograma, pode ser inferido que o aparecimento da fase $\text{Fe}_{1,34}\text{Si}_{0,66}$ pode ser atribuída à mínima difusão do ferro no interior da camada, que causou um aumento na concentração de ferro. O difratograma mostra também a fase do carbeto de silício, que não se dissociou durante a irradiação via laser. O único pico proveniente do cobre mostra sua estabilidade durante a deposição de diamante CVD. Os dois picos relacionados ao diamante comprovam a deposição do filme sobre o substrato de aço.

Enfim, com a mudança dos parâmetros para o grupo E, em relação ao grupo F, foi sanado o problema das trincas superficiais no revestimento e da migração do cobre para a superfície do filme de diamante. Além disso, a estrutura criada com os novos parâmetros do laser favoreceu a

deposição de diamante. Mesmo com 4 horas de deposição, 1,5 μm de espessura, o filme de diamante não apresentou delaminações. Possivelmente a adição do cobre favoreceu a molhabilidade dos grãos do revestimento, fornecendo deformação plástica necessária para a acomodação do estresse residual induzido pelas diferenças entre os coeficientes de expansão térmica do aço e do filme de diamante.

Figura 5.42 - Espectro de difração de raios X do filme de diamante crescido sobre o grupo F.



Fonte: Produção do autor

5.7 Comparação dos resultados com a literatura

A tabela 5.2 mostra a comparação dos resultados apresentados com a literatura.

Tabela 5.2-Filmes de diamante sobre substratos de aços encontrados na literatura.

Substrato / intercamada	Espessura da intercamada (μm)	Processo da intercamada	Espessura do filme de diamante (μm)	Morfologia do filme de diamante/Te mperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Deslocame nto Raman (cm^{-1})	Ref
Aço inox Cr/CrN	0,2/1,6	Sputtering	1	Nano/630	1337	[109]
Aço - Cr/ CrN	10	Eletrodepo sição + Nitretação	2	Micro/800	1358	[43]
Aço carbono/W C-Co	200	HVOF + ataque químico	5h – grão de 0,5 μm	Micro/700	1332	[44]
Aço inox/Ti- Al	0,05	Sputtering	-	Nano/680	delamina do	[45]
Aço inox/ Al - AlN	6h deposição p/ Al 3h p/ Al e AlN	Sputtering	Tempo de deposição de 6h	Micro/670	Sobre Al - 1332 Sobre AlN -1332	[110]
Aço rápido/Ti	2	Sputtering	Tempo de deposição de 3h	Micro/800	1337	[111]
Aço rápido/Mo- W	1,1	Sputtering	0,26	Nano/785	1332	[112]
Aço - Cr/TiBN	6	CVD	3	Micro/850	1338 - 1349	[4]
Aço ferramenta/ CrN	4	Sputtering	Tempo de deposição de 4h	Nano/400	1335	[113]
Aço rápido/Ni- Cu-Ti	Ni-4 Cu-36 Ti-2,5	Eletrodepo sição Eletrodepo sição PVD	13,5	Micro	1339	[114]
Aço inox/ Fe_2B	40	Termodifus ão	3	Micro/650	1333	[37]
Aço rápido/Ti, ZrN	TiC-10 ZrN-10	Arco Catódico Arco	1,8 1,8	Micro/650 Micro/650	1345 Delamina	[115]

		Catódico			do	
Aço inox/CrN	2,5	Arco Catódico	Não fechou	Micro/650	1342	[2]
Aço rápido/CrN	2,5	Arco Catódico	2,5	Micro/650	1345	
Aço inox/SiC	-	Laser Cladding	0,2	Nano/550	1350	Tese
SiC	12		1,3	Micro/700	1336	
SiC	18		1,3	Micro/700	1337	
SiC-Ti	1,5		0,10	Micro/700	1335	
SiC-Ti	3,5		0,15	Micro/700	1334	
SiC-Ti	14		1,3	Micro/700	1335	
SiC-Ti/SiC-Cu	10		1,1	Micro/700	1336	
SiC-Ti/SiC-Cu	10		1,5	Micro/700	1340	

Os dados referentes às deposições de filmes de diamante sobre substratos de aços encontrados na literatura, de um modo geral, indicam a camada intermediária de CrN, aplicada pelo processo de eletrodeposição, como mais empregada como barreira de difusão; em razão do trabalho pioneiro de Hoffman et al.[43], que obteve uma excelente adesão do filme ao substrato. Durante a deposição do filme de diamante, ocorre a incorporação de carbono (fase gasosa) na camada intermediária, para a formação, principalmente, das fases Cr_3C_2 e Cr_7C_3 . Em geral, os carbetos tem os coeficientes de expansão térmica maior que da fase CrN. Por exemplo, a fase Cr_3C_2 tem coeficiente da ordem de $10 \times 10^{-6} K^{-1}$, similar ao coeficiente de expansão térmica do aço – Cr.

O emprego da camada de CrN em substratos de aço inoxidável e aço rápido foi verificado no trabalho de Buijnsters et al.[2]. Para o aço rápido, a fase Cr_7C_3 foi predominante após a deposição. Essa fase contém 30 % de carbono, atômico. O filme de diamante ficou aderido ao substrato. Já para o substrato de aço inoxidável, a fase predominante foi Cr_3C_2 , que contém 40% de carbono, atômico. O filme de diamante não recobriu toda a superfície do substrato. O tempo de incubação para a nucleação do filme de diamante sobre o aço rápido foi menor que do aço inoxidável, pois a fase formada contém menor concentração de carbono, já para o aço inoxidável, ocorreu uma maior difusão do carbono, diminuindo, por este modo, a taxa de nucleação para o filme de diamante. Enfim, o uso da camada de CrN não é desejável para os aços inoxidáveis.

O emprego de boretos é uma solução, já que estes têm uma alta resistência à carburização, resultando em uma elevada concentração de carbono, primordial para a diminuição do tempo de incubação para a nucleação do filme de diamante. Buijnsters et al.[37] realizou o processo de boretação no substrato de aço inoxidável. Verificou-se uma transição das fases a partir de FeB para Fe₂B na interface. Os filmes crescidos sobre a camada com a transição de fases delaminaram do substrato. A fase FeB tem um coeficiente de expansão térmica de $23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, que ocasionou um elevado estresse térmico. Já a fase Fe₂B tem um coeficiente de $7,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Já para a camada contendo apenas a fase Fe₂B, com espessura de 40 μm , o filme ficou aderente, sem estresse. No entanto, a fase FeB tem um maior bloqueio difusional que a fase Fe₂B. Portanto, apesar do maior bloqueio difusional, a fase rica em boro (FeB) não é desejável, já que é mais frágil e contém um elevado coeficiente de expansão térmica. É necessário, um bom controle da concentração dos pós no processo de termodifusão. Por outro lado, o processo de termodifusão depende de no mínimo de 4 horas, com temperatura acima de 950°C.

Outra vertente de trabalhos emprega o processo de sputtering para a criação da camada intermediária. Verifica-se que as espessuras de camadas intermediárias são da ordem de 1 μm . A alternativa encontrada para a deposição de filme aderente é a diminuição da temperatura do processo, com isso o estresse térmico é aliviado. [109], [113]. Esses trabalhos mencionam espessuras finas de filmes de diamante. De fato, a acomodação térmica de um filme espesso de diamante com morfologia microcristalina necessita de uma espessura elevada de camada intermediária, a fim de garantir uma diminuição do estresse térmico ao longo da camada.

Uma nova alternativa foi proposta por Yang et al.[44], que empregou o processo de HVOF para a criação da camada intermediária. No trabalho dele, foi criada uma camada de WC-Co de 200 μm . O ligante cobalto presente no metal duro apresenta os mesmos efeitos catalíticos do ferro, durante a deposição de diamante CVD. Então, os substratos foram

atacados quimicamente a fim de suprimir a concentração de cobalto na superfície. No entanto, esse processo fragiliza a camada intermediária; além de adicionar um processo intermediário entre a criação da camada intermediária e o processo de deposição de diamante.

Com o uso do processo de eletrodeposição, intercamadas espessas podem ser formadas. No trabalho de Silva et al. [114] foi criada uma camada intermediária de Ni/Cu/Ti com espessura final de 42,5 μm . O filme ficou aderente ao substrato de aço rápido, com uma espessura considerável. A adição do cobre favoreceu a acomodação do estresse térmico durante o arrefecimento do reator. No entanto, a espessa camada de cobre (36 μm) limitou a resistência do sistema durante os testes tribológicos.

O emprego do titânio mostrou-se eficiente como material para a barreira intermediária. O trabalho de Polini et al. [115] mostrou bom resultado de adesão do filme de diamante crescido sobre uma camada de 10 μm de titânio, aplicada por arco catódico. Após o crescimento de diamante CVD, ocorreu a formação da fase de TiC na camada. Já é conhecido que o titânio é um formador de carbetos, o qual exibe um baixo tempo de indução para a nucleação de diamante CVD.

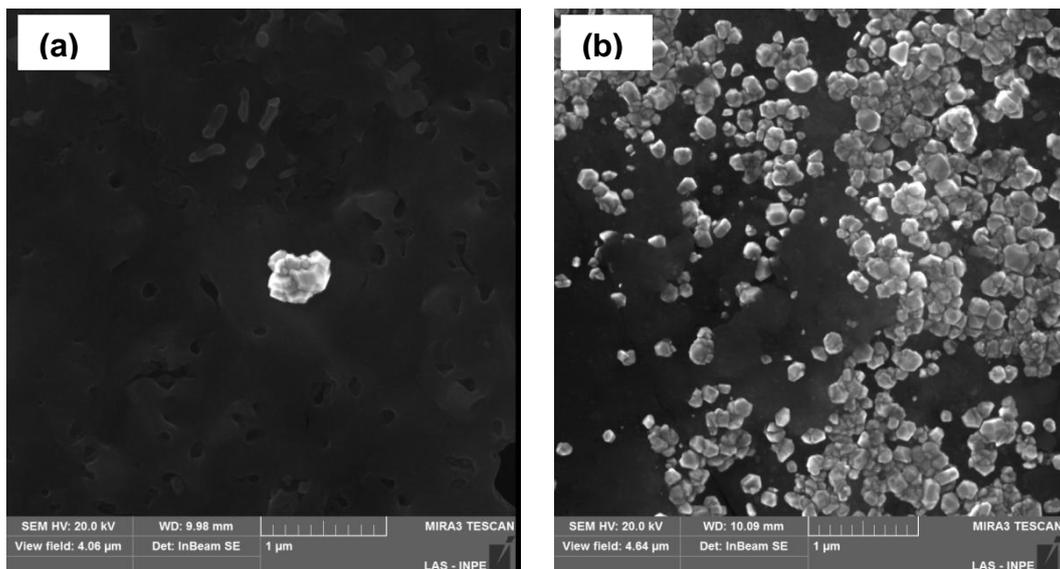
Com relação ao emprego dos substratos de aços, na literatura verifica-se que emprego do substrato de aço inox para a deposição de diamante apresenta piores resultados em termos de adesão quando comparado com o aço rápido. Um dos principais fatores é o coeficiente de expansão térmica. Este tem um coeficiente da ordem de $17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, maior que dos aços rápidos, que são da ordem de $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

De uma forma geral, verifica-se na literatura que as diversas camadas intermediárias atuam no bloqueio difusional do ferro e do carbono, durante o crescimento de diamante CVD. No entanto, esse bloqueio é parcial, dependente do material empregado na intercamada. Haubner et al.[3] estudaram a interferência de várias camadas intermediárias na nucleação do filme de diamante CVD. Os substratos de aço-cromo foram

revestidos com as camadas de CrN, TiN, TiAlN, TiCN e WC/C, com espessuras de 5 μm . A fim de investigar o tempo de incubação para a nucleação do filme de diamante espontâneo, não foram realizados os processos de sementeiras nas amostras. Os resultados mostraram que as camadas de TiN, TiCN, TiAlN apresentaram melhores resultados em termos de menor taxa de difusão do carbono e conseqüentemente maior número de grãos de diamante, do que as camadas de CrN e WC/C. No entanto, para todas as intercamadas testadas, os primeiros núcleos de diamante apareceram após 5 horas, já outras camadas após 16 horas de deposição, com temperatura de superfície em 800°C, com 1% de metano, em volume.

Nesta tese, foi realizado o mesmo experimento a fim de comparar com o trabalho de Haubner, para uma camada de SiC e para uma camada de Ti com uma camada de SiC (grupo A), isto é, para o substratos que possuem a fase FeSi e a fase Fe₂SiTi como predominante, respectivamente. A figura 5.43 (a, b) mostra a superfície das amostras, com tempo de deposição de 40 min.

Figura 5.43 - Imagem MEV-FEG do topo da superfície de: (a) uma camada de SiC e (b) grupo A.



Fonte: Produção do autor

Comparando as duas imagens, a camada formada por Ti e SiC apresentou maior densidade de núcleos de diamante espontâneos, em relação a camada formada apenas por SiC. Os resultados de Haubner indicaram que as camadas com Ti obtiveram maiores quantidade de núcleos de diamante. Em relação ao tempo de deposição, a figura 5.43 (b) apresentou uma densidade de núcleos de diamante muito superior ao apresentado no trabalho de Haubner, com tempo de 16 h. Já o resultado para uma camada de SiC, assemelha-se com o tempo de 5h. Esses resultados corroboram para afirmar que as camadas feitas pelo processo de laser cladding são eficientes no bloqueio difusional do ferro e do carbono.

A figura 5.21 mostrou os resultados da deposição de diamante CVD durante 15 min, com o processo de sementeira de diamante para uma camada de SiC e para o grupo A, no qual esse último já tinha apresentado melhores resultados de nucleação de filme de diamante.

No presente trabalho, os resultados mostraram uma significativa contribuição em termos do novo processo (laser cladding) para a criação de camada intermediária, como também pela adesão do filme de diamante CVD ao substrato de aço inoxidável. O emprego da camada de SiC mostrou-se viável para a relaxação do estresse. Apenas com uma camada de SiC, já foi possível a deposição de filme de diamante aderente ao substrato, com espessura de 200 nm. Com o aumento da espessura da camada de SiC, foi possibilitado o aumento da espessura do filme de diamante, com morfologia microcristalina. Esses resultados demonstraram a eficácia da camada de SiC no bloqueio difusional e na relaxação do estresse térmico, como também evidenciaram a eficiência do processo de laser cladding, principalmente no curto tempo de processo, quando comparado com outros métodos.

Devido à versatilidade do processo de laser, qualquer pó pode ser irradiado via feixe de laser, com tempo de aplicação de poucos segundos. Em razão dos bons resultados apresentados na literatura com o uso do titânio [115], ele foi então adicionado no processo da criação da camada

intermediária. A formação da fase Fe_2SiTi garantiu um baixo tempo de indução para a nucleação de diamante, principalmente para o substrato de aço inoxidável. Com a alteração dos parâmetros da densidade do laser, foi possível o acréscimo da espessura da camada intermediária formada por SiC e Ti. O filme de diamante crescido apresentou boa aderência ao substrato.

Em vista da possível molhabilidade do cobre entre os grãos de SiC, este foi adicionado. Diferentemente do trabalho de Silva et al. [114], o cobre foi adicionado na proporção comumente encontrada para ligantes. Os resultados demonstraram uma excelente aderência do filme de diamante ao substrato. Um fato importante foi o aumento da espessura do filme de diamante com o uso de uma camada intermediária menos espessa, 10 μm , quando comparada com a espessura de seis camadas de SiC, 18 μm , como também, pela diminuição da rugosidade superficial. De fato, a adição do titânio juntamente com o cobre favoreceu um filme de diamante mais aderente ao substrato, com menor rugosidade superficial.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Foram depositados filmes de diamante aderentes em substratos de aço inoxidável 304L, usando o processo de laser cladding, pela primeira vez, para a criação da camada intermediária.

As camadas de SiC depositadas sobre o aço cumpriram as condições para a deposição de diamante. O revestimento mostrou uma boa ligação metalúrgica com o aço. A barreira evitou a grafitização do filme de diamante. Os resultados sugerem que a fase FeSi, formada pelo processo de dissociação do SiC, foi a principal razão pela efetividade da barreira difusional. Com apenas uma camada de SiC, foi possível realizar a deposição de filme de diamante aderente ao aço. O aumento do número de camadas relaxou o alto estresse térmico do aço.

Com a adição do pó de titânio, ocorreu a formação da fase Fe₂SiTi. Essa mostrou um maior bloqueio difusional do carbono, diminuindo, por este modo, o tempo de indução para a nucleação do diamante. No entanto, com o aumento do número de camadas, ocorreu à oxidação da superfície, devido à alta reatividade do titânio. A fim de contornar esse obstáculo, mudou-se a fluência aplicada ao laser, que garantiu um aumento da espessura da camada total. O emprego da prensagem foi crucial para a diminuição da rugosidade superficial, mas diminuiu a versatilidade do processo de criação de camada intermediária.

Com a adição do pó de cobre, verificou-se uma possível molhabilidade do cobre entre os grãos de SiC. Mas em elevada concentração, o cobre difundiu entre os grãos de diamante durante o crescimento, prejudicando o filme. A diminuição da concentração de cobre e o rearranjo da densidade de energia garantiram uma camada intermediária homogênea e com a possível deformação plástica garantida pelo cobre durante o processo de deposição de filme de diamante CVD. A camada obtida teve uma rugosidade e espessura menor que das três e seis camadas de SiC e suportou um filme de diamante mais espesso.

Em relação à espessura da camada intermediária, esta é dependente da espessura do filme de diamante desejado. Os resultados mostraram que o aumento da espessura da camada intermediária gerou filmes de diamante aderentes mais espessos, de 100 nm até 1,5 μm , para espessura de camada intermediária de 1,5 μm até 10 μm , respectivamente.

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao longo desse projeto, o emprego do laser cladding para a criação de interface para deposição de diamante em substratos que necessitam de barreiras intermediárias é promissor. Uma proposta seria o emprego de aços ferramentas, já que o aço inox detém o maior coeficiente de expansão térmica entre os aços. Viabilizar a deposição de diamante CVD sobre estes materiais pode criar uma importante base de aplicação, tanto na proteção de aços quanto nos processos de conformação. Em relação ao processo de laser cladding, a proposta seria a realização dos experimentos do grupo F, com o método de deposição de pó fundido diretamente à superfície do substrato, com os novos equipamentos que serão adquiridos no IEAv. Há também a possibilidade da realização do processo de laser cladding em atmosfera inerte, a fim de evitar a oxidação do revestimento, principalmente pela adição do Ti.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE, S.-T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Mater. Sci. Eng. R Reports**v. 25, p. 123–154, 1999.
2. BUIJNSTERS, J. G. et al. CVD diamond deposition on steel using arc-plated chromium nitride interlayers. **Diam. Relat. Mater.**v. 11, p. 536–544, 2002.
3. HAUBNER, R.; LUX, B. Diamond deposition on steel substrates using intermediate layers. **Int. J. Refract. Metals Hard Mater.**v. 24, p. 380–386, 2006.
4. BAREIB, J. C.; HACKL, G.; POPOVSKA, N.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R. F. CVD diamond coating of steel on a CVD-TiBN interlayer. **Surf. Coatings Technol.**v. 201, p. 718–723, 2006.
5. SUN, X.; LI, Y.; WAN, B.; YANG, L.; YANG, Q. Deposition of diamond coatings on Fe-based substrates with Al and Al/AlN interlayers. **Surf. Coatings Technol.**v. 284, p. 139–144, 2015.
6. D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; DA SILVA, P. S. C. P.; VILAR, R. M. C. Microstructural features of consecutive layers of Stellite 6 deposited by laser cladding. **Surf. Coatings Technol.**v. 153, p. 203–209, 2002.
7. PAUL M, B. W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. Av.** 358, p. 473–495, 2000.
8. CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** Wiley, 2002. 848p
9. KOBASHI, K. Diamond – structure and CVD growth. **Diam. Film.** p. 9–13, 2005. doi:10.1016/B978-008044723-0/50003-9
10. LIU, H. M.; DANDY, D. S. **Diamond chemical vapor deposition: nucleation and early growth stages.** William Andrew, 1995.v.7656,p. 8484.

11. ANGUS, J. C.; WANG, Y.; SUNKARA, M. Metastable growth of diamond and diamond-like phases. **Annu. Rev. Inc.v.** 21, 1991.
12. HEMLEY, R. J.; CHEN, Y.; YAN, C. Growing diamond crystals by chemical vapor deposition. **Elementsv.** 1, p. 105–108, 2005.
13. MATSUMOTO, S.; SATO, Y.; TSUTSUMI, M.; SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **J. Mater. Sci.v.** 17, p. 3106–3112, 1982.
14. WILD, C.; KOHL, R.; HERRES, N.; MÜLLER-SEBERT, W.; KOIDL, P. Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. **Diam. Relat. Mater.v.** 3, p. 373–381, 1994.
15. REGEL, L. L.; WILCOX, W. R. Diamond film deposition by chemical vapor transport. **Acta Astronaut.v.** 48, p. 129–144, 2001.
16. GOWRI, M. et al. Critical parameters in hot filament chemical vapor deposition of diamond films on tool steel substrates with CrN interlayers. **Surf. Coatings Technol.v.** 201, p. 4601–4608, 2007.
17. JACKSON, M. J. et al. Time-modulated chemical vapor deposition of diamond films. **J. Mater. Eng. Perform.v.** 14, p. 163–172, 2005.
18. BUCK, V.; DEUERLER, F. Enhanced nucleation of diamond films on pretreated substrates. **Diam. Relat. Mater.v.** 7, p. 1544–1552, 1998.
19. CHENG, H.-F. et al. Bias enhanced nucleation and growth processes for improving the electron field emission properties of diamond films. **Surf. Coatings Technol.v.** 228, p. S175–S178, 2013.
20. MENDES DE BARROS, R. C. et al. Dispersion liquid properties for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement. **Diam. Relat. Mater.v.** 5, p. 1323–1332, 1996.
21. ZIMMER, J. W.; CHANDLER, G.; SHARDA, T. Wide area polycrystalline diamond coating and stress control by sp³ hot

- filament CVD reactor. **Thin Solid Films**v. 516, p. 696–699, 2008.
22. O. AUCIELLO. Recent progress in understanding ion bombardment-induced synergism in the erosion of carbon due to multispecies impact. **Nucl. Instruments Methods Phys. Res.** p. 561–566, 1986.
 23. BUTLER, J. E.; WOODIN, R. L.; BROWN, L. M.; FALLON, P. Thin film diamond growth mechanisms [and comment]. **Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Phys. Eng. Sci.**v. 342, p. 209 LP-224, 1993.
 24. DE BARROS, R. D. C. M. et al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Quim. Novav.** 28, p. 317–325, 2005.
 25. WILD, C.; KOIDL, P.; MÜLLER-SEBERT, W. Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. **Diam. Relat. ...v.** 2, p. 158–168, 1993.
 26. WILLIAMS, O. A. et al. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. **Diam. Relat. Mater.v.** 15, p. 654–658, 2006.
 27. BUTLER, J. E.; SUMANT, A. V. The CVD of Nanodiamond materials. **Chem. Vap. Depos.v.** 14, p. 145–160, 2008.
 28. BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R. P.; RIBAS, V. W.; CORAT, E. J. Diamond nanostructures growth. **Environmentv.** X, p. 1–20, 2009.
 29. BÜHLMANN, S.; BLANK, E.; HAUBNER, R.; LUX, B. Characterization of ballas diamond depositions. **Diam. Relat. Mater.v.** 8, p. 194–201, 1999.
 30. BARANAUSKAS, V.; PETERLEVITZ, A. C.; CERAGIOLI, H. J.; DURRANT, S. F. Micro-crystalline diamond and nano-carbon structures produced using a high argon concentration in hot-filament chemical vapor deposition. **J. Vac. Sci. Technol. Part A Vacuum, Surfaces Film.v.** 19, p. 1057–1062, 2001.

31. MAY, P. W.; SMITH, J. A.; MANKELEVICH, Y. A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures. **Diam. Relat. Mater.v.** 15, p. 345–352, 2006.
32. GRIFFIN, J.; RAY, P. C. Role of inert gas in the low-temperature nano-diamond chemical vapour deposition process. **Nanotechnologyv.** 17, p. 1225–1229, 2006.
33. LI, Y. S.; HIROSE, A. Direct coating of nanophase diamond films on steel substrate. **Chem. Phys. Lett.v.** 433, p. 150–153, 2006.
34. LUX, B.; HAUBNER, R. Diamond substrate interactions and the adhesion of diamond coatings. **Pure Appl. Chem.v.** 66, p. 1783–1788, 1994.
35. GOWRI, M.; LI, H.; SCHERMER, J. J.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; TER MEULEN, J. J. Direct deposition of diamond films on steel using a three-step process. **Diam. Relat. Mater.v.** 15, p. 498–501, 2006.
36. ENDLER, I.; LEONHARDT, A.; SCHEIBE, H.-J.; Born, R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. **Diam. Relat. Mater.v.** 5, p. 299–303, 1996.
37. BUIJNSTERS, J. G. et al. Diffusion-modified boride interlayers for chemical vapour deposition of low-residual-stress diamond films on steel substrates. **Thin Solid Filmsv.** 426, p. 85–93, 2003.
38. LI, X. J.; HE, L. L.; LI, Y. S.; YANG, Q.; HIROSE, A. TEM interfacial characterization of CVD diamond film grown on Al inter-layered steel substrate. **Diam. Relat. Mater.v.** 50, p. 103–109, 2014.
39. BUIJNSTERS, J. G.; SHANKAR, P.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; SCHERMER, J. J.; TER MEULEN, J. J. The applicability of ultra thin silicon films as interlayers for CVD diamond deposition on steels. **phys. stat. sol.v.** 195, p. 383–395, 2003.

40. LORENZ, H. P.; Investigation of TiN as an interlayer for diamond deposition on steel. **Diam. Relat. Mater.v.** 4, p. 1088–1092, 1995.
41. RALCHENKO, V. G. et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. **Diam. Relat. Mater.v.** 4, p. 754–758, 1995.
42. POLINI, R.; MATTEI, G.; VALLE, R.; CASADEI, F. Raman spectroscopy characterization of diamond films on steel substrates with titanium carbide arc-plated interlayer. **Thin Solid Filmsv.** 515, p. 1011–1016, 2006.
43. FAYER, A.; GLOZMAN, O.; HOFFMAN, A. Deposition of continuous and well adhering diamond films on steel. **Appl. Phys. Lett.v.** 67, p. 2299, 1995.
44. YANG, T. et al. Microstructure evolution of thermal spray WC–Co interlayer during hot filament chemical vapor deposition of diamond thin films. **J. Alloys Compd.v.** 639, p. 659–668, 2015.
45. LI, Y. S.; TANG, Y.; YANG, Q.; XIAO, C.; HIROSE, A. Growth and adhesion failure of diamond thin films deposited on stainless steel with ultra-thin dual metal interlayers. **Appl. Surf. Sci.v.** 256, p. 7653–7657, 2010.
46. SINGH, S. C.; ZENG, H.; GUO, C.; CAI, W. Lasers: Fundamentals, Types, and Operations. **Nanomater. Process. Charact. with Lasers** p. 1–34, 2012. doi:10.1002/9783527646821.ch1
47. SCHAEFFER, R. D.; SCAGGS, M. J.; MCGARRY, T. P. materials processing with excimer lasers. **Mater. Manuf. Process.v.** 5, p. 617–640, 1990.
48. AZZOLINI JUNIOR, W. Análise por processo de laser cladding de um aço AISI 420 sobre um aço de baixa liga. 1996. 219f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP. Disponível em:

<<http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000110788>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

49. LEPSKI, D.; BRÜCKNER, F. Laser cladding. In: Dowden, J. (ed.). **The theory of laser materials processing: heat and mass transfer in modern technology**. Springer Netherlands, 2009.v.119. Springer Series in Materials Science.
50. CHANG-HASNAIN, C. J.etal. Transverse mode characteristics of vertical cavity surface-emitting lasers. **Appl. Phys. Lett.**v. 57, p. 218–220, 1990.
51. SANTOS, C. L. **Estudo do processo de sinterização/fusão de Stellite 6 com laser de Co2 de 125 W**. 2017. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Técnico Aeroespacial (ITA), São José dos Campos, 2017.
52. TOLOCHKO, N. K. et al. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering. **Rapid Prototyp. J.**v. 6, p. 155–160, 2000.
53. GLARDONL, R.; KARAPATISL, N.; ROMANOZ, V. Influence of Nd : YAG Parameters on the Selective Laser Sintering of Metallic Powders. **Manuf. Technol. J.**v. 50, p. 133–136, 2001.
54. CHAGAS, D. C. **Deposição de NiCrAlY em inconel 718 via laser de CO2**.2016. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Ciências e Tecnologias Espaciais) - Instituto Técnico Aeroespacial (ITA), São José dos Campos, 2016.
55. STEEN, W. M.; MAZUMDER, J. **Laser material processing**. Springer London, 2010. doi:10.1007/978-1-84996-062-5.
56. LAOUI, T.; WANG, X. Laser penetration in a powder bed during selective laser sintering of metal powders, simulations versus experiments. In: ANNUAL SOLID FREEFORM FABRICATION SYMPOSIUM, 11., 2000, Austin, TX. **Proceedings...** Austin:

- University of Texas at Austin, 2000. p. 453–460.
57. GUSAROV, A.; LAOUI, T.; FROYEN, L.; TITOV, V. Contact thermal conductivity of a powder bed in selective laser sintering. **Int. Journal Heat Mass Transf.**v. 46, p. 1103–1109, 2003.
 58. DUTTA MAJUMDAR, J.; KUMAR, A.; LI, L.; Direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel. **Tribol. Int.**v. 42, p. 750–753, 2009.
 59. ZHONG, M.; LIU, W.; Laser surface cladding: the state of the art and challenges. **Proc. Inst. Mech. Eng. Part C J. Mech. Eng. Sci.**v. 224, p. 1041–1060, 2010.
 60. TOYSERKAN, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser Cladding**. CRC Press, 2004. 257p.
 61. TONDU, S.. Laser glazing of FeCr–TiC composite coatings. **Surf. Coatings Technol.**v. 123, p. 247–251, 2000.
 62. WU, Y. et al. Laser alloying of Ti-Si compound coating on Ti-6Al-4V alloy for the improvement of bioactivity. **Appl. Surf. Sci.**v. 305, p. 16–23, 2014.
 63. YEVKO, V.; PARK, C. B.; ZAK, G.; COYLE, T. W. Benhabib, B.; Cladding formation in laser-beam fusion of metal powder. **Rapid Prototyp. J.**v. 4, p. 168–184, 1998.
 64. WENG, F.; YU, H.; CHEN, C.; LIU, J.; ZHAO, L. Microstructures and properties of TiN reinforced Co-based composite coatings modified with Y₂O₃ by laser cladding on Ti–6Al–4V alloy. **J. Alloys Compd.**v. 650, p. 178–184, 2015.
 65. ZHONG, M.; LIU, W.; YAO, K.; GOUSSAIN, J.; BECKER, A. Microstructural evolution in high power laser cladding of Stellite 6 q WC layers. **Surface and Coatings Technology**,v.157, p. 128–137, 2002.

66. MAHAMOOD, R. M.; AKINLABI, E. T.; SHUKLA, M.; PITYANA, S. Scanning velocity influence on microstructure, microhardness and wear resistance performance of laser deposited Ti6Al4V/TiC composite. **Mater. Des.v.** 50, p. 656–666, 2013.
67. PAYDAS, H.; MERTENS, A.; CARRUS, R.; LECOMTE-BECKERS, J.; TCHOUFANG TCHUINDJANG, J. Laser cladding as repair technology for Ti-6Al-4V alloy: Influence of building strategy on microstructure and hardness. **Mater. Des.v.** 85, p. 497–510, 2015.
68. DEL VAL, J. et al. On the fabrication of bioactive glass implants for bone regeneration by laser assisted rapid prototyping based on laser cladding. **Ceram. Int.v.** 42, p. 2021–2035, 2016.
69. WENG, F.; CHEN, C.; YU, H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review. **Mater. Des.v.** 58, p. 412–425, 2014.
70. BAREKAT, M.; SHOJA RAZAVI, R.; GHASEMI, A. Nd:YAG laser cladding of Co–Cr–Mo alloy on γ -TiAl substrate. **Opt. Laser Technol.v.** 80, p. 145–152, 2016.
71. ZHANG, J.; HU, Y.; TAN, X.; GUO, L.; ZHANG, Q.; Microstructure and high temperature tribological behavior of laser cladding Ni60A alloys coatings on 45 steel substrate. **Trans. Nonferrous Met. Soc. Chinav.** 25, p. 1525–1532, 2015.
72. DUTTA MAJUMDAR, J.; RAMESH CHANDRA, B.; NATH, A. K.; MANNA, I. Studies on compositionally graded silicon carbide dispersed composite surface on mild steel developed by laser surface cladding. **J. Mater. Process. Technol.v.** 203, p. 505–512, 2008.
73. GAO, X.; TIAN, Z.; LIU, Z.; SHEN, L. Interface characteristics of Al₂O₃-13%TiO₂ ceramic coatings prepared by laser cladding. **Trans. Nonferrous Met. Soc. Chinav.** 22, p. 2498–2503, 2012.

74. BARTKOWSKI, D. et al. Microstructure, microhardness and corrosion resistance of Stellite-6 coatings reinforced with WC particles using laser cladding. **Opt. Laser Technol.v.** 68, p. 191–201, 2015.
75. SAMPEDRO, J.; PÉREZ, I.; CARCEL, B.; RAMOS, J. A.; AMIGÓ, V. Laser cladding of TiC for better titanium components. **Phys. Procediav.** 12, p. 313–322, 2011.
76. LI, K.; LI, D.; LIU, D.; PEI, G.; SUN, L. Microstructure evolution and mechanical properties of multiple-layer laser cladding coating of 308L stainless steel. **Appl. Surf. Sci.v.** 340, p. 143–150, 2015.
77. CÁRCEL, B.; SERRANO, A.; ZAMBRANO, J.; AMIGÓ, V.; CÁRCEL, A. C. Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V -process optimization and properties. **Phys. Procediav.** 56, p. 284–293, 2014.
78. GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Chapter 6 – application of scanning electron microscopy–energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDS). **Compr. Anal. Chem.v.** 75, p. 153–168, 2017.
79. AGER, J. W.; DRORY, M. D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. **Phys. Rev. Bv.** 48, p. 2601–2607, 1993.
80. MICHLER, J. et al. Residual stress in diamond films: origins and modelling. **Thin Solid Filmsv.** 357, p. 189–201, 1999.
81. LAMAS, D. G.; DE OLIVEIRA NETO, M.; KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. F. in **Nanocharacterization Techniques**, p. 111–182, 2017. doi:10.1016/B978-0-323-49778-7.00005-9
82. KVICK, Å. **Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry** p. 648–655, 2017. doi:10.1016/B978-0-12-803224-4.00198-9

83. YEN-LIANG, C.; DER-CHIN, S. A method for measuring the geometrical topography of a Rockwell diamond indenter. **Meas. Sci. Technol.**v. 21, p. 15307, 2010.
84. CHAE, K. W.; PARK, J. K.; LEE, W. S. Adhesion strength of diamond films on heat-treated WC-Co cutting tools. **Diam. Relat. Mater.**v. 16, p. 1992–1995, 2007.
85. KIM, J. H.; LEE, S. K.; KWON, O. M.; HONG, S. I.; LIM, D. S. Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD diamond film deposition on SiO₂ with electrostatic self assembly seeding process. **Diam. Relat. Mater.**v. 18, p. 1218–1222, 2009.
86. CAMPOS, R. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BAGNATO, O. R.; MORO, J. R.; CORAT, E. J. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines. **Vacuum**v. 89, p. 21–25, 2013.
87. CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron.** 2013. 120 p. IBI: <8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>>.
88. PARIKIN; KILLEN, P.; RAFTERRY, A. Measurements of residual stresses in cold-rolled 304 stainless steel plates using x-ray diffraction with rietveld. **Atom Indones.**v.35, p. 19–36, 2009.
89. GERHARDT, R. **Properties and applications of silicon carbide.** p. 361–389, 2008. doi:ISBN 978-953-307-201-2
90. JAFARI, M.; VAEZZADEH, M.; NOROOZIZADEH, S. Thermal stability of α phase of titanium by using x-ray diffraction. **Metall. Mater. Trans. Av.** 41, p. 3287–3290, 2010.

91. PEILEI, Z. et al. Microstructure and wear behavior of Cu-Mo-Si coatings by laser cladding. **Appl. Surf. Sci.**v. 311, p. 709–714, 2014.
92. LI, Y. S.; TANG, Y.; YANG, Q.; XIAO, C.; HIROSE, A. Growth and adhesion failure of diamond thin films deposited on stainless steel with ultra-thin dual metal interlayers. **Appl. Surf. Sci.**v. 256, p. 7653–7657, 2010.
93. SUZUKI, R.; NISHIBATA, T.; NAKANISHI, K. Electroless coating of Fe₃Si on steel in the molten salt. **Steel Research International**, v. 71, n. 4, p. 130–137, 2000.
94. ZHANG, Y.; IVEY, D. G. Fe₃Si formation in Fe–Si diffusion couples. **J. Mater. Sci.**v.33, p. 3131–3135, 1998.
95. BUIJNSTERS, J. G.; SHANKAR, P.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; SCHERMER, J. J.; TER MEULEN, J. J. The adhesion of hot-filament CVD diamond films on AISI type 316 austenitic stainless steel. **Diam. Relat. Mater.**v. 13, p. 848–857, 2004.
96. CHANDRAN, M.; KUMARAN, C. R.; VIJAYAN, S.; BHATTACHARYA, S. S.; RAO, M. S. R. Adhesive microcrystalline diamond coating on surface modified non-carbide forming substrate using hot filament CVD. **Mater. Express**v.2, p. 115–120, 2012.
97. WEI, Q. et al. Effects of thickness and cycle parameters on fretting wear behavior of CVD diamond coatings on steel substrates. **Surf. Coatings Technol.**v. 205, p. 158–167, 2010.
98. GHODBANE, S. et al. Sensitivity of Raman spectra excited at 325 nm to surface treatments of undoped polycrystalline diamond films. **Phys. Status Solidi a-Applications Mater. Sci.**,v.203, p. 2397–2402, 2006.
99. CHEN, H. et al. Growth of diamond films on stainless steel. **Thin Solid Films**,v.212, p. 169–172, 1992.

100. FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J.; Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond. **Phys. Rev. B**,v.63, p. 121405, 2001.
101. MORTET, V. et al. Grain size tuning of nanocrystalline chemical vapor deposited diamond by continuous electrical bias growth: Experimental and theoretical study. **Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.**,v.209, p. 1675–1682, 2012.
102. DENG, S. Z. et al. Field emission study of SiC nanowires/nanorods directly grown on SiC ceramic substrate. **Appl. Phys. Lett.**,v.89, p. 2004–2007, 2006.
103. DAI, W. et al. Single crystalline 3C-SiC nanowires grown on the diamond surface with the assistance of graphene. **J. Cryst. Growth**,v.420, p. 6–10, 2015.
104. ZHUANG, H.; ZHANG, L.; STAEDLER, T.; JIANG, X. Nanoscale integration of SiC/SiO₂ core-shell nanocables in diamond through a simultaneous hybrid structure fabrication. **Appl. Phys. Lett.**,v.100, 2012.
105. LU, G.; BERNASEK, S. L.; SCHWARTZ, J. Oxidation of a polycrystalline titanium surface by oxygen and water. **Surf. Sci.**,v. 458, p. 80–90, 2000.
106. KAGAWA, A.; OHTA, Y.; NAKAYAMA, K.; Mechanism of Crack Generation in Carbide Surface Layer of Laser-Clad Iron Alloys. **Mater. Trans.**,v.43, p. 1261–1265, 2002.
107. FAN, Q. H.; FERNANDES, A.; GRACIO, J. Diamond coating on steel with a titanium interlayer. **Diam. Relat. Mater.**,v. 7, p. 603–606, 1998.
108. SILVA, F. J. G.; FERNANDES, A. J. S.; COSTA, F. M.; BAPTISTA, A. P. M.; PEREIRA, E. A new interlayer approach for CVD diamond coating of steel substrates. **Diam. Relat. Mater.**,v.13, p. 828–833,

2004.

109. LI, X. et al. Sandblasting induced stress release and enhanced adhesion strength of diamond films deposited on austenite stainless steel. **Appl. Surf. Sci.**,v.412, p. 366–373, 2017.
110. SUN, X.; LI, Y.; WAN, B.; YANG, L.; YANG, Q. Deposition of diamond coatings on Fe-based substrates with Al and Al/AlN interlayers. **Surf. Coatings Technol.**,v.284, p. 139–144, 2015.
111. HUA FAN, Q.; FERNANDES, A.; GRACIO, J. Diamond coating on steel with a titanium interlayer. *Diamond and Related Materials*, v.7, p. 603–6, 1998.
112. KUNDRÁT, V. et al. A novel Mo-W interlayer approach for CVD diamond deposition on steel. **AIP Adv.**v. 5, p. 47130, 2015.
113. NEGREA, G.; VERMESAN, G. Investigations of diamond layers growth on steel. **J. Optoelectron. Adv. Mater.**v. 2, p. 698–703, 2000.
114. SILVA, F. J. G. et al. Tribological behaviour of CVD diamond films on steel substrates. **Wear**,v.255, p. 846–853, 2003.
115. POLINI, R. et al. Effects of Ti- and Zr-based interlayer coatings on the hot filament chemical vapour deposition of diamond on high speed steel. **Thin Solid Films**v. 494, p. 116–122, 2006.

ANEXO A: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados em periódicos

Contin, Andre; De Vasconcelos, Getúlio; Damm, Djoille Denner; Trava-Airoldi, Vladimir J. ; Campos, Raonei Alves; Corat, Evaldo J. . Composite Intermediate Layer For CVD Diamond Film On Steel Substrate. **MRS Advances**, V. 1, P. 1-6, 2017.

Contin, Andre; Alves, Kenya Aparecida; Campos, Raonei Alves; Vasconcelos, Getúlio De; Damm, Djoille Denner; Trava-Airoldi, Vladimir Jesus ; Corat, Evaldo José . Diamond Films on Stainless Steel Substrates with an Interlayer Applied by Laser Cladding. **Materials Research (São Carlos. On-line)** v. 1, p. 1, 2017

Contin, Andre; de Vasconcelos, Getúlio; Barquete, Danilo Maciel; Campos, Raonei Alves; Trava-Airoldi, Vladimir Jesus; Corat, Evaldo José. Laser cladding of SiC multilayers for diamond deposition on steel substrates. **Diamond and Related Materials** v. 65, p. 105-114, 2016.

Participação em congressos

1º Congresso Ibero-Americano de Superfície, Materiais e Aplicações de Vácuo - 35º Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência. Natal, RN, 2014.

26th International Conference on Diamond and Carbon Materials. Bad Homburg, Alemanha, 2015.

2016 MRS Fall Meeting and Exhibit. Boston, Estados Unidos, 2016.

XV SBPMat, Campinas, SP, 2016.