



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.01.06-TDI

CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD DE ALTA ADERÊNCIA E BAIXAS TENSÕES RESIDUAIS SOBRE SUBSTRATOS DE WC-CO

José Vieira da Silva Neto

Dissertação de Mestrado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Ciência e
Tecnologia de Materiais e Sensores,
orientada pelo Dr. Vladmir Jesus
Trava-Airoldi, aprovada em 19 de
fevereiro de 2018.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QD9DSL>](http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QD9DSL)

INPE
São José dos Campos
2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

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 (COCST)

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

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

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

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

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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

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



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.01.06-TDI

CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD DE ALTA ADERÊNCIA E BAIXAS TENSÕES RESIDUAIS SOBRE SUBSTRATOS DE WC-CO

José Vieira da Silva Neto

Dissertação de Mestrado do Curso
de Pós-Graduação em Engenharia
e Tecnologia Espaciais/Ciência e
Tecnologia de Materiais e Sensores,
orientada pelo Dr. Vladmir Jesus
Trava-Airoldi, aprovada em 19 de
fevereiro de 2018.

URL do documento original:

[<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QD9DSL>](http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QD9DSL)

INPE
São José dos Campos
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva Neto, José Vieira da.
Si38c Crescimento de filmes de diamante CVD de alta aderência e baixas tensões residuais sobre substratos de WC-Co / José Vieira da Silva Neto. – São José dos Campos : INPE, 2018.
xxiv + 73 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/01.19.01.06-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientador : Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi.

1. Diamante CVD. 2. Aderência. 3. WC-Co. I.Título.

CDU 621.923.34



Esta obra foi licenciada sob uma [Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](#).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](#).

Aluno (a): **José Vieira da Silva Neto**

Título: "CRESCIMENTO DE FILMES DE DIAMANTE CVD DE ALTA ADERÊNCIA E BAIXAS TENSÕES RESIDUAIS SOBRE SUBSTRATOS DE WC-Co"

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

Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi



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

() Participação por Video - Conferência

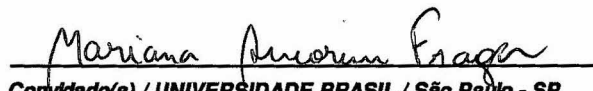
Dr. João Paulo Barros Machado



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

() Participação por Video - Conferência

Dra. Mariana Amorim Fraga



Convidado(a) / UNIVERSIDADE BRASIL / São Paulo - SP

() Participação por Video - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

☒ unanimidade

São José dos Campos, 19 de fevereiro de 2018.

“Eu não quero acreditar, eu quero saber”.

Carl Sagan

À Aparecida Maria Nadas Silva.

AGRADECIMENTOS

O maior agradecimento dedico a uma pessoa que pôde apenas acompanhar o início desta trajetória, por todo incentivo que se tornou uma grande motivação para seguir o caminho correto, não o mais fácil, não o menor, tampouco o difícil ou mais longo, mas o certo. Agradeço por todo o amor e toda a dedicação a minha formação de todas as formas que este termo pode ser aplicado, obrigado por tudo, mãe.

Agradeço a meu pai, José Vieira da Silva Filho por seu apoio incondicional independentemente de todas as dificuldades que passamos juntos, sempre se dedicando a nosso futuro. Ensinou-me durante toda a vida mais que valores, mas acima de tudo ser um homem de valor.

A minha noiva Greiciely André de Oliveira, por todos os comentários e orientações sem os quais este trabalho não seria possível. Por ter sido mais que uma companheira ao longo de todos esses anos, por sua compreensão e amizade.

A meus avós Maria Alice e José Vieira da Silva e a meu irmão Vinícius Henrique, por terem sido uma motivação adicional e prestado seu apoio sempre de forma terna e amigável.

A todos os companheiros de trabalho da equipe DIMARE e, especialmente, aos André Contin, Romário Pinheiro, Lays Dias e Amanda Araújo, pela ajuda e conselhos que me foram oferecidos e pelo grande acolhimento desde o momento em que fui inserido no grupo.

Aos professores do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Evaldo José Corat e, especialmente, ao meu orientador Vladimir Jesus Trava-Airoidi, homens de visão e notável trajetória, sempre aversos ao ordinário, inovadores e de grande talento.

Agradeço, especialmente, ao professor João Roberto Moro, desde o momento que o procurei buscando a oportunidade de realizar um trabalho que proporcionasse meu crescimento, por ter acreditado em minha força de vontade e potencial, sem sua confiança, este trabalho não seria possível.

Aos membros da banca avaliadora João Paulo de Barros Machado e Mariana Amorim Fraga por sua dedicação e disposição nas correções, sempre solícitos, prestando uma grande contribuição oferecendo seu conhecimento para a melhoria deste trabalho.

RESUMO

A demanda por maiores velocidades de corte e necessidade de trabalhos de usinagem em ligas não ferrosas e materiais não convencionais incitou a busca por ferramentas de corte de melhores propriedades com custo benefício razoável. O carbetos de tungstênio na matriz de cobalto, conhecido como Widia, é amplamente utilizado na indústria, não só de usinagem, mas metal-mecânica em geral. Revestimentos de diamante CVD sobre ferramentas deste material vem sendo alvo de intensa pesquisa devido às propriedades únicas que o diamante pode oferecer e a compatibilidade do material ao processo de deposição. Um inconveniente a ser mitigado é a interferência negativa que o Cobalto, metal ligante utilizado na produção de ferramentas de carbetos de tungstênio, causa. Dentre as estratégias para contornar este problema, está o tratamento químico de duas etapas, que possibilita a deposição de filmes de diamante aderentes a estes substratos. Neste trabalho foi realizado um estudo dos melhores parâmetros de tratamento químico e deposição de diamante. Diversos tipos de substrato foram testados, com composição variando de 3 a 9% de Cobalto inicial e outros carbetos usados para finalidades específicas. Para avaliar as melhores condições, o desempenho em testes de indentação Rockwell foram relacionados com a pureza e a tensão residual dos filmes.

Palavras-chave: Diamante CVD. Aderência. WC-Co.

HIGH ADHESION AND LOW RESIDUAL STRESSES CVD DIAMOND FILMS GROWTH ON WC-CO SUBSTRATES

ABSTRACT

The demand for higher cutting speeds and the need of machining work on non-ferrous alloys and non-conventional materials has triggered the search for cutting tools of better properties with reasonable cost. Tungsten carbide in Cobalt matrix, also known as Widia, is highly employed in industry, not only in machining, but for metal mechanic industry in general. CVD diamond coatings on tools made of this material have been focus of intense studies due to its unique properties and the compatibility of the material to the coating process. A problem to be overcome is the detrimental influence of Cobalt, the binder metal used in the production of Tungsten carbide tools, causes. Amongst the strategies to deal with this problem, is the two step chemical etching of the binder phase, that makes possible adherent diamond coatings to be applied onto this substrates. The best parameters on chemical pretreatment and diamond deposition were studied. Different types of substrate, varying its composition from 3 to 9% initial Cobalt and other carbides with specific purposes. In order to evaluate the best conditions, the performance in Rockwell indentation tests were correlated with film purity and its residual stress.

Keywords: CVD Diamond. Adhesion. WC-Co.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação da célula unitária da estrutura cristalina do diamante.....	9
Figura 2.2 - Planos de maior simetria na estrutura cubica do diamante.....	10
Figura 2.3 - Esquema de representação do fluxo reacional de um processo de deposição de diamante CVD.....	12
Figura 2.4 - Esquemas gerais de representação de sistemas de diferentes métodos de ativação de mistura gasosa.	13
Figura 3.2 - Esquema de deposição de filmes de diamante CVD multicamada.	24
Figura 3.1 - Pontos das amostras onde foram obtidos espectros Raman após a deposição de diamante CVD.....	30
Figura 4.1 - Imagens de FEG-MEV obtidas para substratos de grau ISO- (a) K01, (b) K10 e (c) K20.....	31
Figura 4.2 - Espectros de difração de Raios-X obtidos para cada tipo de substrato.....	32
Figura 4.3 - Imagens de FEG-MEV (esquerda) e AFM (direita) da superfície de uma amostra após ataque químico em substrato de grau ISO-K10.....	34
Figura 4.4 - Imagem obtida por FEG-MEV da seção transversal de um substrato de grau ISO-K01 tratado.....	35
Figura 4.5 - Espectros de Difração de Raios-X obtidos para cada tipo de substrato após tratamento químico.	36
Figura 4.6 - Mudanças na superfície do substrato de grau ISO-K01 após o tratamento de dispersão de nanopartículas de diamante.....	38
Figura 4.7 - Imagem obtida por FEG-MEV de substratos ISO-K01 sem (a) e com (b) tratamento de semeadura de diamante expostos às condições de deposição.	39
Figura 4.8 - Imagens de FEG-MEV obtidas para tempos de 5 e 20 minutos variando as condições de crescimento.	40
Figura 4.9 - Gráficos dos parâmetros: Corrente (círculos), Tensão (losangos) e Temperatura (triângulos). A linha pontilhada vertical indica o momento em que o metano é inserido no sistema. Em (a) os dados obtidos para filamentos de 85 μm e em (b) para 125 μm	42
Figura 4.10 - Imagens obtidas por FEG-MEV para filmes MCD depositados por (a) 1 hora e (b) 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.	43
Figura 4.11 - Imagem obtida por AFM realizada sobre um filme MCD crescido durante 1 hora sobre substratos de grau ISO-K20.....	44

Figura 4.12 - Imagens obtidas por FEG-MEV para filmes NCD depositados por (a) 2 horas e (b) 4 horas sobre substratos de grau ISO-K20.	45
Figura 4.13 - Imagem obtida por AFM da superfície de um filme NCD depositado durante 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.	45
Figura 4.14 - Imagem obtida por FEG-MEV de filmes UNCD depositados por (a) 2 horas e (b) 4 horas sobre substratos de grau ISO-K20.	46
Figura 4.15 - Imagem obtida por AFM da superfície de um filme UNCD depositado durante 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.	47
Figura 4.16 - Imagem obtida por FEG-MEV da superfície de filmes multicamada (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD sobre substratos de grau ISO-K20.....	47
Figura 4.17 - Imagens obtidas por AFM para a superfície dos filmes multicamada (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD sobre substratos de grau ISO-K20.	48
Figura 4.18 - Espectros de espalhamento Raman para amostras de grau ISO-K01, K10 e K20.	50
Figura 4.19 - Espectros Raman obtidos para filmes depositados durante 1 hora e 2 horas em substratos de grau ISO-K01.	51
Figura 4.20 - Espectros Raman obtidos para filmes depositados durante 4 horas e 6 horas em substratos de grau ISO-K01.	51
Figura 4.21 - Espectros Raman obtidos para amostras NCD depositadas durante 2 horas e 4 horas em substratos de grau ISO-K01.	53
Figura 4.22 - Espectros Raman obtidos para filmes UNCD depositados durante 2 horas e 4 horas em substratos de grau ISO-K01.	54
Figura 4.23 - Espectros Raman obtidos para filmes multicamadas, (a) UNCD-MCD e (b) NCD-MCD em substratos de grau ISO-K20.	55
Figura 4.24 - Imagens obtidas por FEG-MEV da indentação de filmes MCD depositados por duas horas sobre substratos: (a) K20, (b) K10 e (c) K01.....	57
Figura 4.25 - Imagens obtidas por FEG-MEV de indentações sobre filmes MCD depositados sobre substratos K01 com (a) 2 minutos de corrosão e (b) 10 minutos de corrosão.	58
Figura 4.26 - Imagens obtidas por FEG-MEV para indentações em filmes NCD depositados durante (a) 2 horas e (b) 4 horas em substratos de grau ISO-K01.	59
Figura 4.27 - Imagens obtidas por FEG-MEV das indentações de filmes multicamadas, (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD em substratos de grau ISO-K20.	59

Figura 4.28 - Imagens de FEG-MEV da seção transversal de (a) multicamada UNCD-MCD e (b) MCD por duas horas em substratos de grau ISO-K20.	60
Figura 4.29 - Posição do pico do diamante para filmes MCD em função do tempo de deposição. Triângulos representam amostras de grau ISO-K01, Círculos amostras de grau ISO-K10 e Quadrados amostras de grau ISO-K20.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condições de deposição de diamante CVD nos testes de nucleação.....	22
Tabela 3.2 - Condições de deposição de filmes contínuos de diamante CVD.	23
Tabela 4.1 - Composição em peso de cada tipo de substrato obtida por EDS.	31
Tabela 4.2 - Composição dos substratos do tipo K20 após o ataque químico obtida por EDS.....	33
Tabela 4.3 - Diferença de massa em substratos do tipo K01 após o tratamento.....	36
Tabela 4.4 – Análise da qualidade dos filmes através dos espectros Raman obtidos.....	50
Tabela 4.5 - Análise da qualidade dos filmes através dos espectros Raman obtidos em função do tempo de deposição.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Atomic Force Microscopy
CVD	Chemical Vapor Deposition
D.I.	Deionizada
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x
FEG-MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura assistida por efeito de emissão de campo
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
HPHT	High Pressure High Temperature
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MCD	Microcrystalline Diamond
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCVD	Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition
NCD	Nanocrystalline Diamond
SCCM	Standard Cubic Centimeter per Minute
UNCD	Ultra-Nanocrystalline Diamond

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Valor da tensão calculada para os filmes de diamante CVD
C	Carbono
Co	Cobalto
Fe	Ferro
LaB ₆	Hexaboreto de Lantânio
Ni	Níquel
Ta	Tântalo
TaC	Carbeto de Tântalo
Ti	Titânio
TiC	Carbeto de Titânio
W	Tungstênio
WC-Co	Carbeto de Tungstênio em matriz de Cobalto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. O carbetto de tungstênio, sua produção, propriedades e aplicações	6
2.2. Diamante, o material e sua obtenção sintética	8
2.3. A deposição química da fase vapor de diamante	11
2.4. Mecanismo de dissociação e função do H ₂	14
2.5. Mecanismos de crescimento por radicais metila e acetileno.....	15
2.6. A técnica HFCVD	16
2.7. OBJETIVO.....	18
2.7.1. Objetivos específicos.....	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Preparação dos substratos de WC-Co	20
3.2 Semeadura dos substratos para deposição de diamante	21
3.3 Nucleação de diamante CVD	22
3.4 Deposição de filmes de diamante CVD por HFCVD	23
3.5 Estudo das propriedades dos filmes de diamante	24
3.6. Métodos de caracterização	25
3.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG-MEV)	25
3.6.2 Microscopia de força atômica (AFM)	26
3.6.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDX)	26
3.6.4 Difractometria de raios-X (DRX).....	27
3.6.5 Espectroscopia por espalhamento Raman.....	27
3.6.6 Ensaios de indentação Rockwell para avaliação da aderência	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Preparação dos substratos de WC-Co	31
4.2 Semeadura de nano-partículas e nucleação de diamante CVD	37
4.3 Deposição de filmes de diamante por HFCVD	39
4.4 Estágios iniciais e condições ótimas de nucleação	40

4.5. FEG-MEV e AFM dos filmes de diamante	43
4.6 Análises de espectroscopia de espalhamento Raman	49
4.7. Indentação Rockwell C	57
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

A demanda por produtos de metal duro com melhor desempenho, a um custo razoável e num curto tempo, mais a concorrência entre as indústrias influenciaram os avanços tecnológicos no campo usinagem de precisão, incluindo a área de moldes para conformação de metais. A utilização de alta velocidade de usinagem conduziu à procura de materiais novos e mais avançados com melhores características de desgaste [1].

No caso de usinagem, o aumento na velocidade de corte significa um aumento na taxa de remoção, o que diminui o custo de metal removido, mas também um aumento no uso de fluido refrigerante e uma diminuição da vida da ferramenta o que aumenta os custos de serviço. A substituição das ferramentas estragadas e os cuidados necessários com a manutenção de refrigerantes podem em geral ser muitas vezes maiores que o custo da própria ferramenta [2; 3]. No caso de conformação de chapa metálica, o punção desgasta devido ao efeito da fricção deslizante e a implicação econômica ao reparar a ferramenta é evidente [4]. Neste contexto, a procura por altas taxas de produção está diretamente relacionada com a pesquisa de materiais para ferramentas não só mais resistentes ao desgaste, mas também para diminuir a utilização de lubrificantes.

Os materiais mais comumente utilizados para ferramentas de corte, rolamentos, moldes e muitos outros tipos de componentes resistentes ao desgaste são os carbeto cementados [5; 6].

As ferramentas de carbeto cementado são utilizadas na forma de pastilhas revestidas com diversas formas, tamanhos e geometrias da borda. O carbeto cementado mais importante é carbeto de tungstênio na matriz de cobalto (WC-Co). O cobalto é o ligante metálico dúctil utilizado na proporção de 4 a 20% [7].

O desempenho das ferramentas de carbeto de tungstênio na maioria dos casos é melhorado com o depósito de camadas duras [8]. Os filmes de diamante crescidos pela técnica CVD são os candidatos mais

promissores para aplicações de usinagem devido a sua elevada dureza, resistência química (quimicamente inerte), resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e alta condutividade térmica [9]. Além disto, como um bom exemplo, o diamante CVD que tem sido considerado a “chave” para melhorar o desempenho de ferramentas de corte em usinagem de ligas de Al-Si, em demanda cada vez mais crescente, que são muito abrasivas e difíceis de usinar [10]. As propriedades excepcionais do diamante são porque os átomos de carbono são relativamente pequenos e leves e quando se ligam na estrutura do diamante formam uma forte ligação covalente em estruturas de hibridizações sp^3 [11].

A técnica HFCVD (do inglês, *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) tem sido mostrada como uma técnica eficaz para a deposição de filmes de diamante com excelentes propriedades em substratos com formas complexas e com custos relativamente baixos e de fácil escalabilidade [12; 13]. Neste método, um filamento de metal refratário (tal como tungstênio, tântalo ou rênio) é aquecido a uma temperatura acima de 2000° C, e uma mistura de metano e hidrogênio, tipicamente na proporção 1:99 [14], passa sobre o filamento quente. A pirólise de hidrocarboneto ocorre e o diamante é depositado sobre o substrato (aprox. 700-900° C) posicionado a uma distância de 1 a 10 mm do filamento [15].

Ferramentas de corte de carbeto de tungstênio revestidas com diamante CVD crescidos pela técnica HFCVD seriam uma excelente escolha para aplicações de usinagem, como descrito acima tendo uma relação custo-benefício muito atraente [5; 9; 12; 16]. No entanto, o desempenho de usinagem das ferramentas revestidas de diamante não é robusto devido a aderência ainda não otimizada entre a ferramenta de carbeto e o filme de diamante depositado [2].

O cobalto é um metal de transição e durante o depósito de diamante CVD mostra influência negativa com baixa aderência do filme [17]. Entre as razões para este comportamento é que o cobalto exibe um efeito catalítico que durante as fases iniciais de deposição promove a nucleação

e crescimento da fase gráfitica com maior densidade de hibridizações sp^2 .

Outra razão é que o cobalto tem uma boa solubilidade em carbono e faz com que a nucleação do filme de diamante seja prejudicada [16; 18].

Diferentes autores têm estudado diferentes processos de preparação de superfície do substrato como forma de prevenir a formação de grafite na interface e melhorar a nucleação e crescimento do filme de diamante. Dentro destes mecanismos está a deposição das camadas intermediárias sobre substratos, geralmente pela técnica de pulverização catódica, para atuar como uma barreira contra a difusão do cobalto para em seguida ser realizado o crescimento de diamante [19]. A formação de compostos intermetálicos tais como os "boretos" que poderiam reduzir a mobilidade do cobalto têm sido muito estudados, entretanto sem bons resultados [20]. Tratamentos térmicos para provocar a evaporação do cobalto [21] e as técnicas de ataque químico têm demonstrado melhores resultados com um baixo custo [22]. Verificou-se que a solução de água-régia [23] melhora a densidade de nucleação [24], proporciona um crescimento uniforme do filme de diamante além de reduzir significativamente a concentração de cobalto. A solução de água régia é um líquido volátil feito com uma mistura de três partes de ácido clorídrico com uma parte de ácido nítrico. É muito corrosiva e reage com todos os metais.

No entanto, o processo de remoção de cobalto usando solução de água-régia deve ser otimizado porque após o processo alguns problemas tais como perda das propriedades do substrato na interface têm sido observados [25].

A preparação da superfície adequada desempenha um papel fundamental no controle da nucleação que é um parâmetro importante na obtenção de filmes de diamante de alta aderência e de boa qualidade. Um aumento na densidade de nucleação tende a melhorar a homogeneidade dos filmes e reduzir a formação de vazios sobre o substrato ou na interface, permitindo uma melhoria na adesão entre o filme e o substrato [26].

Os estudos realizados mostraram, ainda, que os revestimentos nanocristalinos têm uma maior resistência ao desgaste [27], mas uma menor aderência ao substrato devido ao maior grau de ligações formando hibridizações sp^2 [28; 29] o que não acontece com os filmes microestruturados. Os filmes nanoestruturados também têm menor rugosidade [30] o que os faz melhores nas aplicações de usinagem devido ao seu menor coeficiente de atrito.

Para obter uma boa aderência, resistência ao desgaste e baixa rugosidade foram propostos revestimentos de diamante em multicamadas que têm demonstrado um melhor desempenho para ferramentas de corte [31]. Nestes, uma camada inicial de diamante CVD microcristalino com boa aderência reveste o substrato e uma camada com muito baixa rugosidade de diamante CVD nano cristalino é aplicada como a última camada para assim ter o menor coeficiente de atrito e boa resistência ao desgaste [32; 33].

Entretanto devido à peculiaridades na cinética química e dos gases na deposição de cada tipo de camada de diamante CVD, a taxa de crescimento de filmes que possuem menor tamanho de grão é mais baixa, dependendo do sistema, esta taxa pode ser de aproximadamente 5 vezes menor quando comparam-se filmes de morfologia NCD (do inglês *Nanocrystalline Diamond*) com filmes de morfologia MCD (do inglês *Microcrystalline Diamond*) [34].

Além disso, as multicamadas são também desejáveis porque provaram ter significativamente mais tenacidade e mais resistência do que filmes homogêneos dos mesmos materiais devido à estrutura laminar que impede o progresso de deslocamentos e propagação das trincas [35; 36].

Ao longo de sua existência, o grupo de Diamante CVD e Materiais Relacionados (DIMARE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), trabalho de forma ostensiva na obtenção de melhor aderência e qualidade de filmes de diamante CVD sobre WC-Co. Iniciou-se com o trabalho de boretação em 2008 sendo melhorada nos anos seguintes, na

tentativa de deposição sobre uma camada de barreira difusional reativa, a fim de neutralizar a ação do Cobalto mas, apesar de possibilitar a deposição de diamante sobre a camada boretada, o diamante CVD mostrou-se pouco aderente à superfície devido à baixa aderência à fase formada [37; 38; 39; 40]. Neste trabalho optou-se pela utilização do tratamento químico de remoção superficial de Cobalto para a deposição de diamante CVD, os resultados mostraram ser uma técnica promissora para a deposição com boa aderência em substratos com quantidades menores de metal ligante.

Pelas razões expostas, foram elaborados meios que permitam a deposição de filmes de diamante CVD de alta aderência e baixas tensões residuais na forma de monocamada e multicamada sobre substratos do WC-Co. Foram estudadas diferentes técnicas de preparação da superfície, tais como a limpeza física controlada tratamento químico com solução de Murakami e água régia para remoção do Cobalto e pós-tratamento com nano partículas de diamante em banho ultrassônico de alta energia em líquido altamente polar. Condições de nucleação do diamante e de crescimento foram analisadas para cada tipo de pré tratamento e parâmetros de deposição de diamante como a temperatura, a concentração dos gases precursores e pressão do sistema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O carbetos de tungstênio, sua produção, propriedades e aplicações

O Carbono forma compostos com todos os metais de transição na tabela periódica, excetuando-se os últimos elementos das segunda e terceira linhas, para formar materiais de propriedades únicas conhecidos como carbeto [41].

Dentre os carbeto de metais de transição, o de maior importância e mais ampla aplicação industrial é o carbetos de Tungstênio, ou WC. Obtido usualmente através da carburização direta de Tungstênio em forma de pó, aquecido a altas temperaturas (1400 – 1600 °C) por um tempo que varia entre 2 e 10 horas, controlando o tamanho de grão formado através da quantidade de Carbono e duração do processo. Podem ser formadas duas fases binárias durante o processo: α -WC e β -W₂C, esta última de mais difícil obtenção. Fases intermediárias também conhecidas são as η -W₂C, α -W₂C e β -WC ocorrendo durante as transformações de fase do sistema binário W-C [42].

O espectro de aplicações de um material ímpar como o carbetos aqui apresentado engloba as mais diversas áreas da tecnologia e processos industriais sendo os mais importantes: perfuração e corte de rochas, ferramentas de conformação, componentes de desgaste, componentes estruturais, usinagem de madeira e metais, ferramentas para indústria de eletrônicos e aplicações odontológicas [42], mais recentemente vêm sendo estudadas suas propriedades catalíticas, similares às da Platina [43; 44].

Entretanto, a natureza extremamente dura e frágil deste carbetos à temperatura ambiente, juntamente com seu alto ponto de fusão (em torno de 2,870°C) torna inviável sua utilização sem nenhum processo ou material adjuvante para de fato obter-se ferramentas, implantes, elementos estruturais, entre outros. Para as aplicações de interesse deste trabalho o processo empregado é a sinterização de partículas de carbetos

em um metal ligante, aumentando sua resistência por inserção da fase dúctil [45]. Produz-se, assim, um composto cerâmico-metálico denominado metal duro, conhecido também como carbetto cementado ou pelo nome comercial Widia, acrônimo do alemão wie diamant que significa “como diamante”, por possuir propriedades mecânicas similares às encontradas no diamante.

Entre os metais ligantes de possível aplicação na obtenção do metal duro o de maior aplicação comercial é o Cobalto, escolha relacionada a propriedades similares às do WC na moagem, molhabilidade superior para o WC e maior solubilidade do WC em Cobalto. O processo de metalurgia do pó baseia-se na sinterização e prensagem da mistura do pó de WC e Cobalto em proporções que variam usualmente de 3 a 30% de metal ligante, a uma temperatura em torno de 1400°C [46].

De fato o metal duro vem ao longo dos anos provando ser um recurso fundamental para a evolução dos processos industriais de usinagem e metalurgia, porém o Tungstênio ainda é um metal encontrado apenas em jazidas naturais de volframita ((Fe,Mn)WO₄) e scheelita (CaWO₄) [42], o que limita sua disponibilidade como matéria prima e o torna um elemento altamente estratégico economicamente.

O setor metal mecânico industrial vem atingindo patamares de produção extremamente exigentes quanto à velocidade e qualidade de manufatura, bem como aplicações especiais que demandam ferramentas com propriedades excepcionais requerendo produtos de materiais elaborados exclusivamente para sua finalidade. Adicionalmente existe o interesse econômico por ferramentas que possuam um tempo de vida útil melhorado com uma perda mínima de desempenho durante o período.

Esta necessidade fomentou a busca por adição de camadas duras de diversos materiais sobre o WC-Co e estudos focados em sua obtenção propriamente dita como nos particulados de WC tendendo à nanoescala que possui potencial por apresentar melhores propriedades como dureza

superior, porém ainda distante de uma aplicação em escala industrial [47; 48].

O diamante já vem sendo amplamente utilizado em diversas aplicações mecânicas na forma de cristais sinterizados em uma matriz, com o advento da possibilidade de deposição de diamante CVD em substratos de materiais não diamante e pela compatibilidade de substratos de WC-Co para receber este tipo de recobrimento, o uso do diamante CVD para aumento de vida útil, do espectro de aplicações e de resistência ao desgaste químico e abrasivo tornou-se viável [49].

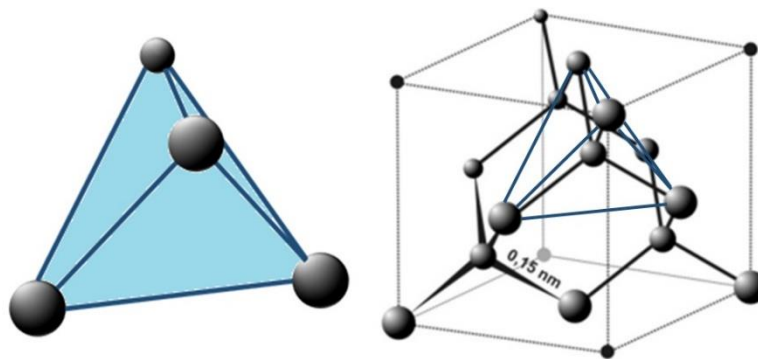
2.2. Diamante, o material e sua obtenção sintética

Na natureza o Carbono ocupa um lugar de destaque, a partir da flexibilidade proporcionada por sua distribuição eletrônica pode formar compostos com outros elementos de diversas maneiras. Porém é a partir da ligação covalente em condições específicas entre átomos somente de Carbono que se forma um dos materiais, se não o material, de mais expressivas propriedades físicas e químicas, o diamante. Conhecido por sua alta dureza e seu brilho quando lapidado para o uso em forma de joias, muitas de suas aplicações estendem-se por uma gama de propriedades únicas menos populares.

O diamante é o material mais duro, possui o menor coeficiente de expansão térmica, é quimicamente inerte e resistente ao desgaste, tem baixo coeficiente de atrito, alta condutividade térmica, é isolante elétrico e transparente para um espectro luminoso que vai do ultravioleta (UV) até o infravermelho (IR), que apto a funções especiais que nenhum ou poucos outros materiais poderiam desempenhar, como dissipadores de calor, abrasivos, inserto ou revestimento duro antidesgaste para ferramentas de corte [50].

O Carbono em seu estado fundamental tem a distribuição eletrônica $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, naturalmente propondo-se que nesta configuração só é possível sua ligação com outros dois elétrons de outros átomos. Entretanto, com a adição suficiente de energia pode-se obter uma distribuição diferente dos elétrons nestas camadas, promovendo um elétron de um orbital s para um orbital p vazio, resultando na configuração $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ permitindo a formação de quatro ligações para o átomo de Carbono [51]. Esta distribuição específica é conhecida como hibridização sp^3 na qual se baseia a estrutura cristalina do diamante, formada por átomos de Carbono ligados covalentemente em um arranjo tetraédrico dos elétrons representado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Representação da célula unitária da estrutura cristalina do diamante.

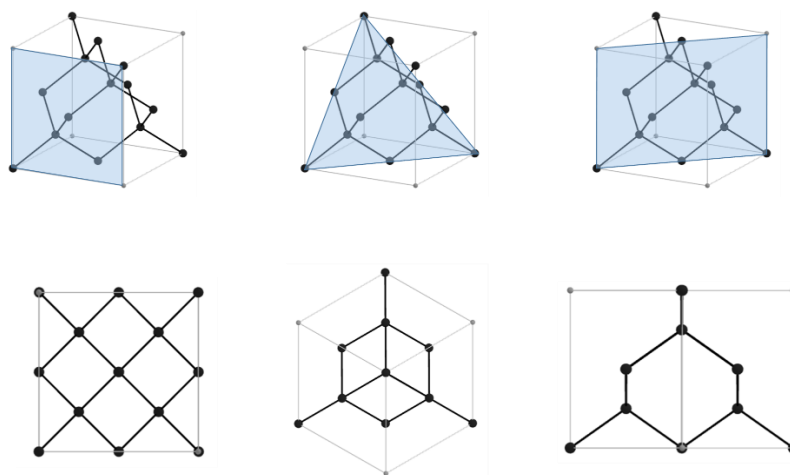


Fonte: adaptado de [52]

Esta estrutura cristalina pode ser entendida como duas estruturas cúbicas de face centrada interpenetrantes, deslocadas ao longo da diagonal do corpo numa constante de $(1/4, 1/4, 1/4)a$, onde a é a dimensão da célula cúbica unitária. O plano cristalográfico $\{111\}$ contém anéis hexagonais de seis átomos, e uma sequência de empilhamento alternada (ABC ABC ABC . . .) na família de direções $\langle 111 \rangle$ compondo a estrutura com um parâmetro de rede de 3.56 Å [53].

Podem-se identificar três planos principais nesta estrutura, de maior simetria, são eles (111), (100) e (110). Na Figura 2 pode-se observar cada um destes planos para a estrutura cúbica do diamante.

Figura 2.2 - Planos de maior simetria na estrutura cubica do diamante.



Fonte: produção do autor.

Como esta narrativa sugere, o processo para a formação deste alótropo do Carbono é altamente exigente em energia. Na natureza o diamante é formado sob condições extremas de elevadas pressões e temperaturas, na Terra a formação ocorre no manto litosférico a profundidades estimadas entre 140 e 190 quilômetros da superfície e seu transporte se dá através de erupções vulcânicas de origem profunda, pois o magma expelido por vulcões tende a se formar em regiões em torno de 150 quilômetros ou mais [54]. Existem também diamantes formados pelo impacto de meteoros com a superfície terrestre e aqueles formados no interior de estrelas como para a anã branca BPM37093, que possui seu núcleo formado principalmente por Carbono e Oxigênio e devido ao fato de estimar-se que esteja entre 32 e 87% cristalizado [55; 56].

A combinação de propriedades tão singulares e exígua disponibilidade do diamante, devido às condições incomuns de sua formação natural, implica valores expressivos para sua exploração comercial e industrial, sendo esta a principal causa do extensivo esforço científico e tecnológico para o desenvolvimento de alternativas à sua exploração natural [50].

As primeiras tentativas da produção sintética do diamante ocorreram na década de 1880, mas a primeira obtenção de sucesso foi anunciada no ano de 1955 pelo laboratório de pesquisa da General Electric e pouco

depois no mesmo ano uma segunda tentativa de sucesso foi reportada pela companhia sueca Allwänna Svenska Elektriska Aktiebolaget. O método utilizado para tanto é conhecido até os dias de hoje como HPHT (do inglês *High Pressure, High Temperature*) baseia-se na conversão direta de grafite em diamante por uma severa pressão transiente e alta temperatura adiabática [57].

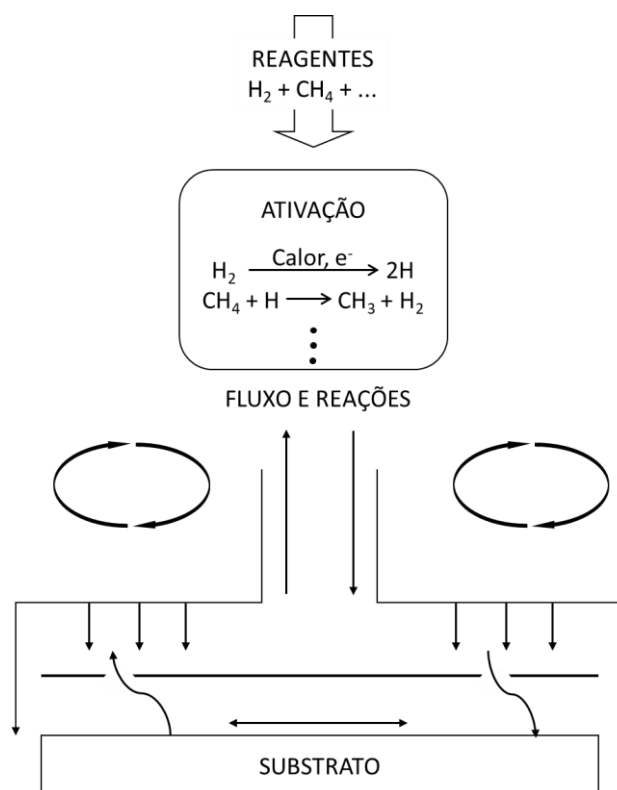
No mesmo ano foi publicada por Eversole uma forma de obter o diamante sintético explorando um processo que envolve pressões abaixo da atmosférica e temperaturas menores que através de HPHT. Este método é baseado na ativação de uma mistura de gases, utilizando hidrocarbonetos como precursores de Carbono, e em baixas pressões sua fase cristalina como diamante é uma fase metaestável, o que sustenta o crescimento de cristais e dadas condições propícias, formando filmes de diamante [58]. Para que ocorram, as reações entre os gases são ativadas através de métodos que promovam sua pirólise, o que leva à aplicação de diferentes tecnologias no cumprimento deste objetivo. A deposição química da fase vapor, ou CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) pode ser alcançada através desta ativação de gases precursores por meio de plasmas, gerados por micro-ondas, rádio frequência ou descarga em corrente contínua, e de filamentos de metais refratários aquecidos a temperaturas em torno de 2000°C [59].

2.3. A deposição química da fase vapor de diamante

A obtenção de filmes de diamante através da deposição química da fase vapor (diamante CVD) é alvo de intenso estudo desde sua descoberta relatada em 1955, até os dias de hoje. Este interesse científico, bem como tecnológico e econômico fundamenta-se na ampla gama de possibilidades oferecidas tanto pelos processos baseados nesta técnica, quanto no material obtido [60].

É um processo complexo que envolve vários tipos de interações químicas e físicas entre a mistura de gases reagentes, sua ativação e geração de espécies precursoras do crescimento de diamante e a superfície do substrato, demonstrado de forma geral na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Esquema de representação do fluxo reacional de um processo de deposição de diamante CVD.

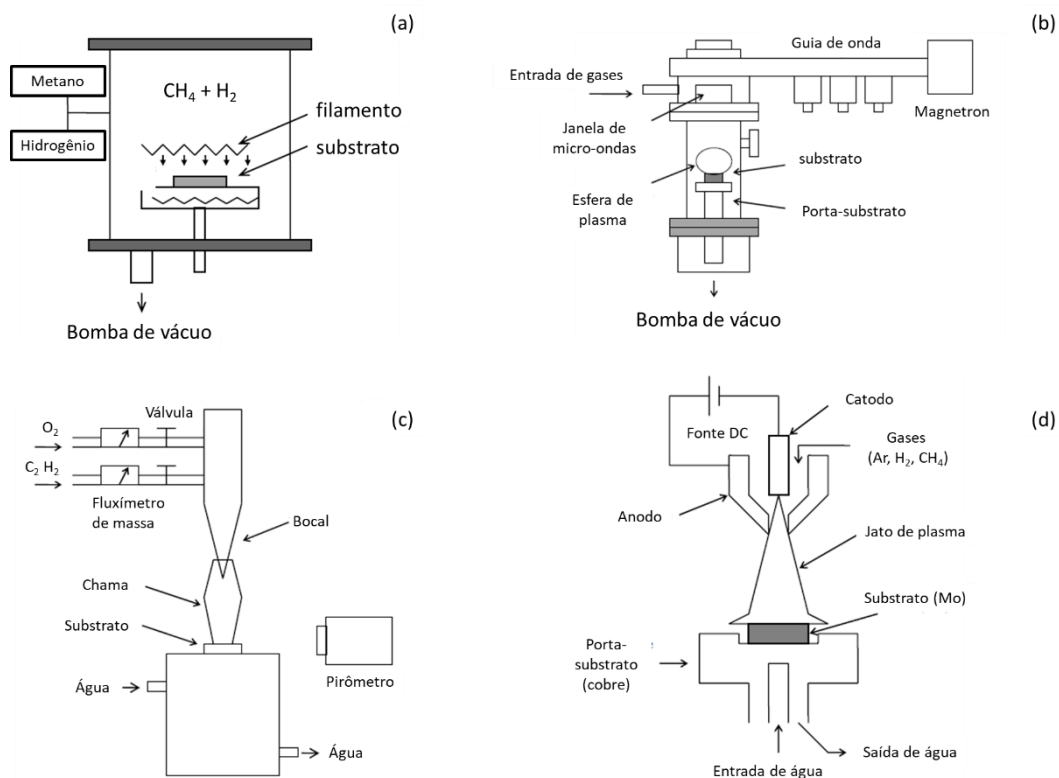


Fonte: adaptado de [61]

A mistura de gases reagentes geralmente é composta por hidrogênio e um hidrocarboneto como metano ou acetileno, além da adição de outros gases dependendo do efeito desejado na deposição e em reações químicas intermediárias, como, por exemplo, a adição de argônio é empregada para obter-se diamante de estrutura ultrananocristalina [29], ou o tetrafluorometano adicionado para o aumento da nucleação, melhora na qualidade do diamante obtido e poder-se depositar o filme em temperaturas mais baixas [62].

A ativação dos gases é feita por sua passagem através de uma região que fornece a energia para que sua dissociação ocorra e torne disponíveis espécies precursoras para o crescimento do filme de diamante a Figura 4 exibe esquemas simplificados dos métodos utilizados, sendo os principais a deposição química da fase vapor auxiliada por filamento quente (HFCVD, do inglês *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*) e auxiliada por plasma de micro-ondas (MWCVD, do inglês *Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*).

Figura 2.4 - Esquemas gerais de representação de sistemas de diferentes métodos de ativação de mistura gasosa.



Fonte: adaptado de [52]

Na sequência de sua ativação, as espécies precursoras desempenham papéis específicos na deposição.

2.4. Mecanismo de dissociação e função do H₂

A principal função do hidrogênio atômico é baseada no princípio de que o diamante é mais estável na sua presença do que o grafite. Especificamente, se dois átomos vizinhos a um carbono ligados na estrutura do diamante são substituídos por um átomo de hidrogênio, a hibridização sp³ ainda é mantida, o mesmo ocorrendo no grafite leva a uma total alteração das ligações eletrônicas em todo o anel de grafite [52].

É importante ressaltar que os estudos posteriores das reações de grafite com hidrogênio atômico iniciaram-se voltados para fins de produção de energia e Langmuir foi o primeiro a estudar a formação e propriedades do hidrogênio atômico produzidos pela interação entre o hidrogênio molecular e um filamento incandescente [63; 64]. Os maiores produtos da reação de hidrogênio com o grafite é metano e acetileno, reação que é drasticamente aumentada com o bombardeamento de elétrons no grafite, devido a mudanças causadas na reatividade deste com o hidrogênio atômico e partículas excitadas de hidrogênio [65].

As reações de dissociação do H₂ em hidrogênio atômico podem variar dependendo do método de ativação e da pressão do sistema. No CVD assistido por plasmas de micro-ondas, RF, ou jatos por arco DC, o hidrogênio é produzido de forma homogênea no plasma [66], e segundo estudos realizados por Goodyear e Engel os elétrons devem ser acelerados na faixa de 8,5 a 13,5 eV para produzir uma quantidade grande de hidrogênio atômico na superfície de um substrato [67].

No CVD assistido por filamento quente a pressão do sistema tem uma influência significativa sobre o regime no qual o hidrogênio atômico será produzido. Em pressões na faixa de 22 a 30 Torr a dissociação já ocorre majoritariamente na região próxima à superfície do substrato, em pressões mais baixas a superfície do filamento atua como um catalisador para a adsorção do hidrogênio molecular e desorção de hidrogênio atômico. A região considerada ativa é um pequeno volume ao redor dos

filamentos, o hidrogênio atômico gerado rapidamente difunde para longe do filamento, resultando num perfil de concentração próximo ao filamento, cujo nível depende da taxa de produção de hidrogênio atômico e sua perda devido à recombinação homogênea e recombinação mediada pelo contato com superfícies, tanto das paredes da câmara quanto do substrato [52].

A reação de recombinação direta é dependente da pressão por haver a necessidade de um terceiro corpo para conduzir o excesso de calor. A uma pressão de 20 Torr o tempo característico para esta reação é de 1s, e uma distância de 35 cm [68]. Entretanto na presença de hidrocarbonetos, as reações observadas por Goodwin e Gavillet em um estudo por simulações numéricas implicam em um tempo de reação de 50 ms e uma distância de 8 cm em uma concentração de 0,5% de CH_4 e um tempo de pelo menos 20 ms e uma distância de pelo menos 4,5 cm para uma concentração de 3% de CH_4 [69]. Isso sugere que para níveis relativamente mais altos de pressão e de concentração de metano, estas reações de recombinação não podem ser prontamente negligenciadas.

2.5. Mecanismos de crescimento por radicais metila e acetileno

Durante o processo de deposição utilizando um reator CVD assistido por filamento quente no estudo conduzido por Celii et. al., uma fração de 10 a 20% de acetileno (C_2H_2) pode ser convertida a partir do metano inicial, uma vez que esta conversão requer várias reações sequenciais com hidrogênio atômico, assume-se que haja uma significativa química de fase gasosa. O metano e o acetileno são portadores majoritários de carbono nesta fase, o etileno (C_2H_4) é presente em níveis muito menores e os únicos radicais detectáveis foram o metila (CH_3) e o hidrogênio atômico [70]. Outro estudo de McMaster et. al., utilizou um reator de CVD assistido por plasma de micro-ondas utilizando os gases metano ou acetileno como hidrocarbonetos diluídos em hidrogênio e argônio, obtendo resultados

similares e indicando uma química de fase gasosa similar para ambos os sistemas [71].

É desejável que a frequência colisional de espécies contendo carbono com a superfície de deposição tenha a mesma magnitude da taxa com que o carbono é incorporado ao filme. Por exemplo, para uma taxa de crescimento típica de 1 $\mu\text{m/h}$ deve-se haver uma taxa colisional de $3 \times 10^{10}/\sqrt{n_c} \text{ cm}^{-3}$ (onde n_c é o número de carbonos na espécie precursora) [72]. As únicas espécies detectadas em quantidades razoáveis nos experimentos citados anteriormente seriam o próprio metano, o acetileno e o radical metila CH_3 , considerando-se a estabilidade do metano, tem-se que os principais mecanismos de crescimento sustentar-se-ão pelo acetileno e o CH_3 [71].

2.6. A técnica HFCVD

Derjaguin e Fedoseev reportaram pela primeira vez a possibilidade de se depositar filmes de diamante CVD em substratos de materiais não diamante em 1975 [49]. Matsumoto, em 1982, propôs um método em que utilizava um filamento quente para a ativação dos gases hidrogênio e hidrocarboneto diretamente ao passarem pelo filamento, confirmando a deposição em substratos que não fossem diamante e obtendo taxas muito superiores de deposição [53]. Devido a pouca ionização dos gases no método HFCVD o transporte de espécies reativas é feito majoritariamente através de difusão molecular [59].

A temperatura durante a deposição é influenciada por irradiação dos filamentos, mas também pelo transporte de calor que ocorre ao hidrogênio atômico se recombinar na superfície do substrato, além disso ocorre transferência de calor através de convecção pelo gás aquecido, embora contribua de forma menos significativa [73].

O processo de deposição é influenciado por parâmetros como a concentração de gases na mistura precursora, pressão do sistema, temperatura do substrato e a temperatura dos filamentos, este último fator depende da corrente aplicada e um fenômeno conhecido como carbonetação dos filamentos [74].

Os filamentos utilizados no processo HFCVD são de Rênio, Tântalo ou Tungstênio. Ao longo do período de deposição o Tântalo e o Tungstênio facilmente formam as fases de carbetos (MC e M_2C) que podem ser identificadas pela medição de resistência elétrica, que tende a aumentar à medida que a difusão de Carbono e posterior formação de fases de carbetos ocorrem, o Rênio não forma estas fases mas sofre um rearranjo de sua estrutura cristalina [73].

Além disso, pode ocorrer a formação de uma camada de Carbono na superfície dos filamentos de Tântalo identificada através da gradual diminuição da resistência, entretanto é prejudicial à deposição de diamante CVD porque impede a formação de Hidrogênio atômico através do fenômeno de adsorção de Hidrogênio molecular e desorção de sua forma atômica, isto não ocorre para filamentos de Tungstênio devido sua maior taxa de difusão de Carbono nas fases de carbetos [74].

Podem-se produzir filmes de diferentes propriedades através do controle dos parâmetros de crescimento. A principal mudança observada é em relação ao tamanho dos cristais individuais de diamante que compõem um filme, podendo atingir valores em torno de dezenas de micrometros em filmes denominados Microcristalinos (MCD, do inglês *Microcrystalline Diamond*) passando por estruturas abaixo de 100 nanômetros conhecidas como filmes de diamante Nanocristalino (NCD do inglês *Nanocrystalline Diamond*) e até a menor escala que varia entre 4 e 20 nanômetros, conhecido como filmes de diamante Ultra-nanocristalino (UNCD, do inglês *Ultra-Nanocrystalline Diamond*). Cada uma destas composições de filme pode oferecer propriedades específicas únicas como maior condutividade elétrica, menor rugosidade superficial, maior dureza, tornando o diamante

CVD um revestimento extremamente versátil para vários campos da ciência, tecnologia e indústria [34].

Para aplicações em ferramentas de WC-Co uma estratégia de deposição interessante é a deposição de diamante CVD em camadas alternadas, obtendo filmes com propriedades específicas para a aplicação em que serão utilizadas, controlando-se o número e espessura das camadas e o tipo de filme de diamante depositado na camada inicial e final [75].

2.7. Objetivo

Produzir filmes monocamada e multicamadas de diamante CVD de alta aderência e baixas tensões residuais em substratos de carbetos de tungstênio (WC-Co) com diferentes concentrações de cobalto pelo processo HFCVD, utilizando diferentes técnicas de preparação de superfície, incluindo a semeadura de nanopartículas, e variando os parâmetros de nucleação e de deposição dos filmes.

2.7.1. Objetivos específicos

Fazer a preparação da superfície do substrato de WC-Co, utilizando técnicas de preparação físicas, químicas, corrosão localizada de cobalto e semeadura em meio líquido polar.

Estudar o processo de crescimento de filmes monocamada e multicamadas de diamante CVD pela técnica HFCVD variando a temperatura do substrato e a concentração de gases.

Fazer a caracterização da morfologia e estrutura dos filmes depositados, da interface entre filme e substrato e da aderência destes filmes obtidos sob diferentes condições de preparação do substrato e de depósito.

Relacionar os resultados de aderência e as propriedades mecânicas obtidas com a microestrutura do filme, a interface e a morfologia da superfície do substrato obtido com cada tratamento de preparação

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Devido ao processo de deposição de filmes de diamante CVD sobre substratos de WC-Co ser dependente de fatores críticos que precedem a deposição, os experimentos foram conduzidos em etapas, para garantir parâmetros e condições otimizadas de crescimento. Os filmes foram depositados variando-se parâmetros para diversas morfologias, MCD, NCD e UNCD, em camadas únicas ou múltiplas. Finalmente as amostras foram levadas à análises mecânicas, de morfologia e de composição.

3.1 Preparação dos substratos de WC-Co

Substratos foram obtidos a partir do corte de cilindros de WC-Co (Tungstek) e insertos de usinagem (TNMA 160408, da fabricante Brassinter e CNMA 120408, da fabricante Tungaloy) comercialmente disponíveis com uma concentração de cobalto variando entre 3%, 6% e 9%.

Foi realizada a preparação de sua superfície através de polimento com lixas de carbetto de silício nas granulações 220, 240, 320, 360, 400, 600 até 1200, e para o acabamento foi utilizado pano com solução de diamante (6 – 0,25 μm) como abrasivo. Os estudos de composição e avaliação da superfície deram-se através de FEG-MEV, AFM, DRX e EDX.

E então conduzida uma avaliação de métodos químicos de modificação da superfície através da remoção seletiva de Cobalto, utilizando um tratamento químico de duas etapas a primeira etapa em solução de Murakami ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$) foi a mesma em todos os testes, e a segunda etapa foi variada usando as seguintes soluções: água régia ($\text{HNO}_3/\text{HCl} = 1:3$), água régia diluída e ácido caro (H_2SO_5) obtido a partir da mistura de peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Para uma adequada remoção de Cobalto com o mínimo de prejuízo às

propriedades mecânicas do material do substrato também foi definido o tempo máximo de duração do tratamento, através da variação do tempo de tratamento em função da concentração de Cobalto e tamanho de grão de WC de cada tipo de amostra.

3.2 Semeadura dos substratos para deposição de diamante

A técnica de semeadura é utilizada com o intuito de melhorar a taxa de nucleação e o crescimento dos filmes de diamante CVD. As nano partículas de diamante devem localizar-se em cavidades e rugosidades do substrato e distribuir-se de forma homogênea pela superfície da amostra. Uma solução coloidal de pó de diamante é obtida a partir da mistura entre nano partículas de diamante de granulometria máxima de 4 nm e diversos meios em banhos de ultrassom de alta potência. O pó de diamante utilizado é comprado comercialmente, apresentando aglomerados de partículas que podem atingir até um micrometro, fator que demanda a utilização da imersão das partículas em um meio altamente polar e sua rigorosa agitação em ultrassom de alta potência. Adicionalmente é utilizado um método de semeadura conhecido como método ESND, (do inglês, *Electrostatic Self-Assembly Seeding of Nanocrystalline Diamond*), no qual a amostra é imersa em uma solução polimérica de funcionalização da superfície que porta uma carga oposta àquela em que estão diluídas as nano partículas de diamante, aumentando a homogeneidade e dispersão das partículas sobre a superfície.

Os substratos foram submersos em uma solução polimérica de caráter catiônico, o PDDA (do inglês, *poly(diallyldimethylammonium chloride)*) por 30 minutos para garantir uma funcionalização eficiente e então submersos na solução aniônica de nano partículas de diamante em PSS (do inglês, *poly sodium styrenesulfonate*) para que ocorra a sua distribuição na

superfície, e foram lavadas em água D.I. após cada etapa, para que o excesso de polímero e partículas fosse removido .

3.3 Nucleação de diamante CVD

O estudo da nucleação de diamante CVD sobre os substratos de WC-Co foi conduzido através da exposição dos substratos prontos às condições de crescimento durante curtos períodos de tempo. A avaliação se sucedeu por FEG-MEV para identificação da morfologia de crescimento obtida e para a correlação entre densidade de nucleação e os parâmetros de crescimento. Para o estudo da nucleação em substratos tratados de WC-Co um grupo de 8 amostras foi submetido a condições de concentração de metano ($[CH_4]$), temperatura de substrato (T_s), pressão (P) e tempos (t) de deposição variáveis a uma distância fixa entre filamentos o superfície do substrato de 3 mm, a fim de determinar a densidade de nucleação e os melhores parâmetros para que um filme de diamante esteja contínuo na superfície no menor tempo possível. A Tabela 3.1 descreve os parâmetros do ensaio de nucleação realizado.

Tabela 3.1 - Condições de deposição de diamante CVD nos testes de nucleação.

Amostra	$[CH_4]$	T_s	P	Morfologia	t
1	6 %	600 °C	30 Torr	NCD	5 min
2	6 %	600 °C	30 Torr	NCD	20 min
3	2 %	750 °C	50 Torr	MCD	5 min
4	2 %	750 °C	50 Torr	MCD	20 min
5	2 %	830 °C	50 Torr	MCD	5 min
6	2 %	830 °C	50 Torr	MCD	20 min
7	2 %	900 °C	50 Torr	Não obtido	5 min
8	2 %	900 °C	50 Torr	Não obtido	20 min

Fonte: produção do autor.

3.4 Deposição de filmes de diamante CVD por HFCVD

As deposições foram realizadas em reator de filamento quente (HFCVD) variando-se os seguintes parâmetros: a concentração de metano diluída em hidrogênio ($[CH_4]$), a pressão do sistema (P), a temperatura do filamento de tungstênio e a temperatura do substrato (T_s), visando obter filmes de diamante microcristalino (MCD), nano cristalino (NCD), ultra nano cristalino (UNCD), em mono camadas e multi-camadas obtidas a partir da combinação de duas das formas apresentadas anteriormente. Os valores dos parâmetros de deposição estão descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições de deposição de filmes contínuos de diamante CVD.

Deposição	T_s	P	$[CH_4]$
MCD	800 a 850 °C	50 Torr	2%
NCD	600 a 750 °C	30 Torr	6%
UNCD	600 °C	30 Torr	9%
Multicamada	Alternada entre 600 e 800 °C	Alternada entre 30 e 50 Torr	Alternada entre 2 e 6 %

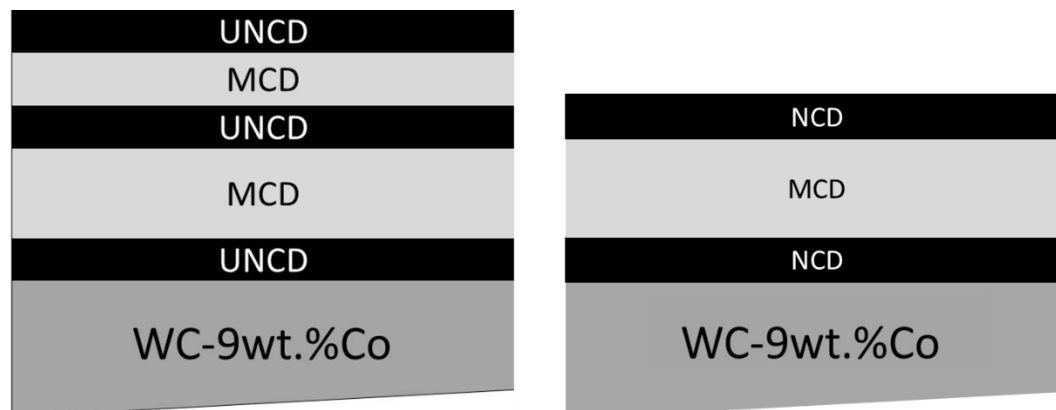
Fonte: produção do autor.

Para o estudo da interferência do Cobalto no crescimento de diamante foram realizados crescimentos de 2 horas em substratos com conteúdo de 4, 6 e 9% de ligante. Para a análise do estresse residual em função do tempo de crescimento, aumentando a espessura dos filmes, foram realizadas deposições de 1 hora, 2 horas. Para a otimização do tratamento químico em relação a deposição dos filmes, foram depositados filmes de diamante microcristalino por 2 e 4 horas em amostras de 4% de Cobalto com tempos de 2, 5 e 10 minutos.

Os filmes de diamante CVD multicamada deste estudo foram obtidos através da combinação das condições de crescimento de diamante nano e microcristalino ou ultra-nano e microcristalino, alternando as camadas

depositadas e variando o tempo de duração destas deposições de forma sequencial sem a remoção da amostra do reator. A Figura 3.2 demonstra um esquemático do número e duração de camadas para os filmes obtidos.

Figura 3.1 - Esquema de deposição de filmes de diamante CVD multicamada.



Fonte: produção do autor.

3.5 Estudo das propriedades dos filmes de diamante

As investigações das propriedades químicas, estruturais e morfológicas dos filmes crescidos como uma monocamada e como multicamadas deram-se por espectroscopia de espalhamento Raman, AFM e MEV.

Os ensaios de indentação foram realizados para avaliar a aderência do filme de diamante ao substrato de WC-Co. Estes resultados foram então correlacionados com as respectivas técnicas de preparação de superfície, com a sua composição e com a morfologia da superfície do substrato e as tensões residuais do filme de diamante.

3.6. Métodos de caracterização

3.6.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV e FEG-MEV)

A MEV utiliza a passagem de um feixe de elétrons extremamente fino, para a análise topológica do espécime estudado. Em um ambiente de alto vácuo, pressão por volta de 10^{-5} Torr, o feixe colimado de elétrons gerado pela fonte, um filamento de Tungstênio (W) ou Hexaboreto de Lantânio (LaB_6) submetido a altas tensões da ordem de dezenas de quiloVolts (kV), incide na superfície da amostra gerando elétrons secundários ejetados desta a intensidades características de cada material a um detector capaz de traduzir contagens destes elétrons em uma imagem topográfica em três dimensões, fornecendo uma resolução muito maior que de microscópios de luz convencionais. Além de elétrons secundários usados para gerar a imagem, elétrons Auger, elétrons retroespalhados e Raios-X também são gerados na interação, estes dois últimos são usados para distinção de elementos leves e pesados, mapeamento de elementos e orientação cristalina do material. Atualmente, microscópios eletrônicos de varredura podem ser construídos com uma unidade de geração por efeito de emissão de campo, que através da modificação de campo elétrico pode restringir o feixe de elétrons para que este atinja valores menores de diâmetro, aumentando a resolução do equipamento [76]. O Laboratório Associado de Materiais e Sensores (LAS) do INPE conta com dois equipamentos deste tipo, sendo um o microscópio eletrônico de varredura convencional, o sistema Tescan VEGA3 e o outro um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons assistido por efeito de emissão de campo, o sistema Tescan MIRA3.

3.6.2 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica, (do inglês *atomic force microscopy*) é uma técnica baseada na interação de uma sonda com a superfície da amostra a ser analisada, gerando uma imagem através da medição do deslocamento desta sonda. Esta sonda é uma haste (cantilever) composta por uma ponta fixa e outra móvel onde estão localizados uma agulha nanométrica que interage com a amostra e um espelho sobre o qual incide um laser, que por sua vez é refletido a um anteparo com sensores óticos registrando o deslocamento medido. Através de um sistema de movimentação baseado em um cristal piezoelétrico que produz deslocamentos nanométricos, a haste percorre uma área pré-estabelecida da amostra e através do deslocamento do laser refletido, gera linhas correspondentes a cada passagem da sonda pelo perfil resultando na imagem da superfície [77]. Este ensaio foi utilizado no trabalho com um equipamento Veeco NanoScope V do LAS, em operação no modo contato.

3.6.3 Espectroscopia por energia dispersiva de raios-x (EDX)

A espectroscopia por energia dispersiva de raios-X, conhecida pela sigla EDX ou EDS (do inglês *energy dispersive X-ray spectroscopy*) comumente disponível nos microscópios eletrônicos combinada com a MEV, é uma técnica bem conhecida e a mais amplamente usada para a identificação e mapeamento da distribuição de elementos ao longo de uma amostra, através da análise de raios-X característicos emitidos pelos átomos de cada elemento constituinte do material, a uma profundidade em torno de 0,3 a 3 μm devido a natureza da interação com o feixe de elétrons incidente. Embora, seja possível desta forma identificar os elementos, as ligações entre os átomos não podem ser obtidas não

possibilitando consequentemente a identificação de moléculas e compostos, o que requer análises através de técnicas específicas [76].

3.6.4 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise de difração por Raios-X baseia-se na interação entre fótons de comprimentos de onda da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares das estruturas cristalinas contidas no material estudado. Estes fótons são produzidos através do bombardeamento de um alvo metálico em um compartimento em vácuo por elétrons acelerados ao serem expostos a uma diferença de potencial da ordem de dezenas de kV.

Este ensaio não destrutivo é útil na identificação de fases presentes no espécime estudado e foi aplicado para a identificação das fases carbetos presentes no material dos substratos e das fases de metal ligante [78].

3.6.5 Espectroscopia por espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento por efeito Raman fornece uma grande quantidade de informação em relação a fases e estrutura de materiais carbonosos. Materiais de Carbono grafítico e outros formados pela ligação sp^2 de Carbono são fortes espalhadores Raman devido a sua intensa absorção óptica, do mesmo modo que diamante e relacionados exibem espectros Raman de fácil identificação. O diamante apresenta um pico bem definido centrado em 1332 cm^{-1} , que é a característica principal de sua identificação. Para o grafite, por ser formado de folhas empilhadas de anéis hexagonais de Carbono, um modo vibracional referente ao estiramento das folhas individualmente exibe uma banda característica centrada em 1580 cm^{-1} . Devido a maior eficiência de espalhamento

Raman do grafite em relação ao diamante, o espectro Raman também é um meio muito efetivo de detectar níveis percentuais de Carbono grafítico em um filme de diamante CVD [79].

Além disso, na faixa de 1000 a 1800 cm^{-1} , outras fases são detectáveis em filmes de diamante CVD através desta análise compostas por diversas formas de hibridização do Carbono. As bandas presentes em 1140 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} são referentes aos modos vibracionais do trans-poliacetileno, cadeias moleculares de Carbono confinadas entre grãos de diamante. A banda centrada em 1360 cm^{-1} , está relacionada ao Carbono hibridizado em ligações sp^2 formando grafite desordenado, para a qual se utiliza a nomenclatura de banda D, originada pelo modo de respiração das ligações e cadeias anelares. A banda centrada em 1550 cm^{-1} é referente à presença de Carbono amorfo de hibridização sp^3 [80].

O deslocamento do pico do diamante presente no espectro do filme obtido em relação a posição do pico do diamante natural tem sido usado por diversos autores para calcular o estresse devido a impurezas presentes no filme e incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do material do substrato, para filmes que geram espectros Raman em que não se observa a separação em picos distintos, a equação mais adequada segundo Ralchenko et al. é [81]:

$$\sigma(\text{GPa}) = -0,567 \times \Delta\nu_m \quad (3.1)$$

Onde $\Delta\nu_m$ é a diferença entre valor de deslocamento onde o pico Raman referente ao diamante foi medido no filme e o pico natural do diamante em 1332 cm^{-1} .

A qualidade dos filmes de diamante puramente microcristalinos no início do crescimento, entre uma e duas horas, foi avaliada através da seguinte relação [82]:

$$Q_{[514nm]} = \frac{I_{diamante}}{(I_{diamante} + \frac{I_G}{233})} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde $I_{diamante}$ é a intensidade do pico de diamante, I_g a intensidade total dos bandas referentes às fases não diamante e 233 é um fator de compensação que corresponde a razão de intensidade entre Carbono amorfo e diamante em um comprimento de onda de excitação de 514 nm.

A contribuição da quantidade total de grafite pode ser extraída do espectro Raman total através da deconvolução do espectro e utilização das áreas sob as curvas resultantes referentes ao pico do diamante e à banda G.

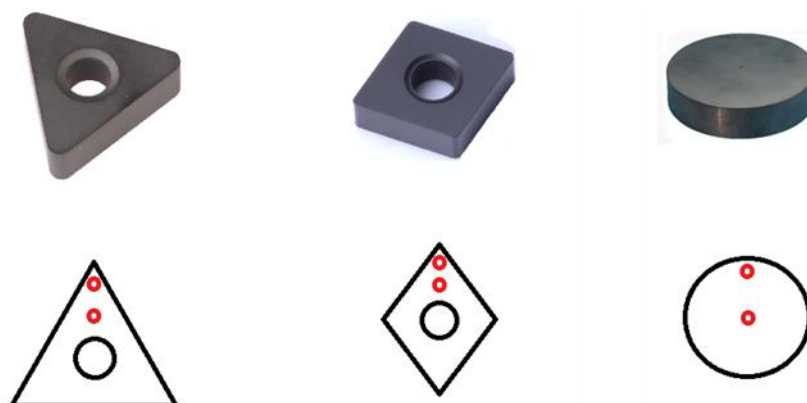
$$C_d = \frac{100 \times A_d}{\left(A_d \times \frac{\sum A_i}{50}\right)} \quad (3.3)$$

Onde C_d é a quantidade de grafite contida no filme em porcentagem, A_d e A_i são respectivamente as áreas sob as curvas referentes ao pico do diamante (1332 cm^{-1}) e às bandas D e G de grafite em torno de 1345 e 1560 cm^{-1} [83].

Os estudos de pureza e qualidade estrutural dos filmes foram realizados através da obtenção de espectros de espalhamento por efeito Raman por excitação no comprimento de onda de 514 nm.

Devido a diferente geometria de insertos e discos utilizados na realização deste trabalho, o método de análise foi realizado seguindo o exemplo da Figura 3.1, para cada geometria dois pontos foram submetidos a análise, para possibilitar a verificação da homogeneidade dos filmes e o espectro considerado foi aquele que apresentava o menor deslocamento do pico do diamante em relação ao pico do diamante natural.

Figura 3.2 - Pontos das amostras onde foram obtidos espectros Raman após a deposição de diamante CVD.



Fonte: produção do autor.

3.6.6 Ensaios de indentação Rockwell para avaliação da aderência

Um teste indicado pela norma VDI 3198 para avaliar a aderência e dureza de compostos mono- e multicamadas é a indentação Rockwell. Um indentador de diamante penetra a superfície de um composto revestido, induzindo a deformação plástica do substrato e a fratura do revestimento. O tipo e volume da zona de fratura demonstram primeiramente a adesão do filme e sua fragilidade, esta avaliação pode ser feita por microscopia óptica ou MEV. A geometria de contato combinada à intensa transferência de carga induzem um extremo estresse de cisalhamento na interface [84].

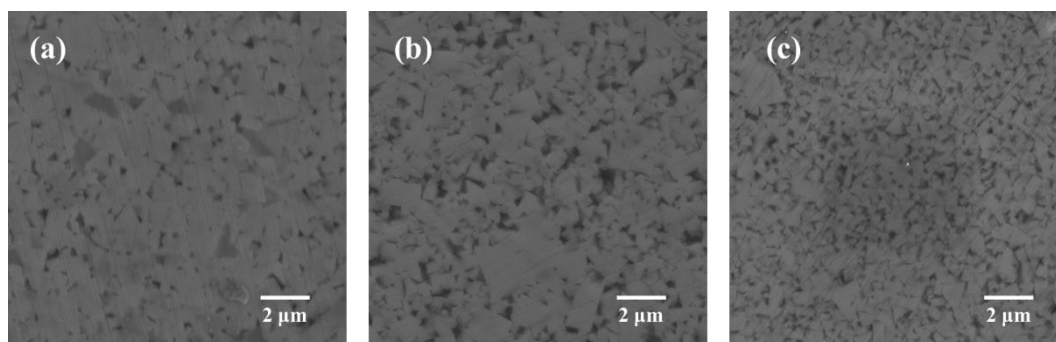
Neste trabalho a indentação realizada foi Rockwell C, com uma carga de 62,5 kg [85]. As amostras foram limpas em banho de ultrassom em isopropanol antes e após cada ensaio para evitar partículas de filme ou substrato soltas na superfície garantindo um melhor desempenho do ensaio e da inspeção visual através dos métodos de microscopia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação dos substratos de WC-Co

Os substratos foram inicialmente caracterizados quanto a morfologia de superfície utilizando FEG-MEV, bem como a distribuição e tamanho de grãos da fase carbetos, a Figura 4.1 contém um comparativo dos três tipos de substrato, pode-se observar que a fase clara (carbetos) diminui em relação à fase escura (Cobalto) conforme a concentração do ligante aumenta, bem como o tamanho de grão dos carbetos diminui. E em seguida estudou-se sua composição química através de EDS e a Tabela 4.1 contém a quantificação dos elementos obtida por EDS para cada tipo de substrato.

Figura 4.1 - Imagens de FEG-MEV obtidas para substratos de grau ISO- (a) K01, (b) K10 e (c) K20.



Fonte: produção do autor

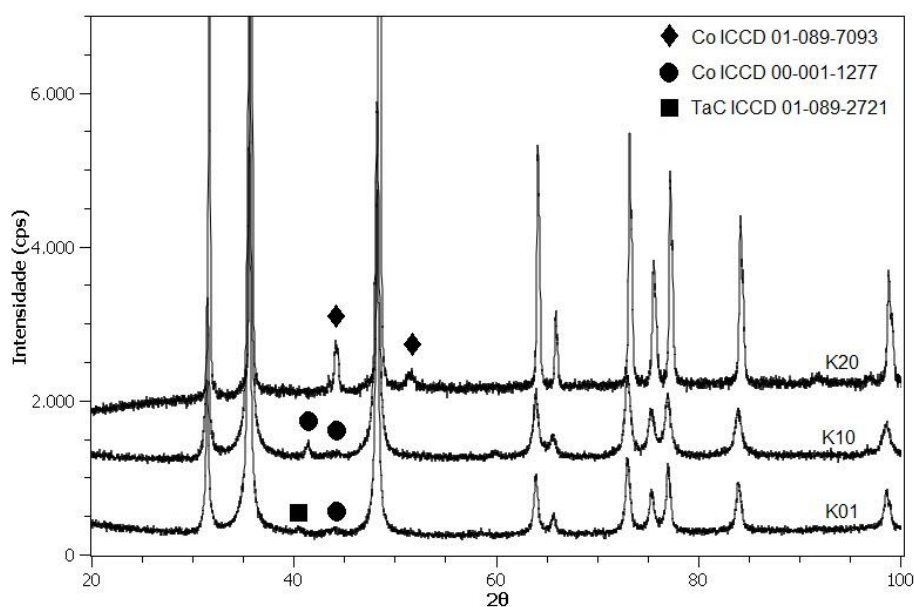
Tabela 4.1 - Composição em peso de cada tipo de substrato obtida por EDS.

Composição (% em peso)	Substratos		
	K01	K10	K20
W	88,9	78,5	70,7
C	5,7	10,8	13,2
Co	4,0	5,8	9,0

Fonte: produção do autor.

Em geral, ferramentas e materiais de WC-Co comercialmente disponíveis podem conter outros tipos de carbeto, como TaC ou TiC, ou ligante, como Ni ou Fe, dependendo do fabricante e processo de fabricação, que inclui procedência de matéria prima e o grau de controle de qualidade a que estes processos são submetidos. Para conferência das fases presentes no material de substrato, todos os insertos e discos foram submetidos a análises de difratometria de Raios-X, os espectros resultantes dos ensaios nas amostras citadas na tabela anterior constam na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Espectros de difração de Raios-X obtidos para cada tipo de substrato.



Fonte: produção do autor.

É interessante observar que além de possuírem concentrações diferentes de Cobalto, foram detectadas duas diferentes fases deste ligante, a forma cúbica apontada pelos losangos no difratograma da amostra de grau ISO-K20 e os círculos apontam os picos referentes à outra fase de Cobalto que estava presente nas amostras de grau ISO-K10 e ISO-K01, a fase hexagonal. Nas amostras ISO-K01 ainda pode-se observar a presença de um pico centrado na posição $2\theta = 40,49^\circ$ referente a alguma quantidade de TaC no inserto, usado em geral para controlar o crescimento de tamanho de grão de WC no processo de fabricação de ferramentas [86].

De certa forma a presença de TaC ou TiC, comumente adicionados no processo de fabricação de insertos de usinagem de aplicações variadas, pode ser prejudicial à deposição de diamante CVD por aumentar o coeficiente de expansão térmica do substrato, levando a um maior estresse por acomodação térmica do filme depositado [86] .

Os demais picos não rotulados são referentes ao WC, devido a variação de forma dos insertos e discos, apesar de polidos, a intensidade de sinal obtido variou substancialmente. O Cobalto presente nos substratos que continham menor concentração gerou sinais muito baixos na maioria das análises, somente para aquelas nas quais a intensidade para os demais picos foi significativamente menor foi possível identificar alguns picos característicos do metal. Como anteriormente exposto na seção introdutória deste trabalho, o Cobalto presente nos substratos afeta de forma negativa a deposição de filmes de diamante. Para adequar o melhor tratamento químico a fim de mitigar este efeito, foram testados o tempo de exposição à etapa de corrosão alcalina e três diferentes soluções. Foram utilizadas seis amostras com o maior conteúdo de Cobalto inicial, 9% em peso, divididas em três grupos de duas amostras. O grupo A foi tratado em solução de água régia, o grupo B em água régia diluída e o grupo C em ácido Caro. As análises das concentrações de Cobalto foram realizadas por EDS e sumarizadas na Tabela 4.2.

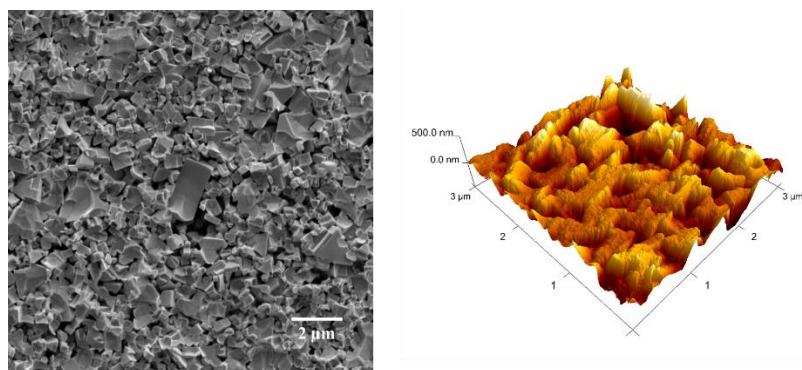
Tabela 4.2 - Composição dos substratos do tipo K20 após o ataque químico obtida por EDS.

Composição (% em peso)	Substratos						
	Polido	A1	A2	B1	B2	C1	C2
W	80,0	89,2	87,1	88,6	87,9	87,9	86,6
C	10,9	9,9	12,9	10,1	11,1	10,4	11,7
Co	8,9	0,7	--	1,2	0,9	1,6	1,39

Fonte: produção do autor.

A água régia apresentou maior eficiência na remoção do Cobalto superficial quando comparada ao ácido Caro de forma geral, majoritariamente devido ao ácido Caro além de remover o ligante da superfície induzir a formação de uma camada fina de óxido de Cobalto [85]. Quando comparada à solução em concentração máxima, a água régia diluída apenas teve velocidade de remoção reduzida, o que pode ser um método válido para o controle da profundidade e homogeneidade da corrosão em um processo de escala industrial. A Figura 4.3 exibe a imagem obtida por FEG-MEV da superfície típica do substrato de grau ISO-K10 após o tratamento de exposição do Cobalto e após a etapa de remoção do ligante.

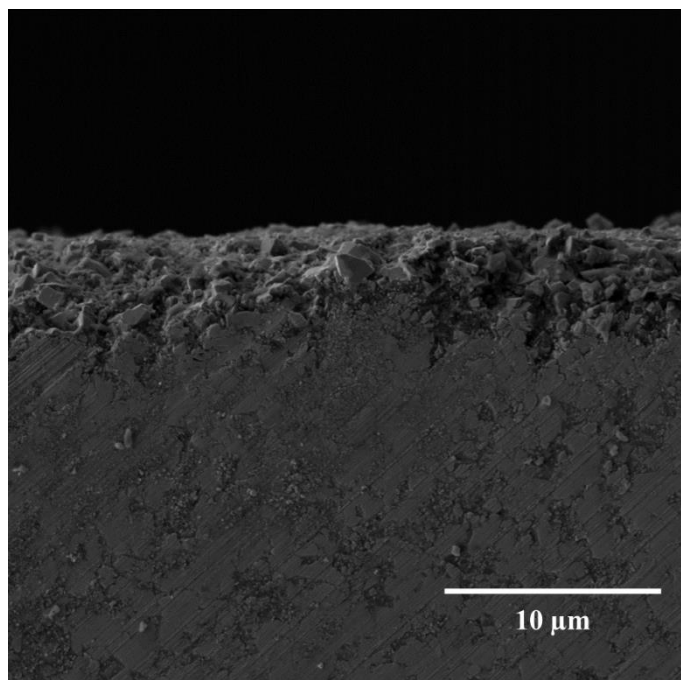
Figura 4.3 - Imagens de FEG-MEV (esquerda) e AFM (direita) da superfície de uma amostra após ataque químico em substrato de grau ISO-K10.



Fonte: produção do autor.

Definida a melhor solução para a etapa de remoção de Cobalto, foi realizado um estudo dos tempos de corrosão em cada uma das etapas. Este método de remoção de Cobalto pode tornar a camada tratada excessivamente frágil devido à remoção do ligante, dessa forma o tempo de exposição ao tratamento deve ser controlado a fim de obter a menor concentração possível de Cobalto sem atingir profundidades elevadas. A Figura 4.4 exibe a seção transversal de um substrato atacado durante 5 minutos revelando a profundidade atingida durante o ataque.

Figura 4.4 - Imagem obtida por FEG-MEV da seção transversal de um substrato de grau ISO-K01 tratado.



Fonte: produção do autor.

O procedimento de corte do substrato causa um efeito de abaulamento da superfície próxima ao corte, bem como o acúmulo da fase dúctil de material ligante em alguns pontos, tornando difícil a análise de identificação de elementos por EDS com confiabilidade. A medida de espessura da camada depletada de ligante varia em torno de 4 e 6 μm para um tempo de exposição de 5 minutos a etapa de solução de Murakami, e por tempo suficiente da etapa de remoção de Cobalto para que ele não seja mais detectado na superfície por EDS, que variou entre 60 e 100 segundos dependendo do tipo de substrato.

Todos os procedimentos de remoção tanto da fase carbetto quanto da fase ligante foram realizados em banho de ultrassom para garantir que partículas pouco aderidas a superfície fossem removidas. As diferenças em massa das amostras pode ser verificada na Tabela 4.3.

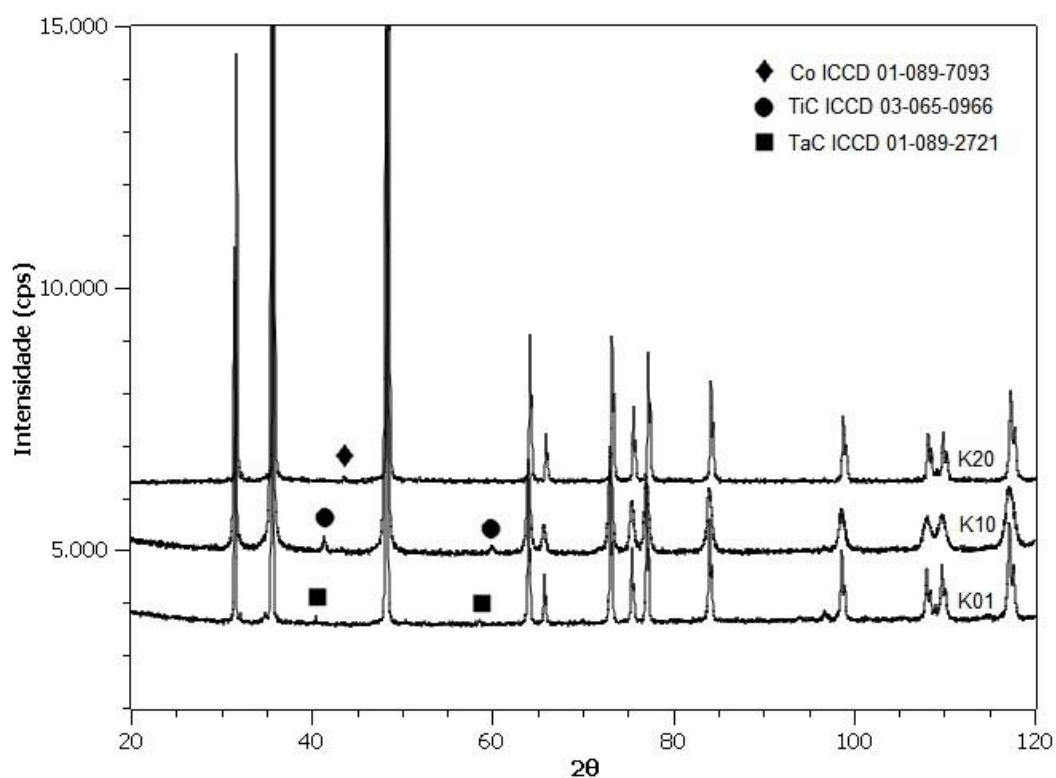
Tabela 4.3 - Diferença de massa em substratos do tipo K01 após o tratamento.

Etapa	Massa dos substratos (g)			
Antes	7,5709	7,5908	7,3987	7,5304
Após Murakami	7,5688	7,5840	7,3959	7,4371
Após Água Régia	7,5370	7,5800	7,3906	7,4310

Fonte: produção do autor.

A variação em massa das amostras foi em média de 0,5%, o que também foi observado para substratos de grau ISO K-10 e K-20. O espectro obtido por DRX para cada tipo de amostra é exibido na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Espectros de Difração de Raios-X obtidos para cada tipo de substrato após tratamento químico.



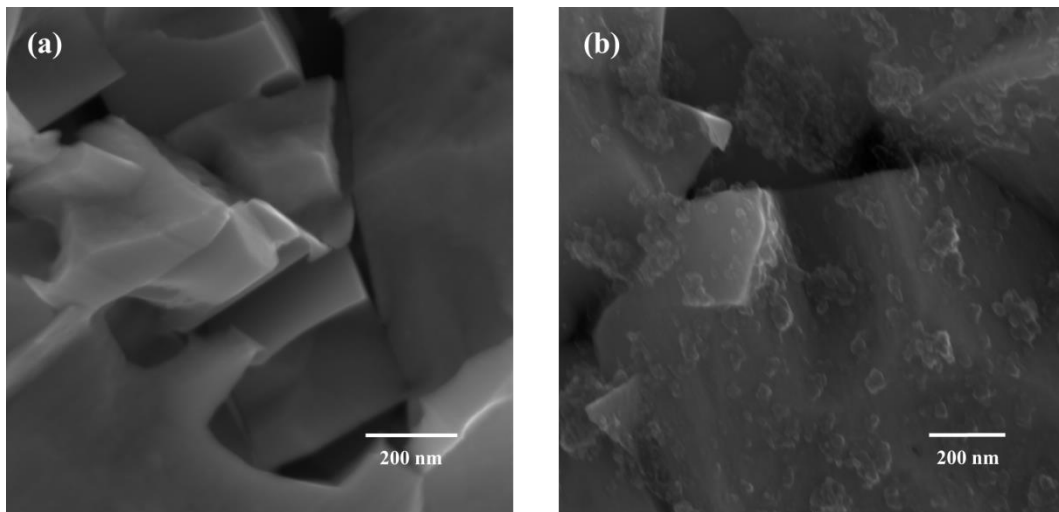
Fonte: produção do autor.

A análise por DRX representada após o tratamento químico revelou a presença de TiC na amostra de grau ISO-K10. Para as amostras de grau ISO- K01 e K10 o pico referente ao Cobalto não está mais presente, na amostra K20 ainda é possível sua detecção.

4.2 Semeadura de nano-partículas e nucleação de diamante CVD

A semeadura de nano-partículas de diamante utilizada é dificilmente verificada através dos métodos usuais de caracterização por imagem, uma vez que as partículas de diamante de 4 nm presentes também na forma de aglomerados de até algumas dezenas de nanômetros, estão dispersas em uma superfície que devido ao tratamento químico, possui uma rugosidade da ordem de centenas de nanômetros até 1 micrometro, inviabilizando a verificação através de Microscopia de Força Atômica, e a escala do particulado está no limite da capacidade de resolução do Microscópio Eletrônico de Varredura assistido por Canhão de Emissão de Campo (FEG-MEV). Entretanto pode-se observar por este último método algumas modificações de superfície decorrentes do procedimento. Na Figura 4.6 pode-se observar a superfície de um substrato antes e após o procedimento de semeadura.

Figura 4.6 - Mudanças na superfície do substrato de grau ISO-K01 após o tratamento de dispersão de nanopartículas de diamante.

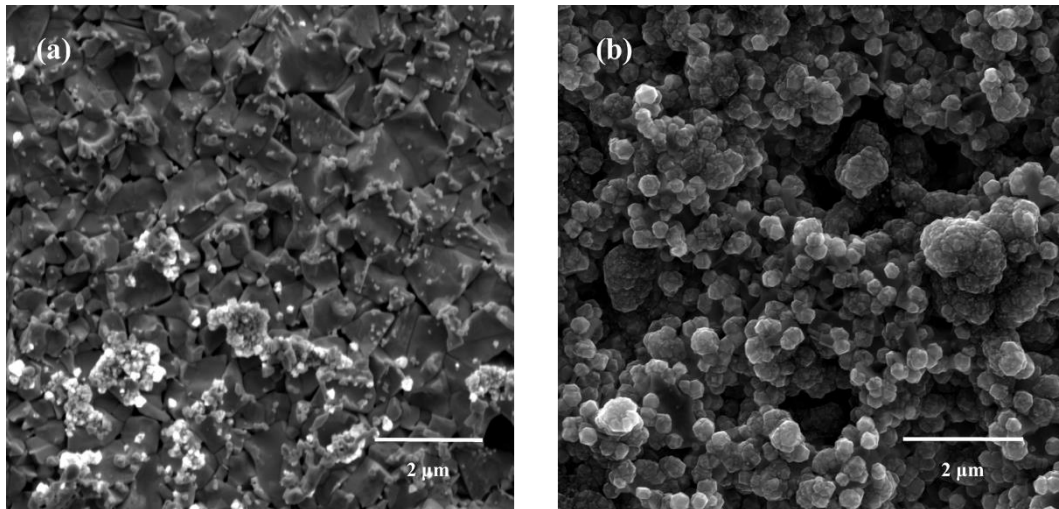


Fonte: produção do autor.

É possível observar aglomerados de nanopartículas da ordem de algumas dezenas de nanômetros dispersos sobre a superfície dos grãos de WC atacados do substrato após o processo de semeadura.

A Figura 4.7 exibe a comparação entre um espécime sem e outro com o tratamento de dispersão de partículas de diamante e expostas às condições de crescimento para filmes MCD durante 20 minutos, pode-se observar uma grande diferença em nucleação e crescimento com um filme de diamante praticamente contínuo no substrato com o tratamento de nano-partículas.

Figura 4.7 - Imagem obtida por FEG-MEV de substratos ISO-K01 sem (a) e com (b) tratamento de sementeira de diamante expostos às condições de deposição.



Fonte: produção do autor.

Adicionalmente, a tentativa de deposição sem o tratamento de sementeira não produz um filme de diamante de forma suficientemente rápida quando comparado ao tempo em que o Cobalto pode chegar em uma quantidade elevada na superfície, formando uma camada de grafite sobre a qual diamante de baixa qualidade cresce em seguida.

4.3 Deposição de filmes de diamante por HFCVD

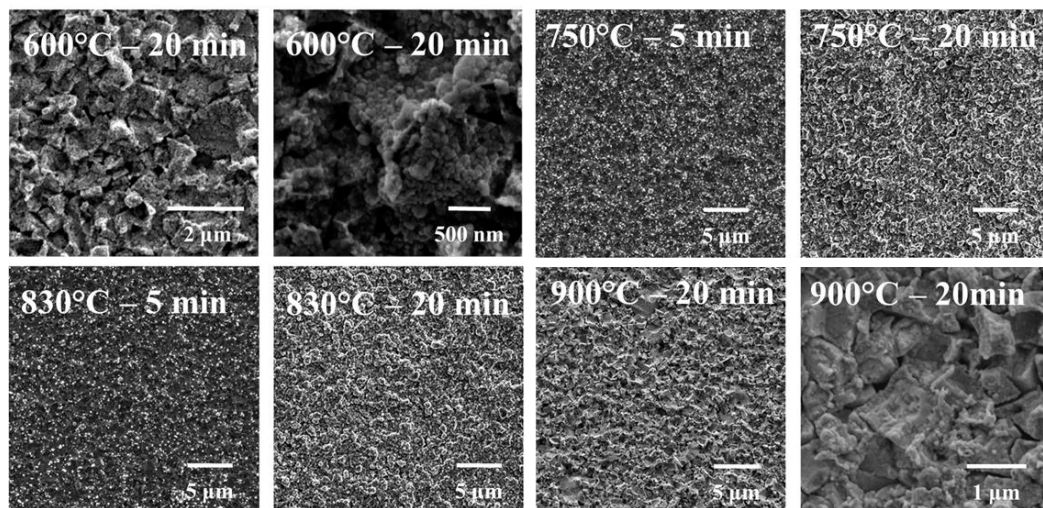
Nesta seção são dispostos os resultados das análises de morfologia obtidos por FEG-MEV, a rugosidade dos filmes medida através de AFM e as fases presentes foram analisadas através de DRX. Para garantir a qualidade dos filmes e mesmas condições de obtenção parâmetros de processo foram monitorados ao longo de cada deposição, bem como para a determinação do tempo para a carbonetação inicial dos filamentos,

processo que consome Carbono e pode ter impacto significativo na nucleação.

4.4 Estágios iniciais e condições ótimas de nucleação

A Figura 4.8 exibe um comparativo das imagens de FEG-MEV obtidas para as condições de crescimento detalhadas na Tabela 1.

Figura 4.8 - Imagens de FEG-MEV obtidas para tempos de 5 e 20 minutos variando as condições de crescimento.



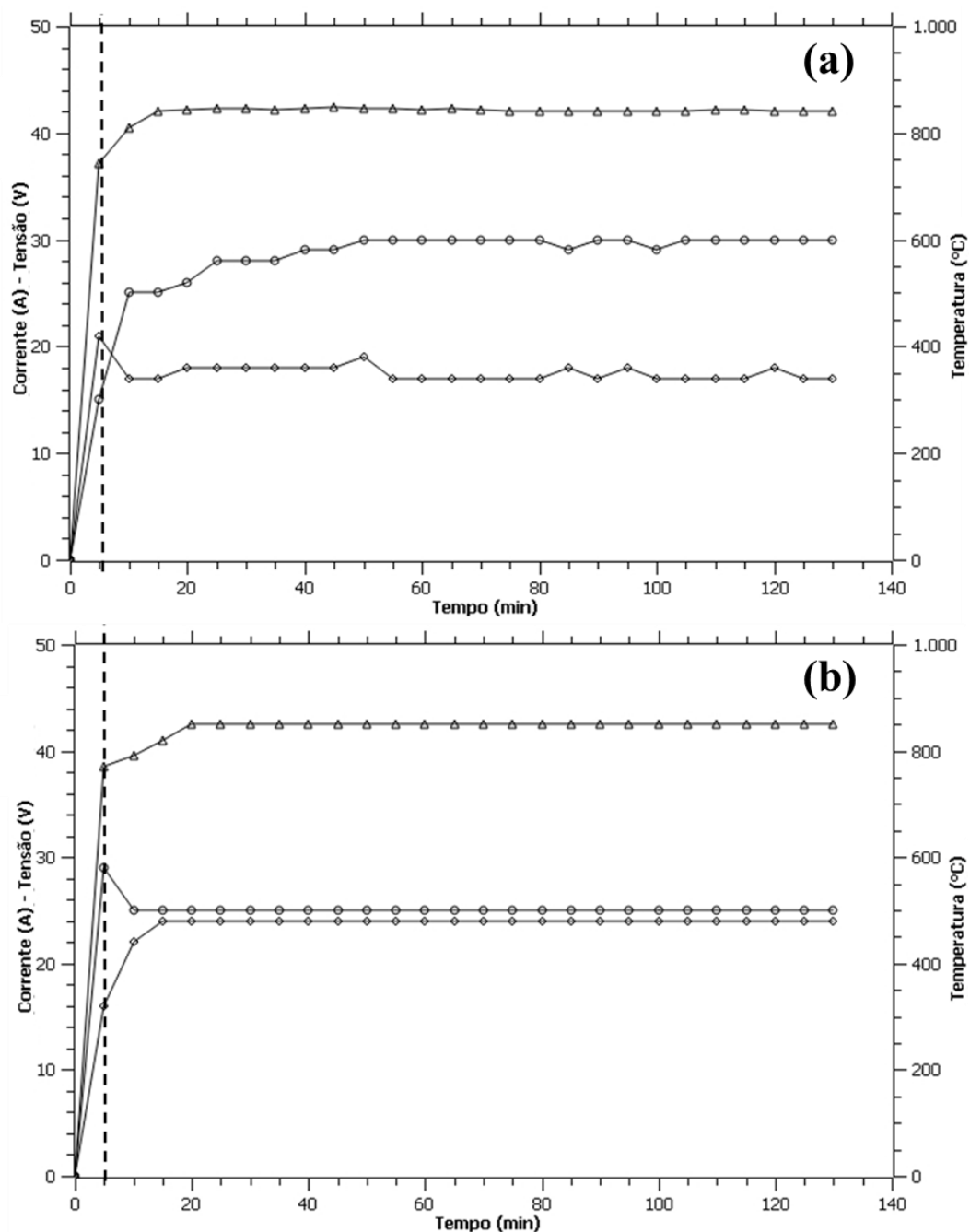
Fonte: produção do autor.

Pode-se observar que para filmes depositados em condições de obtenção de filmes microcristalinos a 750 °C o tempo de deposição de 5 minutos foi suficiente para obter uma densidade elevada de nucleação, desempenho similar atingido para as mesmas condições a 830 °C, e após 20 minutos os filmes estavam praticamente contínuos para as duas condições. Na temperatura de substrato de 900 °C não foi possível observar nenhum sítio de nucleação inicial, razão pela qual só estão reportadas as imagens de magnificação de 10 mil vezes e 40 mil vezes da amostra de 20 minutos.

A relação entre a taxa de crescimento e a densidade de nucleação varia com a temperatura de forma que temperaturas mais baixas induzem maior densidade de nucleação mas quando comparada a temperaturas mais altas este fator é compensado pela taxa de crescimento superior [49], nos experimentos realizados neste trabalho condições de obtenção de diamante de morfologia nanocristalina, tendem a gerar maiores densidades de nucleação, mas sua menor taxa de crescimento contribui para que o filme não esteja contínuo ao longo de 20 minutos de deposição, razão pela qual constam somente as imagens de magnificação de 20 mil vezes e 99 mil vezes da amostra de 20 minutos.

Para a deposição de filmes microcristalinos de diamante CVD parâmetros importantes para a obtenção do filme foram monitorados e registrados durante todo o crescimento. A carbonetação do filamento que ocorre nos momentos iniciais de deposição compete por espécies ativas de Carbono, podendo ser prejudicial ao período de nucleação do filme. Para certificação de que a carbonetação do filamento ocorresse mais rapidamente possível, a inserção do metano no processo só foi realizada a partir do momento em que foram atingidos valores altos de corrente aplicada aos filamentos. A Figura 4.9 exibe um registro gráfico típico para um crescimento de diamante CVD microcristalino de 120 minutos com duas diferentes configurações de equipamento: 8 filamentos de 85 μm de diâmetro e 6 filamentos de 125 μm de diâmetro em ambos os casos, equidistantes a 2,8 mm.

Figura 4.9 - Gráficos dos parâmetros: Corrente (círculos), Tensão (losangos) e Temperatura (triângulos). A linha pontilhada vertical indica o momento em que o metano é inserido no sistema. Em (a) os dados obtidos para filamentos de 85 μm e em (b) para 125 μm .



Fonte: produção do autor.

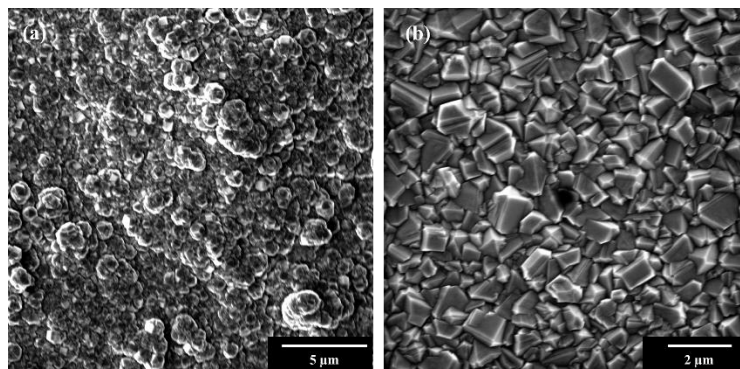
Pode-se observar que a carbonetação dos filamentos para a quantidade de 2 sccm de metano em 98 sccm de hidrogênio atinge seu máximo em 60 minutos para o sistema com filamentos de 85 μm e em 20 minutos para a configuração de 125 μm .

Na verdade o processo de formação de fases carbetos e a difusão de Carbono nos filamentos durante a deposição de filmes por HFCVD é contínuo e ocorre durante várias horas até que todo o filamento forme a fase WC, ainda ocorrendo posterior difusão de Carbono a uma taxa menor [74]. Uma vez que a resistência do filamento aumenta gradativamente com este efeito, é importante que ainda haja condução suficiente para que a corrente nos filamentos seja ideal para manter a temperatura estável.

4.5. FEG-MEV e AFM dos filmes de diamante

A Figura 4.10 contém a imagem de FEG-MEV para a deposição de filmes de diamante CVD microcristalinos durante uma hora e duas horas.

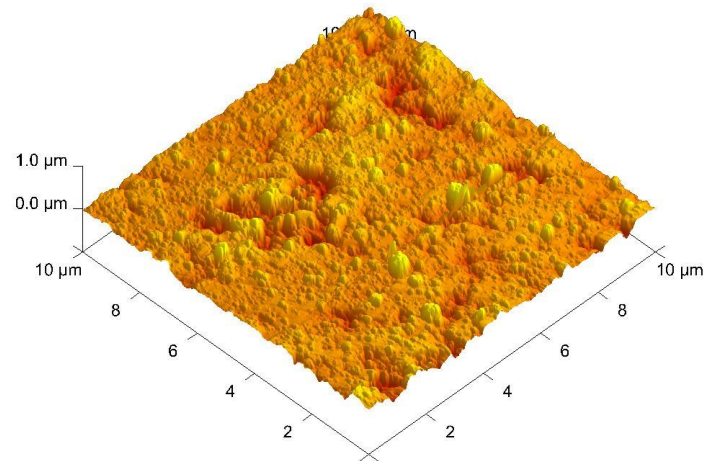
Figura 4.10 - Imagens obtidas por FEG-MEV para filmes MCD depositados por (a) 1 hora e (b) 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

Filmes compostos por grãos facetados de tamanho variando entre 0,5 e 2 μm foram obtidos, sua rugosidade foi avaliada por AFM e pode ser observada na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Imagem obtida por AFM realizada sobre um filme MCD crescido durante 1 hora sobre substratos de grau ISO-K20.

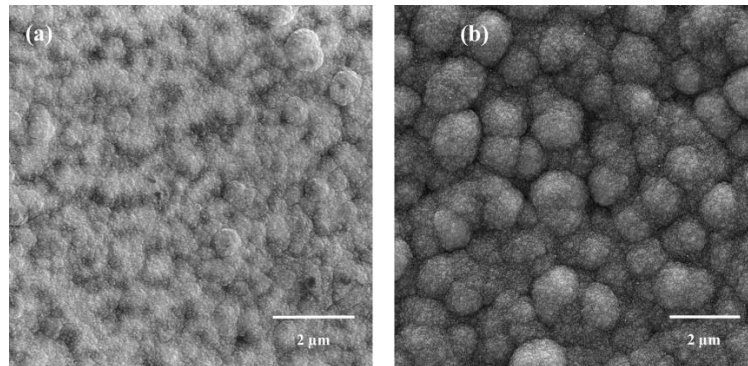


Fonte: produção do autor.

A rugosidade média (R_a) do filme de 1 hora foi de 42,9 nm, embora o tamanho de grão do substrato ter variado significativamente influenciando a rugosidade após o tratamento químico, nas ferramentas de grau ISO de K01 a K20 o tamanho de grão é reduzido conforme aumenta a concentração de Cobalto.

A morfologia dos filmes de diamante CVD nanocristalinos depositados durante 2 horas e 4 horas analisada por FEG-MEV está representada na Figura 4.12.

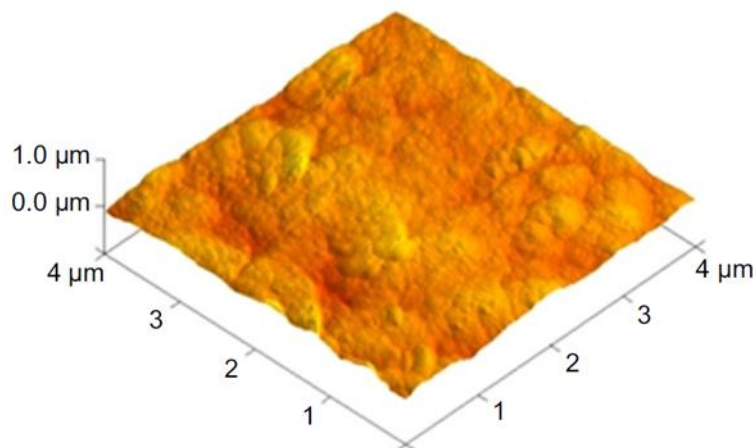
Figura 4.12 - Imagens obtidas por FEG-MEV para filmes NCD depositados por (a) 2 horas e (b) 4 horas sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

Os cristais de diamante obtidos neste método são da ordem de 20 a 50 nm presentes em aglomerados de até 2 μm . A rugosidade destes filmes foi obtida através de AFM e está exposta na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Imagem obtida por AFM da superfície de um filme NCD depositado durante 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.

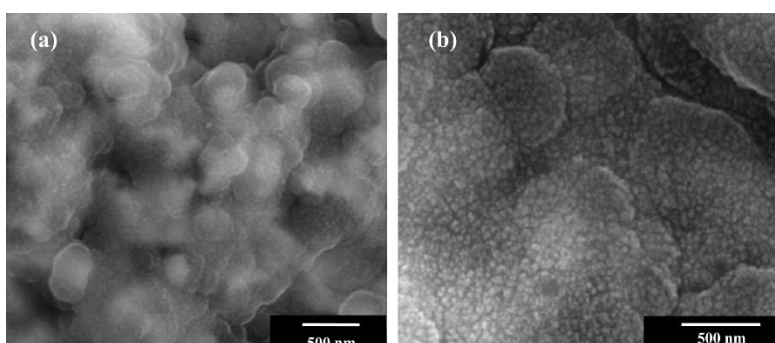


Fonte: produção do autor.

Este tipo de filme, além de conter cristais de diamante menores possui significativa quantidade de fases não diamante que contribuem para valores menores de rugosidade.

Os filmes com morfologia ultra-nanocristalina recebem esta denominação devido a possuírem morfologia com grãos de diamante da ordem de 4 a 20 nm, a Figura 4.14 exibe a análise de FEG-MEV de filmes depositados por 2 e 4 horas.

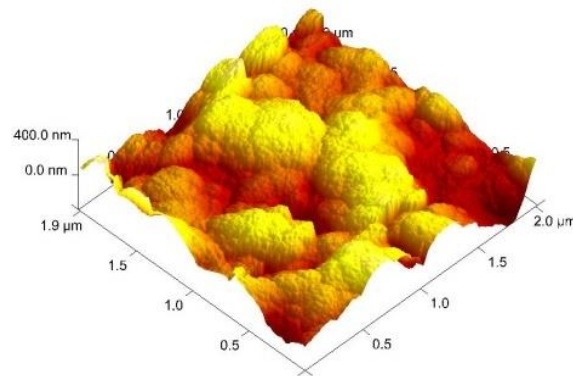
Figura 4.14 - Imagem obtida por FEG-MEV de filmes UNCD depositados por (a) 2 horas e (b) 4 horas sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

A análise de AFM do filme obtido por 2 horas de deposição está representada na Figura 4.15.

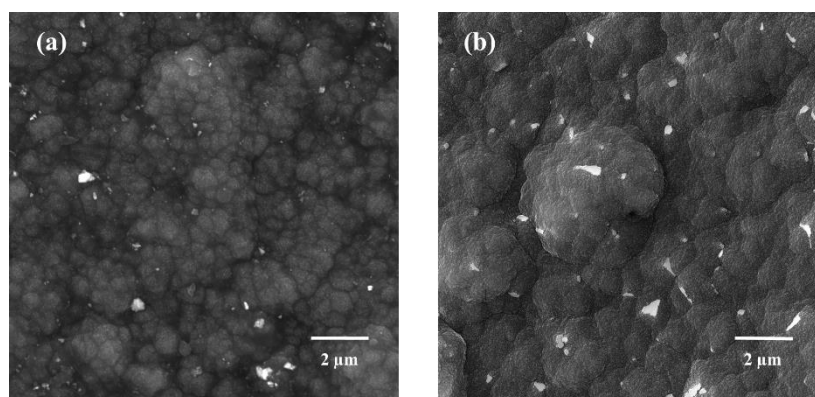
Figura 4.15 - Imagem obtida por AFM da superfície de um filme UNCD depositado durante 2 horas sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

Formando uma camada fina que acompanha o relevo da superfície do substrato após o tratamento químico como observado na imagem obtida por AFM, a rugosidade média (R_a) medida para a amostra foi de 68,6 nm devido a baixa rugosidade do filme. As análises de FEG-MEV para identificar a morfologia de superfície obtida nas deposições em multicamadas são apresentadas na Figura 4.16.

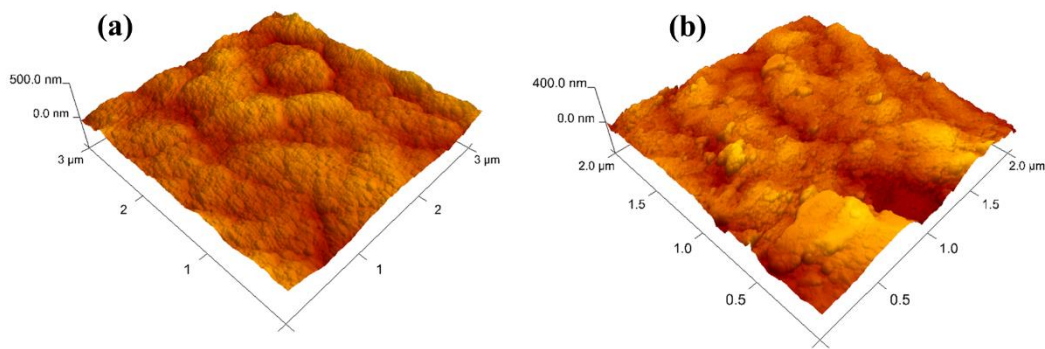
Figura 4.16 - Imagem obtida por FEG-MEV da superfície de filmes multicamada (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

É possível observar que para a amostra multicamada composta de NCD e MCD a camada final não cobriu completamente algumas faces de cristais de diamante MCD da deposição devido a dois fatores, a taxa de crescimento inferior e o provável crescimento orientado preferencial dos planos constituintes destas faces. Na Figura 4.17 está a imagem obtida através de AFM.

Figura 4.17 - Imagens obtidas por AFM para a superfície dos filmes multicamada (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD sobre substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

A rugosidade medida através das análises em AFM foi de 29,2 nm para a amostra multicamada de UNCD e MCD, e para a amostra NCD e MCD foi obtido um resultado de 32,9 nm. Apesar de pequena, a diferença se deve ao menor tamanho de cristais de diamante e maior quantidade de fases não diamante no camada final de deposição UNCD.

Os resultados aqui obtidos em relação à morfologia dos filmes variaram de acordo com o esperado para as condições de crescimento testadas, devido à ampla área analisada em AFM, a rugosidade medida foi largamente afetada pela textura de superfície em que foram depositados, que inicialmente apresentava uma rugosidade média (R_a) em torno de 1 μm . Os resultados geralmente reportados para filmes MCD variam em

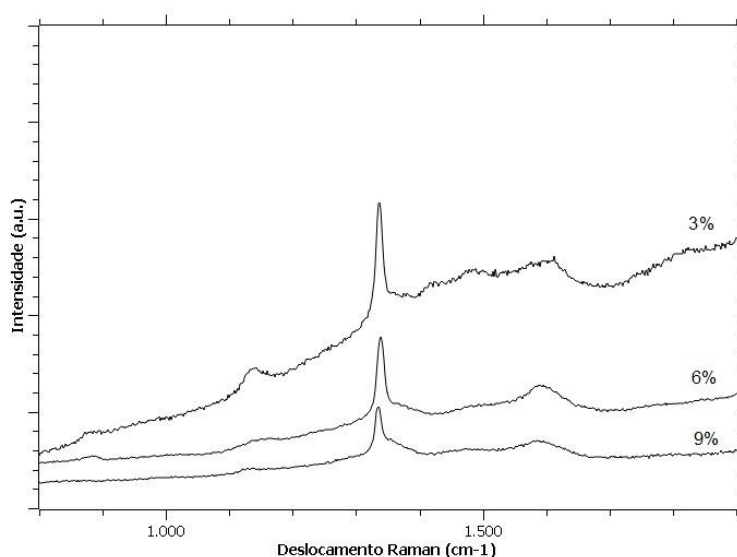
torno de 400 nm a 1 μm , as medidas encontradas na literatura para filmes NCD apresentam rugosidades que variam desde 50 a 100 nm e para filmes UNCD valores usuais estão em torno de 20 a 50 nm [87], embora hajam também resultados amplamente discrepantes destes valores como uma Ra de 6 nm para filmes UNCD ou em torno de 5 a 30 nm para filmes NCD [88; 89]. É importante ressaltar que fatores como a área superficial analisada e tempo de deposição dos filmes influencia tais medidas, neste trabalho, excetuando-se os filmes depositados em multicamadas, embora não tenham constituído grandes espessuras, a análise de AFM foi realizada principalmente para a compreensão da cobertura proporcionada por diferentes estruturas de filmes de diamante CVD, sendo assim analisadas áreas de no mínimo 4 μm^2 e filmes depositados por 1 ou 2 horas.

4.6 Análises de espectroscopia de espalhamento Raman

As análises referentes aos espectros de espalhamento por efeito Raman obtidos sob excitação no comprimento de onda de 514 nm estão representadas nesta seção. As análises de tensão residual, pureza e quantidade de fases gráficas foram obtidas através das equações 3.1, 3.2 e 3.3.

Os espectros obtidos para filmes depositados durante 1 hora sobre amostras de grau ISO-K01, K10 e K20 de respectivamente 4, 6 e 9% de concentração de Cobalto inicial estão representados na Figura 4.18. A Tabela 4.4 exibe os valores de tensão, qualidade e conteúdo de fases não diamante nos filmes.

Figura 4.18 - Espectros de espalhamento Raman para amostras de grau ISO- K01, K10 e K20.



Fonte: produção do autor.

Tabela 4.4 – Análise da qualidade dos filmes através dos espectros Raman obtidos.

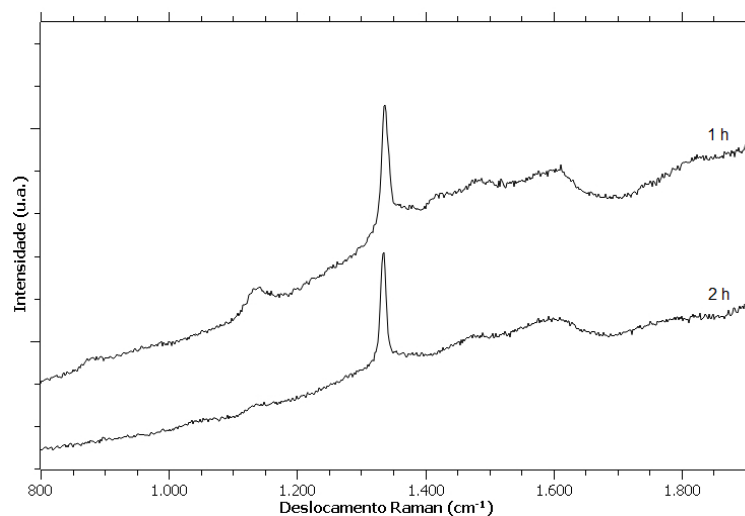
[Co] %	Deslocamento Raman (cm ⁻¹)	Tensão (Gpa)	Fator de Qualidade (%)	Quantidade de fases não diamante (%)
4	1333,23	-0,697	99,86	0,037
6	1333,38	-0,782	99,87	0,039
9	1333,76	-0,997	99,66	0,045

Fonte: produção do autor.

Comparando os valores obtidos para tensão, qualidade e quantidade de fases gráficas nos filmes pode-se concluir que o filme de menor pureza foi obtido sobre o substrato de maior concentração de Cobalto.

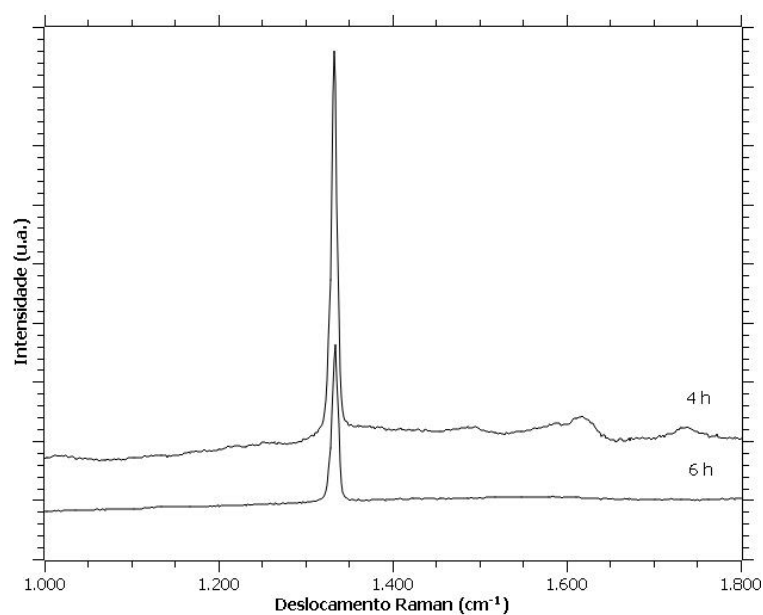
Os espectros nas Figuras 4.19 e 4.20 são referentes a crescimentos MCD por uma a seis horas de duração sobre substratos de WC-Co com 4% de concentração de Cobalto inicial. A Tabela 4.5 exhibe os valores de tensão, qualidade e conteúdo de fases não diamante nos filmes.

Figura 4.19 - Espectros Raman obtidos para filmes depositados durante 1 hora e 2 horas em substratos de grau ISO-K01.



Fonte: produção do autor.

Figura 4.20 - Espectros Raman obtidos para filmes depositados durante 4 horas e 6 horas em substratos de grau ISO-K01.



Fonte: produção do autor.

Tabela 4.5 - Análise da qualidade dos filmes através dos espectros Raman obtidos em função do tempo de deposição.

Tempo (h)	Deslocamento Raman (cm^{-1})	Tensão (Gpa)	Fator de Qualidade (%)	Quantidade de fases não diamante (%)
1	1333,23	-0,697	99,86	0,037
2	1333,06	-0,602	99,89	0,036
4	1333,06	-0,602	99,97	0,032
6	1334,65	-1,502	99,99	--

Fonte: produção do autor.

O valor de tensão total medida para os filmes depositados inicialmente sofre maior influência de impurezas que são incorporadas ao filme nos estágios iniciais do crescimento por ainda haver contato entre o diamante sendo formado na superfície e o Cobalto presente em pequenas quantidades em regiões mais profundas da superfície do substrato. O diferencial de coeficiente de expansão térmica entre substrato e diamante, começa a ter maior importância após o filme depositado atingir maiores espessuras.

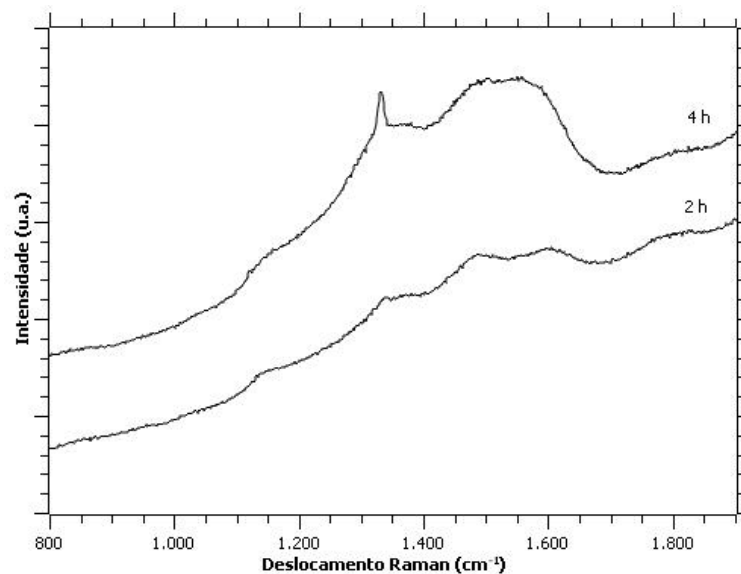
Ao analisar a quantidade de impurezas observa-se que conforme aumenta a fase diamante depositada após o filme estar contínuo na superfície, o Cobalto não tem mais influência negativa sobre o crescimento, o que é corroborado pelo aumento do fator de qualidade.

Um estudo cuidadoso das bandas de fases não diamante formadas durante a deposição por períodos mais curtos de filmes monocamada MCD em substratos com diferentes concentrações de Cobalto inicial, revelou que nos estágios iniciais da deposição a quantidade de ligante tem influência negativa, promovendo a formação de maiores quantidades de fases sp^2 em detrimento a formação das ligações sp^3 típicas do diamante, o que pode ser observado pelo aumento das intensidades das bandas em torno de 1340 cm^{-1} e em torno de 1590 cm^{-1} , com a

diminuição da intensidade e o alargamento do pico característico do diamante centrado em torno de 1332 cm^{-1} .

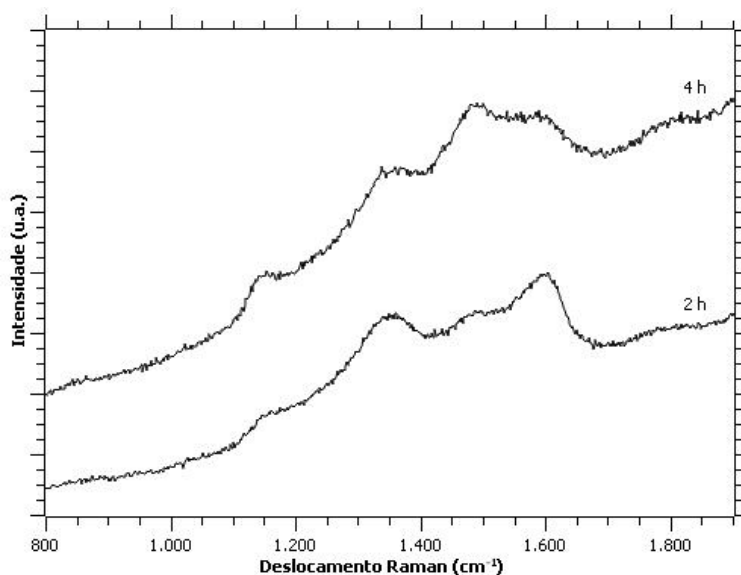
Os espectros representados na Figura 4.21 e na Figura 4.22 são referentes a deposição de filmes de morfologia nanocristalina e ultra-nanocristalina durante 2 e 4 horas.

Figura 4.21 - Espectros Raman obtidos para amostras NCD depositadas durante 2 horas e 4 horas em substratos de grau ISO-K01.



Fonte: produção do autor.

Figura 4.22 - Espectros Raman obtidos para filmes UNCD depositados durante 2 horas e 4 horas em substratos de grau ISO-K01.



Fonte: produção do autor

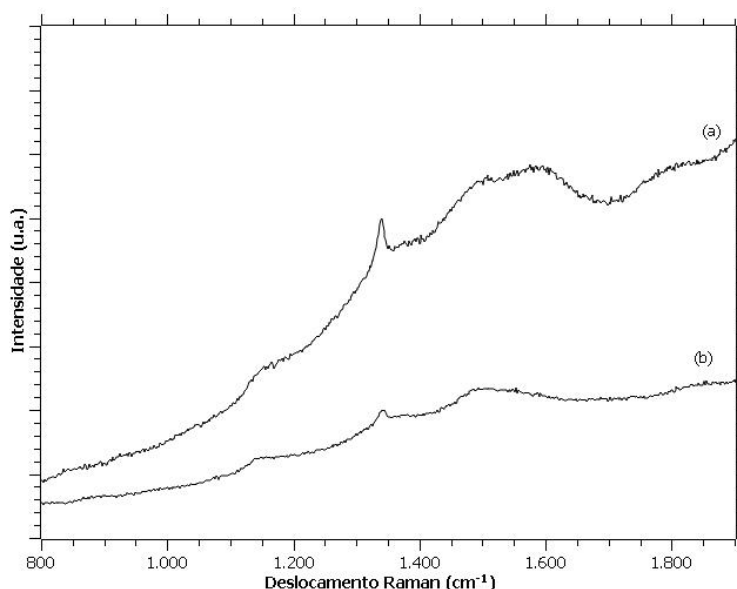
Em ambos os casos, tanto para filmes de morfologia nano ou ultranancristalina, a medida em que se aumenta a espessura dos filmes a principal mudança observada é a diminuição da intensidade das bandas centradas em torno de 1370 cm⁻¹ e 1590 cm⁻¹ referentes às fases de grafite. Do mesmo modo em que as bandas atribuídas ao trans-poliacetileno centradas em torno de 1140 cm⁻¹ e 1480 cm⁻¹ aumentam em intensidade, indicando a presença de particulados de diamante de tamanho reduzido. Nas condições de crescimento utilizadas neste trabalho é possível inclusive observar o pico característico do diamante centrado em 1336 cm⁻¹ no filme NCD depositado durante 4 horas.

De fato, a ausência, na maioria dos casos, do pico característico do diamante e a grande quantidade de fases amorfas de Carbono em hibridização sp³ presentes nos filmes juntamente com cadeias moleculares de Carbono como o trans-poliacetileno presente nos contornos de grão e das fases de Carbono em hibridização sp² como grafite, torna a análise da qualidade dos filmes um fator pouco relevante

para o estudo da sua correlação com a aderência, quando também leva-se em consideração que um filme puramente NCD depositado durante 4 horas apresenta um deslocamento no pico característico do diamante em 1336 cm^{-1} , este estresse é atribuído com muito mais importância às fases não diamante presentes no filme, do que ao estresse provocado pela acomodação térmica entre filme e substrato.

Os espectros representados na Figura 4.23 são referentes a deposição de filmes em multicamadas de NCD e MCD e de UNCD e MCD.

Figura 4.23 - Espectros Raman obtidos para filmes multicamadas, (a) UNCD-MCD e (b) NCD-MCD em substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

Nos espectros de ambos os filmes, foi detectado o pico do diamante centrado em um deslocamento Raman de 1340 cm^{-1} . Também pode-se observar uma banda larga e intensa centrada em 1549 cm^{-1} no espectro (a) e em 1578 cm^{-1} no espectro (b). Esta banda pode ser atribuída a presença de Carbono amorfo com grande quantidade de ligações sp^3 . No espectro (a) as duas bandas relacionadas a presença de diamante nanocristalino estão presentes em 1152 cm^{-1} e 1486 cm^{-1} , aparecendo também no espectro (b) em 1152 cm^{-1} e 1483 cm^{-1} . A banda de grafite D aparece centrada em 1373 cm^{-1} para o espectro (a) e em 1372 cm^{-1} no

espectro (b). A banda de grafite G, aparece centrada em 1591 cm^{-1} no espectro (a) e em 1596 cm^{-1} no espectro (b). Ao se comparar os espectros das duas amostras pode-se observar uma maior intensidade nas bandas D e G da amostra (a), que podem ser atribuídas a maior concentração de metano usada na deposição das camadas UNCD com elevadas concentrações de impurezas sp^2 que compõem o filme. Os valores de estresse são fortemente influenciados pela espessura do filme, e ambos os filmes apresentaram o mesmo deslocamento para o pico natural do diamante, um fato interessante uma vez que o filme que gerou o espectro (a) possui uma espessura em torno de $4,5\text{ }\mu\text{m}$ e para o espectro (b) o filme possui uma espessura em torno de $3,17\text{ }\mu\text{m}$.

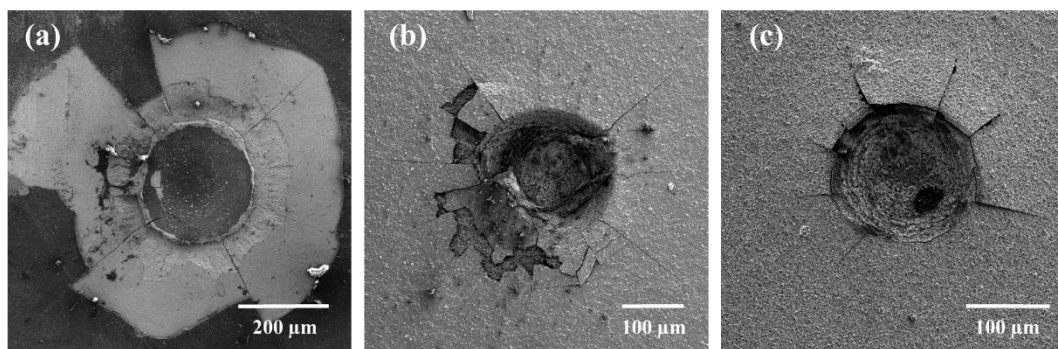
Em geral filmes MCD apresentam estresses residuais altos uma vez que cristais de diamante crescem em um formato alongado na direção de crescimento, formando grãos em estruturas colunares. Filmes NCD e UNCD apresentam estresses residuais mais baixos uma vez que não formam grãos em estrutura colunar por não possuírem direções preferenciais de crescimento. Como consequência, o uso de multicamadas de diamante aliviou o estresse residual nos filmes. O fato de as duas amostras apresentarem o mesmo deslocamento Raman indica que pode-se aumentar a espessura do filme sem o aumento do estresse residual.

Mais precisamente ao se comparar os filmes multicamada, pode-se observar um aumento na intensidade de bandas referentes às fases não diamante no filme UNCD-MCD devido ao fato de ter sido depositado com maior proporção de metano na mistura de gases, além disso há o aparecimento de uma banda centrada por volta de 1550 cm^{-1} , referente à presença de ligações sp^3 , entretanto em estrutura amorfa [80].

4.7. Indentação Rockwell C

A análise das indentações Rockwell A sob uma carga de 62,5 kgf foi obtida através de FEG-MEV para a avaliação da aderência para todos os ensaios realizados. A Figura 4.24 exibe o desempenho de substratos de diferentes concentrações de Cobalto para o teste de indentação.

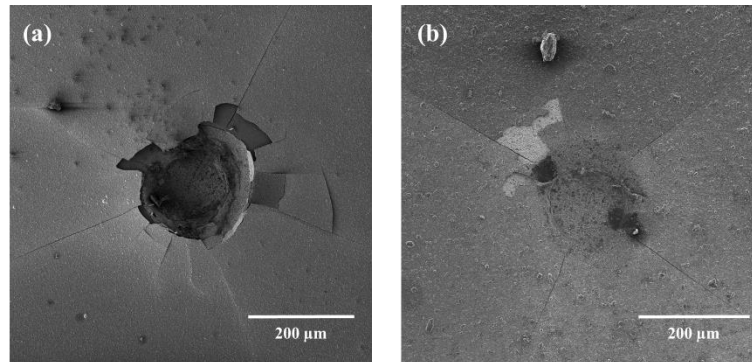
Figura 4.24 - Imagens obtidas por FEG-MEV da indentação de filmes MCD depositados por duas horas sobre substratos: (a) K20, (b) K10 e (c) K01.



Fonte: produção do autor.

Pode-se observar que devido ao maior coeficiente de expansão térmica e maior concentração de Cobalto inicial, a amostra de 9% de ligante falhou completamente com severa delaminação do revestimento. O deslocamento Raman para o pico do diamante neste filme foi de 1340 cm^{-1} inferindo um estresse de $-4,56\text{ GPa}$. O tratamento químico, como exposto anteriormente desempenha um papel fundamental na aderência de diamante CVD ao substrato de WC-Co. Na Figura 4.25 podem ser observadas as indentações em dois substratos diferentes cujo motivo da falha no teste foi o tratamento inadequado.

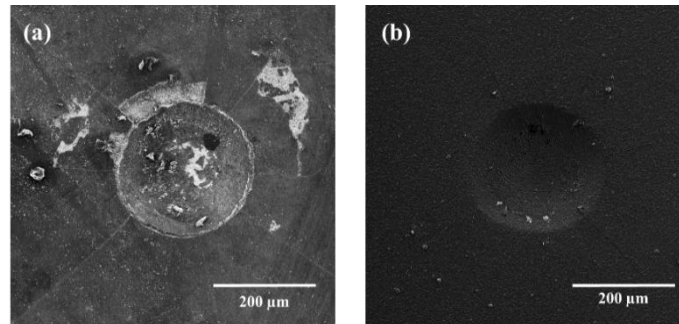
Figura 4.25 - Imagens obtidas por FEG-MEV de indentações sobre filmes MCD depositados sobre substratos K01 com (a) 2 minutos de corrosão e (b) 10 minutos de corrosão.



Fonte: produção do autor.

Ambos os filmes foram depositados sob as mesmas condições de crescimento MCD durante duas horas. O principal motivo da falha na indentação da Figura 4.25 (a) foi o tempo curto do estágio de corrosão em Murakami, mesmo o tempo de corrosão de Cobalto em água régia ter sido prolongado para que não fosse possível detectar Cobalto na superfície através de EDS, a profundidade em que a matriz de ligante foi exposta foi muito pequena, possibilitando sua migração nos primeiros momentos de deposição. No caso da Figura 4.25 (b) o excesso de tempo no tratamento de Murakami expôs uma profundidade excessiva de substrato que foi depletada posteriormente de ligante por água régia, causando a criação de uma camada frágil muito espessa, prejudicando a resistência mecânica do substrato, embora o filme estivesse bem aderido à superfície. O ensaio de indentação para os filmes constituídos por camadas nanocristalinas depositados durante 2 e 4 horas estão na Figura 4.26.

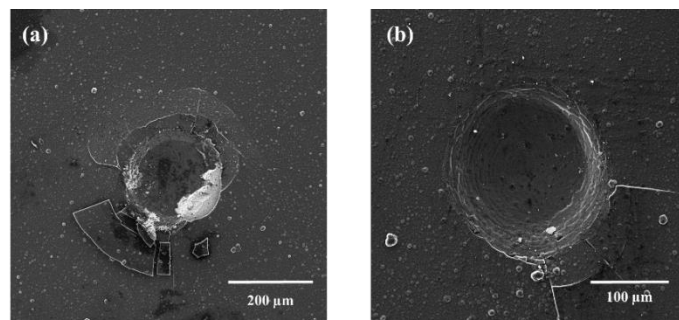
Figura 4.26 - Imagens obtidas por FEG-MEV para indentações em filmes NCD depositados durante (a) 2 horas e (b) 4 horas em substratos de grau ISO-K01.



Fonte: produção do autor.

Pode-se observar que o desempenho foi satisfatório, mesmo com o aparecimento de trincas radiais que indica a falha do substrato quando submetido à carga do teste, não há zonas de deslocamento severo dos filmes, para o filme depositado durante menor tempo entretanto, ocorreu alguma delaminação dentro da zona de contato com a ponta do indentador, o que pode ser explicado pela espessura menor, uma vez que as taxas de crescimento para filmes NCD e UNCD são da ordem de 200 a 300 nm por hora. O desempenho das camadas de diamante UNCD foi similar ao das camadas de filmes NCD. As imagens de FEG-MEV das indentações em filmes multicamadas estão contidas na Figura 4.27.

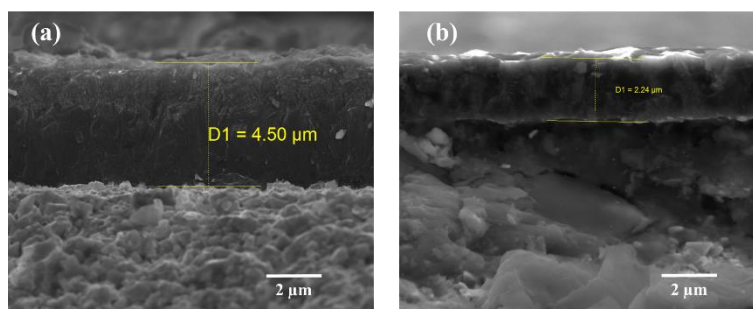
Figura 4.27 - Imagens obtidas por FEG-MEV das indentações de filmes multicamadas, (a) NCD-MCD e (b) UNCD-MCD em substratos de grau ISO-K20.



Fonte: produção do autor.

O desempenho quando comparadas as monocamadas também obtidas em substratos de grau ISO-K20 foi superior, devido ao fato de que a propagação de trincas no sentido da espessura do filme é menos intensa pela mudança de morfologia das camadas [36]. Além disso o filme de multicamadas UNCD e MCD possui um pico característico de diamante em um deslocamento Raman de 1340 cm^{-1} , levando em consideração que foi depositado em um substrato de 9% de Cobalto chegando a espessura de $4\text{ }\mu\text{m}$, foi o mesmo estresse obtido para um filme puramente MCD depositado sobre duas horas no mesmo substrato com uma espessura de $2\text{ }\mu\text{m}$, o que indica realmente que as camadas múltiplas podem oferecer o alívio do estresse durante o crescimento. As espessuras destes filmes medidas em FEG-MEV estão apresentadas na Figura 4.28.

Figura 4.28 - Imagens de FEG-MEV da seção transversal de (a) multicamada UNCD-MCD e (b) MCD por duas horas em substratos de grau ISO-K20.

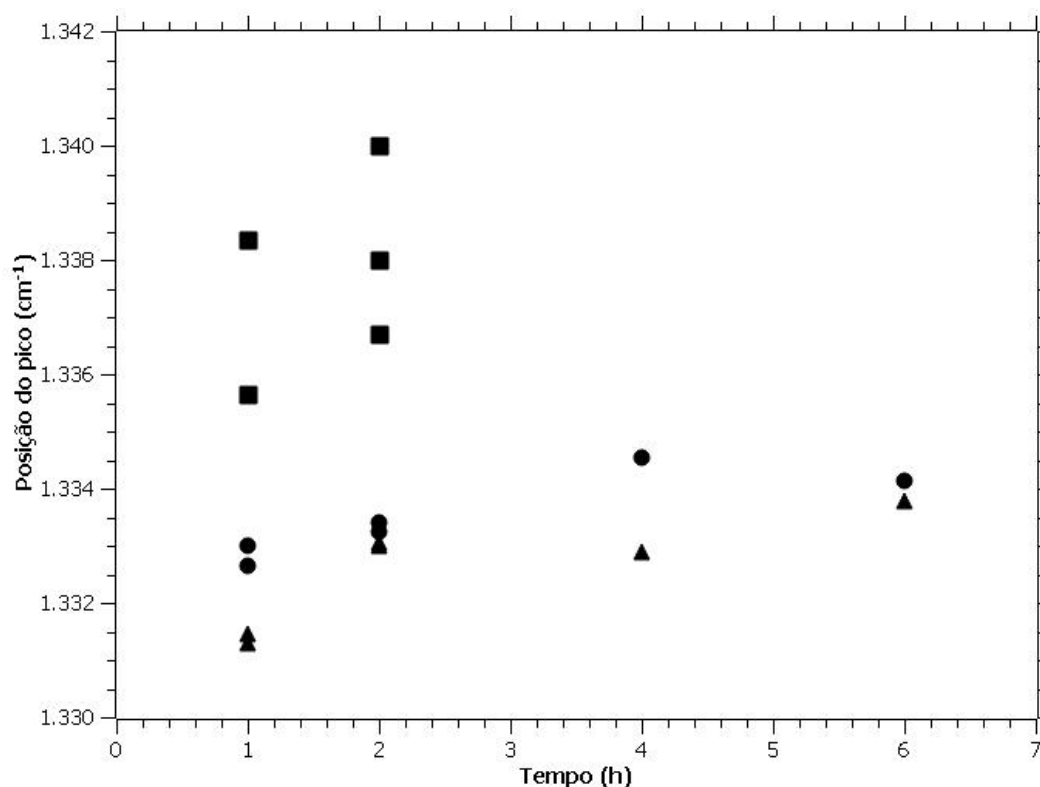


Fonte: produção do autor.

Resultados de deposições multicamadas similares foram obtidos para a deposição deste tipo de revestimento de diamante em substratos de menores concentrações de Cobalto inicial, entretanto o resultado reportado anteriormente nas Figuras 4.27 e 4.28 são os de fato mais relevantes, uma vez que filmes acima de $3\text{ }\mu\text{m}$, como na tentativa de deposição MCD de 4 horas de duração, sobre substratos de grau ISO-K20 foram mal sucedidos devido à delaminação espontânea dos recobrimentos durante o resfriamento do sistema.

Os deslocamentos Raman do pico do diamante para todos os filmes MCD obtidos neste trabalho estão sumarizadas em um gráfico exibido na Figura 4.29.

Figura 4.29 - Posição do pico do diamante para filmes MCD em função do tempo de deposição. Triângulos representam amostras de grau ISO-K01, Círculos amostras de grau ISO-K10 e Quadrados amostras de grau ISO-K20



Para os substratos de grau ISO-K20, a deposição a partir de duas horas gerava estresses residuais suficientes para que houvesse a delaminação espontânea dos filmes devido tanto a contribuição elevada por diferença de coeficientes de expansão térmica, quanto a maior probabilidade de Cobalto presente em maiores quantidades em regiões sub-superficiais migrar difundindo-se pelos grãos de WC durante os estágios iniciais de nucleação e coalescência do filme.

Para os substratos de grau ISO-K01 e K10 a maior contribuição para a tensão residual dos filmes é por acomodação térmica, em momentos iniciais de crescimento ocorreu pouca influência negativa do Cobalto presente na amostra, o que levou a melhores condições de crescimento e

aderência para ambos. Deposições conduzidas por um período de até 6 horas foram possíveis nestes substratos, com um deslocamento Raman que não excedeu 1334 cm^{-1} , o que sugere que espessuras ainda maiores com boa aderência possam ser obtidas.

Em um comparativo com o histórico que o grupo DIMARE possui na deposição de filmes de diamante CVD sobre os substratos de WC-Co, pode-se observar a contribuição deste trabalho, uma vez que não haviam sido alcançados filmes com boa aderência, que tivessem baixo teor de impurezas e baixa tensão residual. Nos trabalhos anteriores foi demonstrada boa aderência através de um pré tratamento inicial melhorado [40], utilizando-se como primeira etapa a formação de uma camada boreada reativa para o bloqueio do Cobalto seguida por um tratamento químico breve para remoção do ligante residual na superfície, o que levou a boa aderência de filmes depositados por 5 horas, entretanto a espectroscopia Raman revelou um pico centrado em 1339 cm^{-1} denotando um alto estresse residual e ainda apresentando fases não diamante no espectro. Neste trabalho, um filme aderente foi depositado por 6 horas apresentando um deslocamento do pico característico a 1334 cm^{-1} e não foi possível a detecção de fases não diamante.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram avaliados fatores críticos para a deposição de diamante CVD sobre substratos de WC-Co com desempenho satisfatório e controle de tensões residuais geradas durante o processo de deposição do filme, o processo e parâmetros ótimos de nucleação nos estágios iniciais de crescimento, a otimização de um tratamento de remoção de ligante a fim de manter as propriedades do material do substrato ainda possibilitando boa aderência do filme e a estratégia de deposição em camadas múltiplas de diamante MCD, NCD e UNCD para o alívio do estresse residual gerado na deposição.

Como demonstrado, a escolha do substrato é o fator de maior importância para o sucesso da deposição de diamante CVD, substratos de menor concentração de Cobalto inicial possuem menor coeficiente de expansão térmica, o que evita a geração de estresses extrínsecos excessivos durante o período de resfriamento do filme e substrato.

O tempo de tratamento químico é crucial para manter as propriedades mecânicas do substrato e possibilitar a melhor aderência de diamante CVD sobre a superfície. Tempos de tratamento muito curtos promovem uma migração de Cobalto excessiva durante a deposição, e exposições muito longas ao tratamento tornam a intercamada formada na superfície do substrato muito espessa, de forma que o filme de diamante permanece aderido, entretanto a camada frágil se desprende com facilidade do substrato.

Filmes de MCD são mais duros que filmes de NCD e UNCD devido a serem mais puros, entretanto o maior tamanho de grão e a direção preferencial de crescimento constituindo grãos colunares propicia um caminho preferencial para a propagação de trincas, os filmes NCD e UNCD não possuem esta direção preferencial de crescimento, portanto a combinação destes tipos de diamante CVD em camadas alternadas foi um método eficaz no alívio das tensões e melhor desempenho na

indentação Rockwell A mesmo para um substrato de maior concentração de Cobalto inicial.

É interessante ressaltar a necessidade do aprofundamento no estudo da química inicial de superfície que ocorre nos momentos de nucleação dos filmes de diamante, a análise através de XPS para a identificação de quais ligações de Carbono estão ocorrendo preferencialmente devido a possível migração do Cobalto, uma vez que seu efeito prejudicial é mitigado mas não completamente impedido pelo tratamento químico, bem como a utilização de GDOES para identificar com precisão a profundidade atingida nos ataques e relacioná-las também com a aderência.

A deposição em multicamadas pode ser estudada em maior amplitude, a fim de definir o melhor número e espessura de camadas para substratos e aplicações específicas. Bem como a adição de camadas de outros materiais obtidas tanto por CVD quanto por PVD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUBAR, M.; DUBOIS, A.; DUBAR, L. Wear analysis of tools in cold forging: PVD versus CVD TiN coatings. **Wear**, v. 259, p. 1109-1116, 2005.
2. GOMEZ, H. et al. Adhesion analysis and dry machining performance of CVD diamond coatings deposited on surface modified WC–Co turning inserts. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 212, p. 523-533, 2012.
3. DERFLINGER, V.; BRÄNDLE, H.; ZIMMERMANN, H. New hard/lubricant coating for dry machining. **Surface and Coatings Technology**, v. 113, p. 286-292, 1999.
4. BRESSAN, J. D. et al. Wear on tool steel AISI M2, D6 and 52100 coated with Al₂O₃ by the MOCVD process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 179, p. 81-86, 2006.
5. WEI, Q.-P. et al. Synthesis of micro- or nano-crystalline diamond films on WC-Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4357-4364, 2010.
6. LAI, W. C. et al. Enhancing the adhesion of diamond films on cobalt-cemented tungsten carbide substrate using tungsten particles via MPCVD system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 4433-4438, 2011.
7. GROOVER, M. P. **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes, and systems**. New York: John Wiley and Sons, 2010.
8. CREMER, R. et al. Formation of intermetallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 355-356, p. 127-133, 1999.
9. WANG, T. et al. Deposition of diamond/ β -SiC/cobalt silicide composite interlayers to improve adhesion of diamond coating on WC–Co substrates by DC-Plasma Assisted HFCVD. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, p. 3027-3034, 2011.

10. ROY, P. et al. Machinability study of pure aluminium and Al–12% Si alloys against uncoated and coated carbide inserts. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, p. 535-544, 2009.
11. ANGELO NETO, M. ; FAN, Q. H.; PEREIRA, E. Free-standing diamond films grown on cobalt substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 316-321, 2001.
12. BRAGA, N. A. et al. Optimal parameters to produce high quality diamond films on 3D Porous Titanium substrates. **Diamond and Related Materials**, v. 20, p. 31-35, 2011.
13. LEYENDECKER, A.; LEMMER, O.; ESSER, S. A new coating process integrated in an innovative coating system for production of well-adherent diamond coatings. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 16, p. 187-190, 1998.
14. MORO, J. R. et al. Crescimento de diamante CVD em substratos de silício de grande área. **REN: Revista Escola de Minas**, v. 63, p. 279-285, 2010.
15. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Synthetic diamond films: preparation, electrochemistry, characterization, and applications**. New York: Wiley, 2011.
16. HAUBNER, R.; KÖPF, A.; LUX, B. Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 555-561, 2002.
17. KIM, G.-H. Transmission electron microscope observation of diamond/WC interface. **Journal of Crystal Growth**, v. 178, p. 634-638, 1997.
18. GODBOLE, V. P. et al. Diamond films and composites on cobalt–chromium alloys. **Materials Science and Engineering: B**, v. 58, p. 251-257, 1999.
19. MANAUD, J. P. et al. A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 222-231, 2007.

20. TANG, W. et al. A comparison in performance of diamond coated cemented carbide cutting tools with and without a boride interlayer. **Surface and Coatings Technology**, v. 153, p. 298-303, 2002.
21. ULLRAM, S.; HAUBNER, R. Temperature pre-treatments of hardmetal substrates to reduce the cobalt content and improve diamond deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 994-999, 2006.
22. LU, P. et al. Coating thickness and interlayer effects on CVD-diamond film adhesion to cobalt-cemented tungsten carbides. **Surface and Coatings Technology**, v. 215, p. 272-279, 2013.
23. SARANGI, S. K.; CHATTOPADHYAY, A.; CHATTOPADHYAY, A. K. Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 26, p. 220-231, 2008.
24. SEIN, H. et al. Enhancing nucleation density and adhesion of polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 610-615, 2004.
25. HAUBNER, R.; KALSS, W. Diamond deposition on hardmetal substrates: comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 28, p. 475-483, 2010.
26. CHATTERJEE, S. et al. Analysis of surface preparation treatments for coating tungsten carbide substrates with diamond thin films. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2827-2833, 1997.
27. HU, J.; CHOU, Y. K.; THOMPSON, R. G. Nanocrystalline diamond coating tools for machining high-strength Al alloys. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 26, p. 135-144, 2008.
28. ALMEIDA, F. A. et al. Nano to micrometric HFCVD diamond adhesion strength to Si₃N₄. **Vacuum**, v. 81, p. 1443-1447, 2007.
29. BARBOSA, D. C. et al. Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane

- concentration in argon-rich gas mixture. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 768-771, 2010.
30. ALMEIDA, F. A. et al. Micro- and nano-crystalline CVD diamond coated tools in the turning of EDM graphite. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 271-276, 2008.
 31. CHEN, N.-C.; SUN, F.-H. Cutting performance of multilayer diamond coated silicon nitride inserts in machining aluminum–silicon alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 23, p. 1985-1992, 2013.
 32. CAMPOS, R. et al. CVD of Alternated MCD and NCD Films on Cemented Carbide Inserts. **Journal of ASTM International**, v.8, n.3, JAI103242, 2011.
 33. SALGUEIREDO, E. et al. Self-mated tribological systems based on multilayer micro/nanocrystalline CVD diamond coatings. **Wear**, v. 303, p. 225-234, 2013.
 34. MAY, P. W.; MANKELEVICH, Y. A. From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes. **Journal of Physical Chemistry: C**, v. 112, p. 12432–12441, 2008.
 35. HOGMARK, S.; JACOBSON, S.; LARSSON, M. Design and evaluation of tribological coatings. **Wear**, v. 246, p. 20-33, 2000.
 36. SALGUEIREDO, E. et al. Mechanical performance upgrading of CVD diamond using the multilayer strategy. **Surface and Coatings Technology**, v. 236, p. 380-387, 2013.
 37. CAMPOS, R. A. B., D. M.; EDWARDS, E. R.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Deposition of CVD diamond films on WC-Co-TiC inserts for machining. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11., 2009, Rio de Janeiro, RJ. **Proceedings...** SBPMat, 2009.
 38. EDWARDS, E. R. **Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante cvd sobre carboneto de tungstênio**. 2008. 103 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

39. CAMPOS, R. A. **Estudos da deposição de filmes de diamante cvd sobre carbeto de tungstenio, com interface controlada de boreto**. 2009. 108p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Seniores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
40. CAMPOS, R. A. et al. Influence of boriding process in adhesion of CVD diamond films on tungsten carbide substrates. **Materials Research**, v. 18, p. 925-930, 2015.
41. OYAMA, S. T. **The chemistry of transition metal carbides and nitrides**. Netherlands: Springer, 2012.
42. UPADHYAYA, G. S. **Cemented tungsten carbides: production, properties and testing**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.
43. SEROV, A.; KWAK, C. Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 313-320, 2009.
44. HWU, H. H.; CHEN, J. G. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts: 4. reactions of methanol, water, and carbon monoxide over carbide-modified W(110). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 2029-2039, 2003.
45. JIANG, G.; LI, W.; ZHUANG, H. Synthesis of tungsten carbide–nickel composites by the field-activated combustion method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 354, p. 351-357, 2003.
46. FERNANDES, C. M.; SENOS, A. M. R. Cemented carbide phase diagrams: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, p. 405-418, 2011.
47. ROEBUCK, B. Extrapolating hardness-structure property maps in WC/Co hardmetals. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 24, p. 101-108, 2006.
48. FANG, Z. Z. et al. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide: a review. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 27, p. 288-299, 2009.

49. POLINI, R. Chemically vapour deposited diamond coatings on cemented tungsten carbides: substrate pretreatments, adhesion and cutting performance. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 4-13, 2006.
50. MAY, P. W. CVD diamond: a new technology for the future? **Endeavour**, v. 19, p. 101-106, 1995.
51. ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008.
52. GRACIO, J. J.; FAN, Q. H.; MADALENO, J. C. Diamond growth by chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, p. 374017, 2010.
53. LEE, S.-T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 25, p. 123-154, 1999.
54. ERLICH, E.; HAUSEL, W. D. **Diamond deposits: origin, exploration, and history of discovery**. Englewood: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2002.
55. LEWIS, R. S. et al. Interstellar diamonds in meteorites. **Nature**, v. 326, p. 160-162, 1987.
56. BRASSARD, P.; FONTAINE, G. Asteroseismology of the crystallized ZZ ceti star BPM 37093: a different view. **The Astrophysical Journal**, v. 622, p. 572, 2005.
57. GIARDINI, A. A.; TYDINGS, J. E. Diamond synthesis: observations on the mechanism of formation. **The American Mineralogist**, v. 47, p. 28, 1962.
58. ANGUS, J. C. H.; HAYMAN, C.C. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. **Science**, v. 241, p. 913-921, 1988.
59. ANGUS, J. C.; WANG, Y.; SUNKARA, M. Metastable growth of diamond and diamond-like phases. **Annual Review of Materials Science**, v. 21, p. 221-248, 1991.

60. MAY, P. W. Diamond thin films: a 21st century material. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 358, p.473-495, 2000.
61. BUTLER, J. E. W., R. L. Thin film diamond: thin film diamond growth mechanisms. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences**, v. 342, p. 209, 1993.
62. CORAT, E. J. et al. Diamond growth with CF₄ addition in hot-filament chemical vapour deposition. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 941-947, 1997.
63. HICKMOTT, T. W. Interaction of hydrogen with tungsten. **The Journal of Chemical Physics**, v. 32, p. 810-823, 1960.
64. CHAMBERS, A. et al. Hydrogen storage in graphite nanofibers. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 4253-4256, 1998.
65. ASHBY, C. I. H.; RYE, R. R. Synergistic effect of electrons on the reactivity of atomic hydrogen with graphite. **Journal of Nuclear Materials**, v. 92, p. 141-143, 1980.
66. DARIAN, T. S.; JONATHAN, T. Near-threshold electron impact dissociation of H₂ within the adiabatic nuclei approximation. **New Journal of Physics**, v. 1, p. 2, 1998.
67. GOODYEAR, C. C.; ENGEL, A. V. Dissociation and ionization of hydrogen in high frequency discharges. **Proceedings of the Physical Society**, v. 79, p. 732, 1962.
68. HARRIS, S. J.; MARTIN, L. R. Methyl versus acetylene as diamond growth species. **Journal of Materials Research**, v. 5, p. 2313-2319, 1990.
69. GOODWIN, D. G.; GAVILLET, G. G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment. **Journal of Applied Physics**, v. 68, p. 6393-6400, 1990.
70. CELII, F. G. et al. Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond. **Applied Physics Letters**, v. 52, p. 2043-2045, 1988.

71. MCMASTER, M. C. et al. Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 1000-1008, 1995.
72. BACHMANN, P. K.; LEERS, D.; LYDTIN, H. Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 1, p. 1-12, 1991.
73. HAUBNER, R.; LUX, B. Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art. **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 1277-1294, 1993.
74. OKOLI, S.; HAUBNER, R.; LUX, B. Carburization of tungsten and tantalum filaments during low-pressure diamond deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, p. 585-599, 1991.
75. SCHÄFER, L.; HÖFER, M.; KRÖGER, R. The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 1017-1024, 2006.
76. GOLDSTEIN, J. I. Principles of thin film X-ray microanalysis. In: HREN, J. J.; GOLDSTEIN, J. I.; JOY, D. C. (Eds.). **Introduction to analytical electron microscopy**. Berlin: Springer US, 1979. p.83-120.
77. MORITA, S. et al. **Noncontact atomic force microscopy**. Berlin: Springer, 2015.
78. NOWICK, A. S. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. H. P. Klug and L. E. Alexander. John Wiley and Sons, Inc., New York (1954). 716 pages. \$15.00. **AIChE Journal**, v. 2, p. 140-140, 1956.
79. KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. **Journal of Materials Research**, v. 4, p. 385-393, 2011.
80. VOJS, M. et al. Double bias HF CVD multilayer diamond films on WC–Co cutting tools. **Diamond and Related Materials**, v. 14, p. 613-616, 2005.

81. RALCHENKO, V. G. et al. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 754-758, 1995.
82. VEILLÈRE, A. et al. Influence of WC-Co substrate pretreatment on diamond film deposition by laser-assisted combustion synthesis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 1134-1139, 2011.
83. FERREIRA, N. G. et al. Residual stresses and crystalline quality of heavily boron-doped diamond films analysed by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. **Carbon**, v. 41, p. 1301-1308, 2003.
84. VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 143, p. 481-485, 2003.
85. HAUBNER, R. et al. Murakami and H₂SO₄/H₂O₂ Pretreatment of WC-Co Hard Metal Substrates to Increase the Adhesion of CVD Diamond Coatings. **Journal of Physique IV France**, v. 5, p. C5-753-C5-760, 1995.
86. POLINI, R. et al. Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 242-248, 2002.
87. KRAUSS, A. R. et al. Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 1952-1961, 2001.
88. AUCIELLO, O.; SUMANT, A. V. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 699-718, 2010.
89. BUTLER JAMES, E.; SUMANT ANIRUDHA, V. The CVD of nanodiamond materials. **Chemical Vapor Deposition**, v. 14, p. 145-160, 2008.