



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15735-TDI/1481

**ESTUDOS DA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE  
CVD SOBRE CARBETO DE TUNGSTÊNIO, COM  
INTERFACE CONTROLADA DE BORETO**

Raonei Alves Campos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat e Danilo Maciel Barquete, aprovada em 8 de abril de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/04.08.18.33>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

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

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

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

### **Membros:**

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

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

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

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

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

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

## **BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

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

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

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

## **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

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

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

## **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

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



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-15735-TDI/1481

**ESTUDOS DA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE DIAMANTE  
CVD SOBRE CARBETO DE TUNGSTÊNIO, COM  
INTERFACE CONTROLADA DE BORETO**

Raonei Alves Campos

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat e Danilo Maciel Barquete, aprovada em 8 de abril de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/04.08.18.33>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Campos, Raonei Alves.  
C157e Estudos da deposição de filmes de diamante CVD sobre carbetto de tungstênio, com interface controlada de boreto / Raonei Alves Campos. – São José dos Campos : INPE, 2009.  
108p. ; (INPE-15735-TDI/1481)

Dissertação (Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat e Danilo Maciel Barquete.

1. Diamante CVD. 2. Termodifusão. 3. HFCVD (Deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente). 4. Boretação. 5. Filmes finos. I. Título.

CDU 629.7.023.22

---

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, microfilmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

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

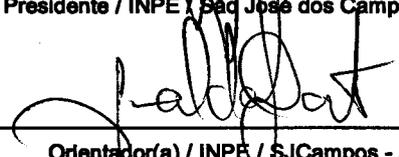
Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



---

Presidente / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Evaldo José Corat



---

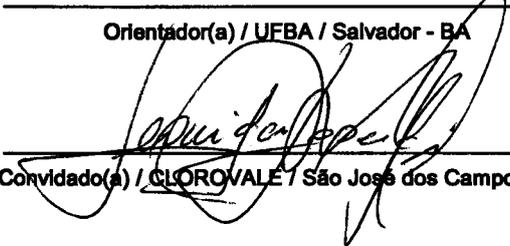
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Danilo Maciel Barquete

---

Orientador(a) / UFBA / Salvador - BA

Dr. Leônidas Lopes de Melo



---

Convidado(a) / CLOROVALE / São José dos Campos - SP

Aluno (a): Raonei Alves Campos

São José dos Campos, 02 de março de 2009



*“O homem jamais teria conseguido o possível, se por diversas vezes não tentasse o impossível”.*

(Max Huber)



*Dedico esse trabalho a toda  
minha família, minha mãe  
Yolanda, aos meus queridos  
irmãos e irmã: Regino, Verlei  
e Rubênia. A Marília e em  
especial o meu pai  
RAIMUNDO J. DOS CAMPOS  
(in memoriam).*



## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus familiares, especialmente a minha mãe que, mesmo com todas as dificuldades, sempre me incentivou a estudar. A minha tia, Gelza que sempre me deu total apoio para que eu pudesse concluir o curso de graduação em Física. Aos meus sábios irmãos e irmã que ininterruptamente me apoiaram.

A minha noiva pelo carinho e paciência, assim como os seus pais.

Estarei sempre em dívida com meus orientadores Evaldo José Corat e Danilo Maciel Barquete, muito obrigado pela confiança depositada em mim, pelo apoio, paciência e amizade.

Ao Vlamidir pelas sábias palavras.

À Neidinei e ao Baldan pelo incentivo.

A todos os amigos do grupo DIMARE, especialmente ao pessoal da minha sala, Divani, Leonardo, William, Erica, Adriana, Neila, Elilton e Glauber.

À Maria do Carmo e todos que fazem parte do LAS.

Aos amigos (as) Jorge, Rafael, Sandra, Nelize e Viviane.

A um grande amigo o qual estimo bastante – Lucas Calazans.

Ao INPE , por ter me proporcionado condições para que esse trabalho pudesse ser realizado.

À CAPES pelo apoio financeiro



## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de filmes de diamantes aderentes sobre substratos de WC-Co através da técnica CVD assistida por filamento quente, utilizando o processo de boretação para impedir a difusão do cobalto até a superfície do substrato. A técnica da boretação consiste num tratamento termoquímico, no qual átomos de boro são difundidos no substrato com a finalidade de formar uma barreira intermediária, principalmente de  $W_2CoB_2$ , que impede a difusão, ou migração, do cobalto para a superfície durante o processo de crescimento dos filmes de diamante. No entanto, a realização de um estudo minucioso mostrou que o processo de termodifusão do boro ocasionava a fragilização superficial do substrato. A partir desses estudos aperfeiçoou-se a técnica de boretação, permitindo a eliminação da região fragilizada que surgia na superfície após o tratamento térmico. Com o controle da região fragilizada, estudou-se o uso de reagentes químicos com soluções ácidas e alcalinas com o intuito de eliminar o cobalto livre na superfície e aumentar a rugosidade superficial, para um melhor ancoramento do filme. Já para o crescimento dos filmes, foi adicionado tetrafluoreto de carbono ( $CF_4$ ) na mistura gasosa, além dos gases convencionais metano e hidrogênio. Com estas medidas obteve-se evolução significativa na adesão dos filmes de diamante-CVD sobre o substrato de WC-Co. O crescimento dos filmes de diamante foi feito em reator de filamento quente com múltiplos filamentos. O substrato de WC-Co, a camada boretada e o filme de diamante, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de raios-X, difração de raios-X e espectroscopia Raman. A caracterização mecânica da interface foi feita por indentação com ponta Rockwell C e carga variável de 10 a 80 kgf.



# STUDIES OF THE DEPOSITION OF DIAMOND CVD FILMS ON TUNGSTEN CARBIDE, BORIDE WITH INTERFACE CONTROL

## ABSTRACT

The objective of this work was to obtain adherent diamond films on WC-Co substrate through the hot filament assisted CVD technique, using a boriding process to form an intermediate layer and avoid the diffusion of the cobalt to the substrate surface. The boriding process consists of a reactive thermo diffusion treatment, in which boron atoms are spread in the substrate with the purpose of forming a stable intermediate barrier, mainly of  $W_2CoB_2$ , that impedes the diffusion, or migration, of the cobalt to the surface during the diamond growth process. However, the accomplishment of a meticulous study showed that the boron thermo diffusion process caused the superficial fragilization of the substrate. From those studies the boriding technique was improved, allowing the elimination of the fragile area that appeared in the surface after the thermal treatment. After the control of the fragile area, chemical etching with acid and alkaline solutions was used to eliminate the free cobalt in the surface and to increase the surface roughness, for a best anchoring of the diamond film. Carbon tetrafluoride ( $CF_4$ ) was added in the gaseous mixture, besides the conventional methane and hydrogen gases. From these procedures it was obtained significant evolution in the adhesion of the CVD diamond films on the WC-Co substrate. The growth of the diamond films was made in hot filament reactor with multiple filaments. The WC-Co substrate, the borided layer and the diamond film, were characterized by scanning electron microscopy (SEM), dispersive ray-X spectroscopy, ray-X diffraction and Raman spectroscopy. The mechanical characterization of the interface was made by indentation with Rockwell C tip and variable load from 10 to 80 kgf.



# SUMÁRIO

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1	INTRODUÇÃO .....	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	29
2.1	Carbeto de Tungstênio .....	29
2.2	Histórico.....	29
2.3	Diagramas de Fases Para os Sistemas Binários e Ternários.....	31
2.4	Os Sistemas Binários Co-C e Co-W .....	33
2.5	O Sistema Ternário W-Co-C .....	35
2.6	Termodifusão para a Modificação Superficial de Materiais .....	35
2.7	Termodifusão Reativa.....	37
2.8	O Processo de Boretção do WC-Co.....	38
2.9	O Sistema Binário B-C .....	39
2.10	O Sistema Binário B-W .....	41
2.11	O Sistema Ternário W-Co-B <sup>[17]</sup> .....	42
2.12	Processos de Deposição de Filmes de Diamante CVD e Seus Mecanismos .....	42
2.13	Mecanismos de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor.....	46
2.14	Processo de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor Assistida Por Filamento Quente (HFCVD).....	51
2.15	Crescimento de Filmes de Diamante sobre Substrato de WC-Co ....	54
3	Materiais e Métodos para a Deposição de Filmes de Diamante CVD em Substratos de WC-Co.....	57

3.1	Técnicas de Caracterização.....	57
3.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX .....	57
3.1.2	Ensaio de Resistência mecânica – Indentador Rockell .....	58
3.1.3	Espectroscopia de Espalhamento Raman .....	59
3.1.4	Perfilometria Ótica.....	61
3.1.5	Difratometria de Raios-X.....	62
3.2	Caracterização e Preparação da Superfície do Substrato de WC-Co	62
3.2.1	Processo de Boretção .....	64
3.2.2	Ataques Químicos.....	65
3.2.3	Preparação para o crescimento de diamante.....	66
3.2.4	Crescimento do Filme de Diamante CVD .....	66
4	Resultados .....	69
4.1	Controle da Difusão do Cobalto para Superfície do Substrato de WC-Co .....	69
4.2	Uso de Reagentes Químicos .....	73
4.3	Método de controle e Eliminação da Camada Fragilizada no Processo de Boretção .....	78
4.3.1	Pré-aquecimentos dos Pós .....	79
4.4	Testes de Resistência Mecânica na Superfície Boretada.....	82
4.5	Deposição de Diamante Sobre a Superfície Boretada de WC-Co....	84
4.6	Adição de CF <sub>4</sub> na Mistura Gasosa .....	89
5	Conclusões e Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

## LISTA DE FIGURAS

1.1 – Inseto com mecanismo de quebra-cavaco .....	25
2.1 – Seção Vertical entre a estequiometria do WC e Co no diagrama de fase W-Co-C <sup>[24]</sup> .....	32
2.2 – Diagrama de fases do sistema W-C <sup>[22]</sup> .....	33
2.3 – Diagrama de fase do sistema Co-C <sup>[31]</sup> .....	34
2.4 – Diagrama de fase do sistema Co-W <sup>[33]</sup> .....	34
2.5 – Diagramas de fase do sistema W-Co-C <sup>[26]</sup> .....	35
2.6 – Mecanismo de difusão em uma solução sólida por troca de lugar com lacuna .....	37
2.7 – Mecanismo de difusão intersticial.....	37
2.8 – Diagrama de fase do sistema B-C <sup>[44]</sup> .....	40
2.9 – Diagrama binário do sistema B-W <sup>[27]</sup> .....	41
2.10 – Diagrama de fase ternário W Co-B <sup>[31]</sup> .....	42
2.11 – Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite.....	45
2.12 – Representação da barreira cinética existente entre o grafite e o diamante na CNTP <sup>[42]</sup> .....	47
2.13 – Diagrama de fases C-H-O para a deposição de diamante <sup>□</sup> .....	48
2.14 – Esquema do processo de crescimento de diamante CVD.....	50
2.15 – Possível mecanismo de crescimento de diamante CVD {110} .....	50
2.16 – Resistência do filamento versus tempo de carbetação.....	53
2.17 – Esquema do crescimento de filmes de diamantes por plasma de microondas.....	54
3.1 – Imagem MEV do indentador de diamante para o ensaio Rockwell ..	58
3.2 – Imagem MEV de uma indentação com carga de 70Kgf.....	58
3.3 – Espectros Raman a) do diamante natural e b) do diamante CVD com a banda do carbono amorfo.....	60
3.4 – Perfil da indentação com carga de 60kgf.....	61

3.5 – Esquema (visão lateral) do suporte utilizado para medidas de difração de raios-X.....	62
3.6 – Pastilhas de WC-Co .....	63
3.7 – Máquina usada no corte .....	63
3.8 – Espectro de difração de raios-X do WC-Co.....	63
3.9 – Imagem MEV da amostra WC-Co.....	63
3.10 – Modelo de Cadinho .....	64
3.11 – Forno tipo mufla.....	64
3.12a – Reator de HFCVD usado nesse trabalho.....	67
3.12b – Parte interna do reator .....	67
3.13 – Esquema da montagem experimental para o crescimento de diamante .....	68
4.1 – Imagem MEV da interface boretada .....	69
4.2 – Difratoograma de raios-X da amostra boretada .....	70
4.3 – Imagem MEV de filme de diamante CVD sobre WC-Co .....	71
4.4 – Modelo de mecanismo de nucleação e crescimento do filme <sup>[102]</sup> .....	72
4.5 – Imagem MEV do substrato de WC-Co atacado com ácido. ....	73
4.6 – EDX da amostra da amostra WC-Co, atacada com ácido após a boretação .....	74
4.7 – Imagem MEV do filme deposita sobre o WC-Co, após a boretação e o ataque ácido. ....	75
4.8 – Imagem MEV, indentação com carga de 60kgf.....	76
4.9 – Imagem MEV, indentação com carga de 70kgf.....	76
4.10 – Imagem MEV da interface da amostra. No detalhe, (a) região fragilidade após boretação e (b) formação da camada intermediaria	78
4.11 – Imagem MEV da interface, após um período de 2h30min de boretação: (a) – camada intermediaria muito fina .....	79
4.12 – Seqüência do processo de boretação com aquecimento prévio dos pós. ....	80

4.13 – Imagem MEV da interface da amostra de WC-Co após a boretação com o aquecimento prévio dos pós. No detalhe (C) camada intermediária .....	81
4.14 – Imagem MEV da interface da amostra com camada espessa .....	81
4.15 – EDX, da amostra borexada. Detalhe para os principais elementos da fase ternária $\text{CoW}_2\text{B}_2$ . .....	82
4.16 – Imagem MEV da indentação com carga de 150kgf na amostra de WC-Co .....	83
4.17 – Imagem MEV da indentação com carga de 150kgf na amostra WC-Co borexada .....	83
4.18 – Imagem MEV da indentação com carga de 50kgf.....	84
4.19 – Espectro Raman da Fig. 4.18 .....	85
4.20 – Imagem MEV da indentação com carga de 40kgf.....	85
4.21 – Espectro Raman da Fig.4.20 .....	86
4.22 – Imagem MEV da indentação com carga de 60kgf.....	86
4.23 – Espectro Raman Fig.4.22 .....	87
4.24 – Imagem MEV da indentação com carga de 80kgf.....	87
4.25 – Espectro Raman da Fig. 4.24 .....	88
4.26 – Imagem MEV da indentação com carga de 10kgf. Condições - 2% $\text{CF}_4$ ; 2% $\text{CH}_4$ e 96% $\text{H}_2$ .....	90
4.27 – Imagem MEV da indentação com carga de 30kgf. Condições – 2% $\text{CF}_4$ ; 2% $\text{CH}_4$ e 96% $\text{H}_2$ .....	90
4.28 – Imagem MEV da indentação com carga de 50kgf e perfil da indentação, sendo x e y os diâmetros e Ht a profundidade. Condições – 2% $\text{CF}_4$ ; 2% $\text{CH}_4$ e 96% $\text{H}_2$ .....	91
4.29 – Imagem MEV da indentação com carga de 60kgf e perfil da indentação, sendo x e y os diâmetros e Ht a profundidade. Condições – 2% $\text{CF}_4$ ; 2% $\text{CH}_4$ e 96% $\text{H}_2$ .....	92

4.30 – Imagem MEV da indentação com carga de 40kgf e espectro Raman. Condições – 2%CF <sub>4</sub> ; 2%CH <sub>4</sub> e 96%H.....	93
4.31 – Imagem MEV do filme. Condições - 2%CF <sub>4</sub> ; 2%CH <sub>4</sub> e 96%H.....	93
4.32 – Imagem MEV, filme de diamante aderente após ruptura da amostra – 60kgf .....	93
4.33 – Espectro Raman da amostra mostrada na Fig. 4.32 após indentação .....	94

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD:	Deposição Química a partir da Fase Vapor, do Inglês: Chemical Vapor Deposition
WC-Co	Carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDX	Análise por dispersão de raios-X, do Inglês: Energy Disperse X-ray
HPHT	Alta pressão e alta temperatura, do inglês: High Pressure - High Temperature)
HFCVD	Deposição química a partir da fase vapor em reator a filamento quente, do Inglês: Hot Filament Chemical Vapor Deposition
MPCVD	Deposição química a partir da fase vapor em reator a plasma de microondas, do Inglês: Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition
SEMA	Serviço de Manufatura e Desenho
c-BN	Nitreto de Boro Cúbico do Inglês: Cubic Boron Nitride
PCD	Diamante policristalino, do Inglês: Polycrystalline Diamond
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais



# 1 INTRODUÇÃO

Desde a sua descoberta, o diamante sempre despertou o interesse da humanidade pela sua beleza, raridade e algumas das propriedades físicas mais extremas dentre todos os materiais conhecidos, tais como maior dureza (90GPa), maior condutividade térmica a temperatura ambiente ( $2 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), baixo coeficiente de dilatação ( $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), <sup>[1]</sup> apresenta um baixo coeficiente de atrito semelhante ao teflon e, ainda, pode ser dopado para produzir semicondutores tipo p- e tipo n-. É evidente que com essas propriedades, o diamante torna-se um candidato em potencial para inúmeras aplicações tecnológicas. Descobertas arqueológicas mostram evidências do uso de diamantes em brocas, nas regiões do Sri Lanka, Índia, Tailândia, e Egito antes de 700 a.C. e no começo do século IV a.C. no Yemen <sup>[2]</sup>. Dentre as inúmeras aplicações tecnológicas, está o uso como ferramenta de corte e abrasão, graças a suas propriedades ímpares; porém alguns fatores restringiam sua utilização como material de engenharia: dificuldade de obtenção e/ou produção e custo elevado. Graças ao desenvolvimento da tecnologia do processo de síntese de diamante por alta pressão e alta temperatura (HPHT – “High Pressure High Temperature”) na década de 50, esses custos puderam ser reduzidos. Por décadas, e ainda até hoje, a produção de diamante em pó, por HPHT, supre, a baixo custo, a necessidade de ferramentas abrasivas, utilizando sempre uma matriz, metálica ou polimérica, para agregar este pó. Em 2004 os custos de produção de diamante obtido pelo processo de HPHT, eram da ordem de US\$ 0,40 a US\$ 1,50 por quilate <sup>[3]</sup>. Entretanto a ascensão nos estudos e produção de diamante sintético aconteceu exatamente, com o surgimento da tecnologia de Deposição Química a Partir da Fase Vapor (CVD- “Chemical Vapor Deposition”) em 1982, possibilitando taxas de crescimento compatíveis com sua utilização a nível industrial, de peças extensas em diamante, não apenas pó. Na penúltima década do século passado o custo da produção de diamante CVD era da ordem de 50 a 100 dólares por quilate, já no começo de nossa década, devido aos reatores de última geração, reduziu-se a um valor dez a vinte vezes menores <sup>[4]</sup>.

Os filmes de diamante obtidos por deposição a partir da fase vapor (CVD), têm revelado um elevado potencial de aplicabilidade em diversas áreas tecnológicas, já que os filmes finos produzidos através desse método conservam as características do diamante natural. Devido a suas propriedades elétricas, ópticas e mecânicas, eles podem ser usados no revestimento de componentes aeroespacial, discos rígidos <sup>[5-6]</sup> e até na área biomédica <sup>[7-8]</sup> (instrumentos cirúrgicos e implantes). Em termos de aplicabilidade industrial destaca-se o revestimento de ferramentas de corte para usinagem de ligas de alumínio silício e outros materiais não ferrosos muito abrasivos. Para usinagem dos materiais de extremo poder abrasivo as ferramentas de corte diamantada são as que apresentam as melhores condições para executar a tarefa e, para algumas necessidades, são as únicas alternativas.

Diversos tipos de substrato metálicos e não metálicos têm sido empregado na síntese de filmes finos de diamante CVD, para a obtenção de ferramentas. Para os substratos não metálicos encontram-se os cerâmicos à base de nitreto de silício <sup>[9]</sup> e de zircônia <sup>[10]</sup>. Já para os substratos metálicos destacam-se os de caráter refratário, merecendo destaque as ligas de carbeto de tungstênio sinterizado por cobalto (WC - Co). Os revestimentos das ligas de carbeto de tungstênio têm despertado grandes interesses, principalmente pelos fabricantes de ferramentas de corte para aplicação industrial; já que as propriedades intrínsecas desse substrato aliadas às excelentes propriedades do diamante têm permitido a confecção de ferramentas de corte, com ganhos significativos nas taxas de remoção de cavacos e velocidades de usinagem, chegando a níveis até 5 vezes maiores do alcançado pelas não revestidas. As ferramentas revestidas com filmes de diamante CVD, apresentam algumas vantagens, como baixo custo e múltiplas arestas de corte. Além disso, ferramentas com geometrias complexas podem ser revestidas, como aquelas que possuem quebra cavacos (Figura1.1).

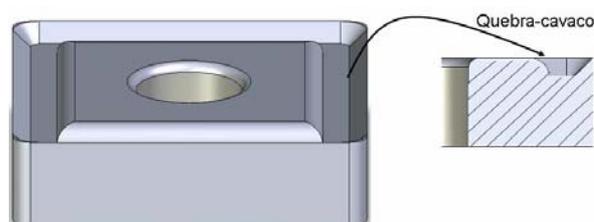


Figura 1.1 – Inseto com mecanismo de quebra-cavaco

O tema específico deste trabalho é a deposição de diamante CVD sobre substratos de WC-CO, com o objetivo de desenvolver processos que tornem este tipo de ferramentas mais confiáveis, oferecendo uma interface de melhor qualidade para a deposição do diamante e, que resolvam adequadamente os problemas de deposição de diamante CVD sobre o WC-Co. A presença do cobalto (Co) na composição das ferramentas de carbetos de tungstênio tem a finalidade de aumentar a tenacidade; porém o fato do cobalto pertencer à primeira série de transição a tabela periódica, cujos elementos (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) apresentam o subnível 3d incompleto, faz com que ele apresente interações químicas específicas com o carbono <sup>[11]</sup>, em particular durante o processo de crescimento do filme de diamante. Essas interações favorecem a formação de uma camada grafítica superficial, o que impossibilita a deposição direta do filme de diamante sobre o substrato de WC - Co sem um pré-tratamento.

Há tempos que se conhecem os efeitos negativos proveniente da presença de cobalto no substrato de WC – Co, durante o processo de crescimento do filme de diamante <sup>[12]</sup> CVD. Diversas alternativas foram apresentadas na literatura, desde a corrosão superficial do Co até a formação ou deposição de camadas intermediárias <sup>[13]</sup>. Uma técnica que tem sido bastante estudada nos anos mais recentes <sup>[91]</sup> é a formação de uma camada intermediária obtida pelo processo de boretação do WC-Co.

A partir da técnica de boretação é possível criar uma barreira intermediária entre o substrato e o filme, minimizando assim, ou até mesmo eliminando, os efeitos negativos decorrentes da difusão do cobalto para a superfície do substrato, durante o crescimento do filme. No entanto as investigações feitas no início deste trabalho revelaram que apesar da eficiência no controle a difusão do cobalto para superfície, a boretação <sup>[14]</sup> ocasionava a fragilização superficial do substrato durante o processo de termodifusão.

Com a identificação deste problema, o foco inicial do trabalho destinou-se na busca por meios que possibilitassem a eliminação desta região fragilizada; já que os filmes de diamante depositados, apesar da boa qualidade (morfologia, pureza), apresentavam uma baixa aderência. Assim sendo, adotou-se como saída, uma mudança no processo de boretação, pré-aquecendo os pós antes de submeter as amostras ao tratamento térmico. Os resultados aqui apresentados representam um avanço frente aos publicados na literatura; já que, com o aperfeiçoamento da técnica de boretação tornou-se possível a eliminação <sup>[15]</sup> da região fragilizada e a obtenção de filmes aderentes, comparáveis, ou até mesmo superiores, aos resultados divulgados na literatura [16-17].

No presente trabalho, investigou-se meios que possibilitaram o aperfeiçoamento da técnica de boretação <sup>[18]</sup> para o crescimento de filmes de diamante CVD sobre substrato de WC, o uso de  $CF_4$  na mistura gasosa e em paralelo foi realizado estudos detalhados de ataques alcalinos e ácidos no substrato a fim de eliminar o cobalto livre na superfície e, aumentar a rugosidade superficial, para uma melhor aderência entre o filme depositado e o substrato.

Para os testes de aderência empregou-se uma máquina de indentação de dureza Rockwell com ponta de diamante  $120^\circ$ , variando as cargas com a finalidade de analisar a carga crítica para provocar o início da trinca lateral do filme. Também, para avaliar de forma quantitativa, o estado de tensão compressiva entre o filme e o substrato, a partir da observação do deslocamento do espectro Raman do filme de diamante, usando um modelo matemático desenvolvido por Ager e Drory <sup>[19-20]</sup>.

Neste contexto, o presente trabalho consiste num estudo de caráter exploratório sobre a deposição de filmes de diamante CVD em substratos de carbeto de tungstênio (WC – Co) usando o processo de boretação como mecanismo de contenção à difusão do cobalto; afim de obter-se filmes com aderência suficiente para aplicação em ferramentas de corte de metais não ferrosos, em particular de ligas de alumínio-silício.

No segundo Capítulo são apresentadas as revisões bibliográficas acerca do substrato (carbeto de tungstênio) - histórico de desenvolvimento, os principais diagramas de fases dos sistemas WC-Co e W-Co-B, o processo de termodifusão e suas condições, o diamante e os mecanismos de deposição, (seus principais meios; nucleação e crescimento do filme); assim como o processo de boretação e o papel de cada composto usado neste processo.

No terceiro Capítulo apresentamos as principais técnicas de caracterização empregadas nas análises das amostras antes e depois da deposição do filme CVD. Também é feita uma descrição do procedimento de preparação do substrato desde a boretação até o uso de reagentes químicos como forma de pré-tratamento. No final deste capítulo é feita a descrição específica do equipamento de HFCVD que usamos para depositar os filmes de diamante e as respectivas condições de crescimento.

No quarto Capítulo são apresentados e discutidos os resultados individuais e comparativos encontrados para o substrato estudado, com ênfase nos pré-tratamentos e aderência entre o filme e o substrato.

O quinto Capítulo é dedicado as conclusões e perspectivas de novos trabalhos.



## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Carbetto de Tungstênio**

Produto da metalurgia de pós, o metal duro é composto de materiais duros tais como carbetto de tungstênio (WC), carbetto de titânio (TiC) e carbetto de titânio-nióbio. Sua dureza, resistência ao desgaste e tenacidade fazem dele o mais importante material para as ferramentas de corte, transformando-o no verdadeiro “astro” das operações de usinagem. A confecção é feita através da prensagem e sinterização da mistura de pós de carbonetos e outros materiais de menor ponto de fusão, chamados ligantes, dentre os quais se destacam o níquel, o cromo e principalmente o cobalto. O resultado é um material de dureza elevada entre 75 e 90 HRA, dependendo do teor de ligante presente na mistura e, do tamanho de grão do carbetto. As maiores durezas são conseguidas com baixos teores de ligantes e tamanho de grão reduzido. Por outro lado uma maior tenacidade é obtida aumentando o teor de ligantes ou aumentando o tamanho de grão.

Nas ferramentas de corte comumente utilizadas na indústria, onde a propriedade desejada é a elevada dureza, são usadas concentrações de ligantes em torno de 5%. Por outro lado em discos de laminação, onde a resistência ao impacto passa a ser vital, é necessário perder um pouco da dureza para conseguir um mínimo de tenacidade. Nesse caso, dependendo da aplicação, o teor de ligante pode chegar a 30 ou 35%.

### **2.2 Histórico**

Embora seja curta a sua história – apenas algumas décadas – materiais que entram em sua composição já são conhecidos há alguns séculos. O tungstênio, por exemplo, um dos materiais mais duros conhecidos, já se encontra citado na literatura científica por volta de 1570 sob a denominação de “Wolfram”.

Quase que paralelo a essa descoberta o químico sueco, Georg Brandt, conseguia isolar o cobalto, outro componente essencial na composição de

metal duro <sup>[21]</sup>. Somente cerca de 300 anos mais tarde é que tungstênio foi isolado.

A ascensão do carbeto de tungstênio na indústria deu-se no momento em que foram realizados ensaios para substituir o diamante na área de trefilação de arames. Acredita-se que alguém, por engano, teria colocado um pouco de ferro no forno de sinterização e quando se formou o novo produto, percebeu-se que ferro tinha ligado por solda os grãos de carbeto de tungstênio, formando um produto duro, com uma tenacidade considerável e com uma boa resistência ao desgaste. E assim estava lançada a base da indústria do metal duro.

A revolução no desenvolvimento dos metais duros sinterizados aconteceu quando se misturou o monocarbeto com 6% de cobalto em forma de pó, prensando a mistura e, aplicando calor até o ponto de fusão do cobalto e, com isso, o metal duro recebeu sua composição básica que, em princípio, ainda se mantém.

Logo após essa descoberta, percebeu-se que o carbeto de tungstênio (WC-Co), era eficiente na usinagem de materiais de cavaco curto, por outro lado não mostrava tanta eficiência nos materiais de cavaco longo. A partir daí, as pesquisas concentraram-se na procura da combinação controlada de diversos carbonetos que resultasse em um sinterizado com resistência ao desgaste, impactos e altas temperaturas. Surgia com isso a idéia de revestir tais ferramentas com componentes ainda mais resistentes ao desgaste, a fim de otimizar o desempenho das arestas de corte e aumentar a vida útil da ferramenta. Na evolução da tecnologia de metal duro, foi tão importante o advento das classes revestidas que passaram a representar, nos dias de hoje, o segmento de maior crescimento no campo dos materiais cortantes <sup>[22]</sup>.

O metal duro conseguiu o que, há algumas décadas, parecia impossível: dotar uma mesma ferramenta da dureza e tenacidade necessárias às operações de usinagem, dentro dos padrões de rapidez, qualidade e custos, necessários a uma produção economicamente viável. Com a incorporação de mais e mais tecnologia de ponta, o processo de revestimento evoluiu até as pastilhas multi-revestidas dos anos 80.

Mediante as distintas classes de componentes e variáveis de processo e de recobrimento, pode-se estabelecer um programa de qualidade de metal duro para cobrir um campo de usinagem de diferentes materiais e de condições de trabalho.

Convencionou-se, então, criar sistemas de classificação, dentre eles merece destaque o sistema ISO, utilizado mundialmente, e é o mais completo. Com isso foram instituídos três campos de aplicação, designados P, M e K – que se aplicam aos diversos materiais a usinar. O campo P abrange principalmente os aços que geram cavacos longos; o campo M, muitas ligas de difícil usinabilidade; e o campo K compreende materiais de cavacos curtos ou escamas de fundição, como o ferro fundido, além dos não ferrosos como as ligas de alumínio-silício e outros do mesmo gênero. Esses campos de aplicação são graduados segundo as exigências de usinagem e as condições favoráveis ou desfavoráveis de corte. As ferramentas de cada designação têm composição adequada para o tipo de material a ser usinado.

### **2.3 Diagramas de Fases Para os Sistemas Binários e Ternários**

As primeiras investigações acerca do sistema WC-Co foram apresentadas inicialmente por Wyman e Kelley em 1931 <sup>[23]</sup>. Cinco anos mais tarde Takeda <sup>[24]</sup> apresentava à comunidade científica o primeiro esboço do diagrama de fases do sistema W-Co-C. A partir das técnicas de difração de raios-X, metalografia e análise térmica, Rautala e Norton <sup>[25]</sup>, estudaram o equilíbrio de fase e propuseram um diagrama que apresentava as fases estáveis e metaestáveis, juntamente com duas novas fases,  $\theta$ -( $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ ) e K-( $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ ). Porém o diagrama proposto não conseguiu explicar o surgimento de uma “fase- $\eta$ ”, no carbetto de tungstênio, após o resfriamento abrupto. A explicação foi dada por Griiter <sup>[26]</sup>, onde ele afirmava que a fase- $\eta$  permanecia em equilíbrio com WC+L(líquido), mesmo em uma composição estequiométrica, numa faixa de temperatura aproximada de 1280 a 1450°C. Portanto, como a sinterização do carbetto de tungstênio ocorre nessa faixa de temperatura, uma área grande da fase- $\eta$  pode ficar retida após a solidificação.

A Figura. 2.1 mostra o diagrama de fase pseudo-binário do sistema WC-Co construído por Griiter.

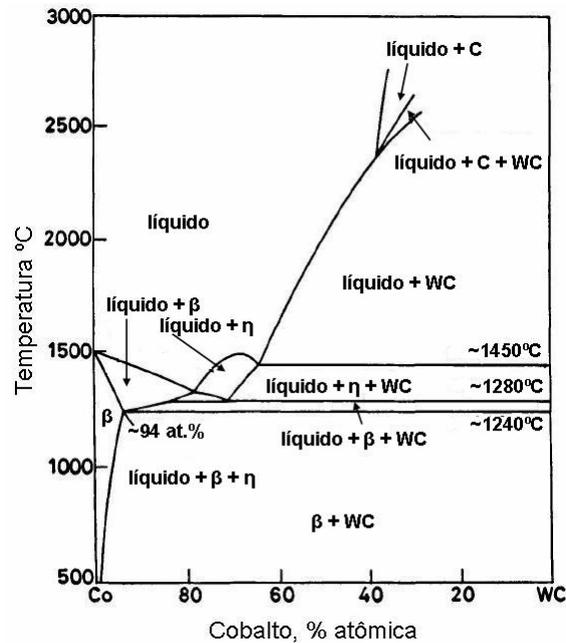


Figura.2.1 – Seção Vertical entre a estequiometria do WC e Co no diagrama de fase W-Co-C [24]

Por volta de 1970, Rudy et al [27, 28, 29], fizeram uma investigação completa do sistema W-C e determinaram a composição do carbono saturado fundido a altas temperaturas. A partir desses estudos foi possível elaborar o diagrama de fases do sistema W-C (Fig. 2.2). Investigações termodinâmicas no sistema W-C feitas por Gustafson [22], permitiram a definição dos parâmetros de rede da fase  $W_2C$  com  $a=2.98\text{Å}$  e  $c=4.71\text{Å}$ , revelando ainda a existência de uma nova fase, considerada uma modificação polimórfica da fase  $\beta - W_2C$ . Esta fase é instável e, se submetida a trabalhos mecânicos é convertida para  $\alpha - W_2C$ .

A partir dessas investigações foram estabelecidas três modificações da fase  $W_2C$ :

$\eta$ -W-C – uma modificação hexagonal desordenada, estável entre 2450°C e o ponto de fusão;

$\beta$ -W-C - uma modificação ortorrômbica modificada e ordenada com orientação semelhante ao tipo  $\xi - Fe_2N$ , estável entre 2100°C e 2400°C;

$\alpha$ -W-C – uma ordenação hexagonal ou pseudo-hexagonal com estrutura do tipo  $C_6$ , estável entre 2100°C e 2250°C (na temperatura eutética).

Estudos mostram que a máxima solubilidade do carbono no tungstênio na temperatura eutética de 2715°C é de 0,70% atômica [30].

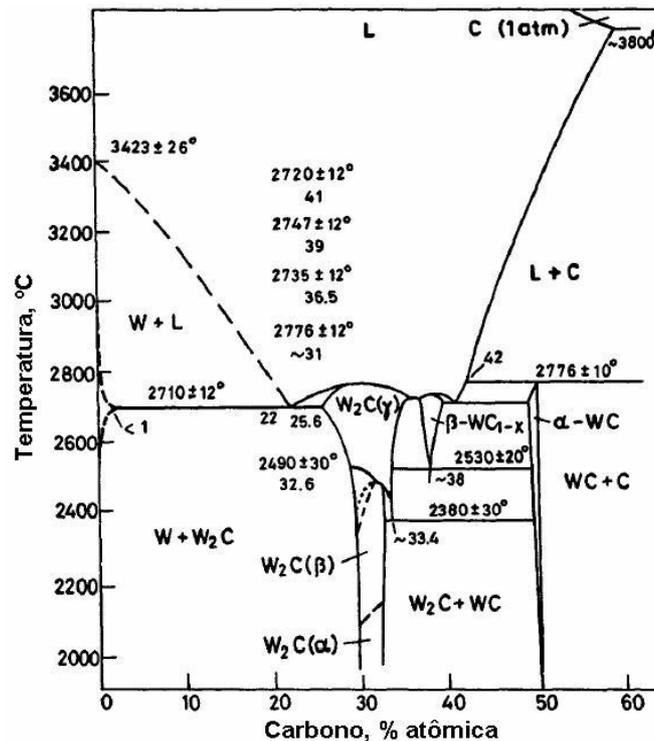


Figura 2.2 – Diagrama de fases do sistema W-C [22]

## 2.4 Os Sistemas Binários Co-C e Co-W

Assim como o carbono citado no contexto anterior, o cobalto também apresenta solubilidade muito baixa no tungstênio. Por outro lado, tanto o carbono quanto o tungstênio apresentam uma elevada solubilidade no cobalto. No diagrama de equilíbrio mostrado na Figura. 2.3, [31] observa-se que o cobalto líquido dissolve aproximadamente 3% em peso de carbono no ponto de fusão. Com isso a temperatura de solidificação é reduzida em consequência do carbono dissolvido. Em 1309°C ocorre a transformação eutética da forma  $\alpha$ -Co + grafite, onde é retido cerca de 1% de carbono pelo  $\alpha$ -Co.

No caso do tungstênio sobre o cobalto ( $\alpha$ -Co) essa solubilidade é ainda maior, dissolve cerca de 40% do peso do tungstênio em solução sólida na temperatura eutética de 1480°C quando está em equilíbrio com o composto  $W_6Co_7$ .

À medida que aumenta a concentração de tungstênio na solução sólida, aumenta também a temperatura de transformação  $\epsilon \rightarrow \alpha$  do cobalto, porém na transformação inversa  $\alpha \rightarrow \epsilon$  a temperatura diminui, apresentando uma larga faixa de histerese (Fig. 2.4).

Os valores de solubilidade do tungstênio no cobalto foram medidos por Takayama et al [32]. As propriedades termodinâmicas que descrevem as fases

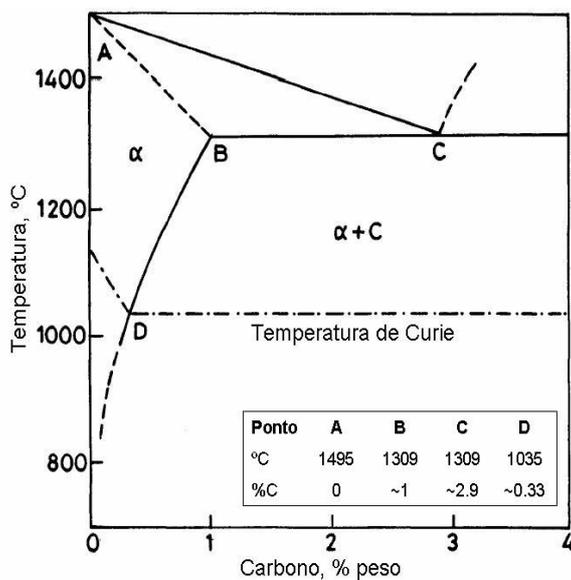


Figura 2.3 – Diagrama de fase do sistema Co-C [31]

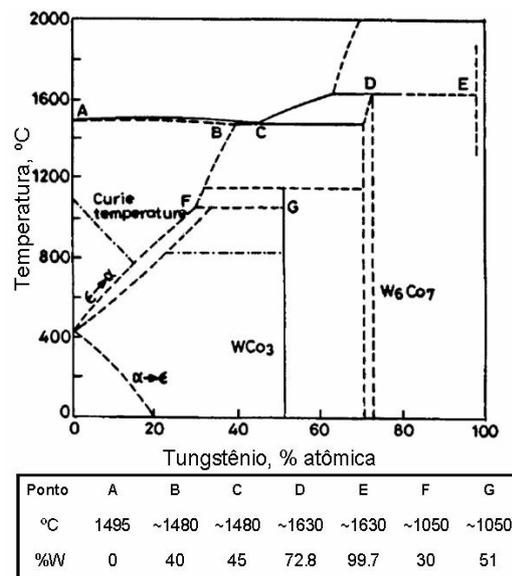


Figura 2.4 – Diagrama de fase do sistema Co-W [33]

do sistema Co-W, foram estudadas por Kaufman et al [33] e por Hansen et al porém os resultados por eles apresentados divergem nos cálculos das fases.

## 2.5 O Sistema Ternário W-Co-C

O diagrama de fase mostrado na Fig. 2.1 é uma representação da seção vertical do sistema W-Co-C; já a Fig. 2.5 mostra o diagrama de fases ternário desse sistema a temperaturas próximas de 1000°C. Estudos realizados por Pollock e Stadelmaier <sup>[34]</sup> sobre a fase- $\eta$  no sistema W-Co-C, mostraram que com a diminuição da quantidade de carbono, surgia duas fases- $\eta$ :  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  e  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ , com parâmetro de rede de 10.90Å e 17.20Å. A metaestabilidade dessas fases a 1000°C inclui também o surgimento da fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  e o desaparecimento ocasional em favor do equilíbrio das fases  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C} + \text{W}_2\text{C}$ .

A partir desses estudos eles observaram que num ambiente onde a concentração de carbono é muito elevada ocorre a precipitação de grafite; por outro lado quando a concentração de carbono é baixa, surgem os carbonetos de fases  $\eta$  que influenciam fortemente as propriedades mecânicas.

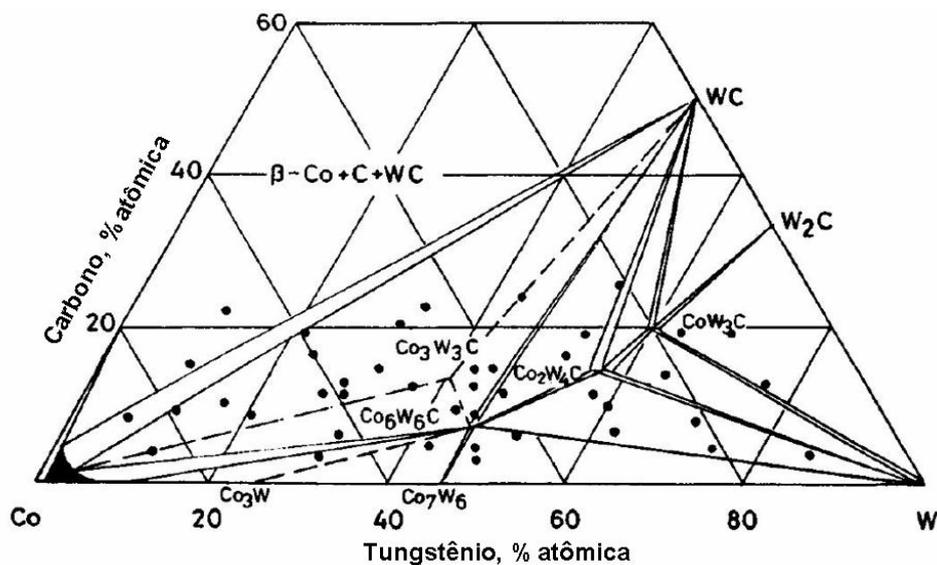


Figura 2.5 – Diagramas de fase do sistema W-Co-C <sup>[26]</sup>

## 2.6 Termodifusão para a modificação superficial de materiais

O fenômeno da termodifusão consiste num tratamento termoquímico, em que a composição química de um determinado substrato pode ser modificada com a

difusão de átomos de diferentes elementos. Dentre os diversos meios de tratamento termoquímicos, destacam-se: nitretação, boretação, carbetação etc. Muitos desses tratamentos são empregados com a finalidade de melhorar as propriedades físicas dos materiais. Na nitretação o processo permite alterar as propriedades de dureza superficial, desgaste, corrosão e resistência térmica do material <sup>[35]</sup>. São utilizados, por ordem de importância, no tratamento de metais ferrosos, metais refratários e, mais recentemente, de alumínio. Semelhante à nitretação, a boretação pode ser usada também para melhorar as propriedades físicas e químicas dos materiais. Neste trabalho em especial, a boretação é usada como meio para a criação de uma barreira intermediária no substrato de WC-Co a fim de contornar o problema da migração do cobalto para a superfície do substrato durante o crescimento do filme de diamante CVD. No processo de criação dessa barreira intermediária a região superficial do substrato é modificada, formando os compostos ternário  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  e  $\text{CoWB}$ , através da difusão de átomos de boro, durante a termodifusão. Portanto, faz-se necessário um entendimento acerca dos mecanismos de difusão.

A muito se conhece que os átomos das soluções sólidas em temperaturas acima de 0 K vibram em torno das suas posições de equilíbrio no reticulado e, além disto, trocam freqüentemente de posições entre si. Quando submetidas a temperaturas elevadas, alguns metais podem vibrar em freqüência da ordem de  $10^{13}$  a  $10^{14} \text{ s}^{-1}$ , denominada *freqüência de Debye* <sup>[36]</sup> e com isso existe a probabilidade de ocorrer o rompimento das ligações, caso seja aplicada uma força externa. O processo de troca de posições entre os átomos é conhecido por autodifusão. Os mecanismos mais prováveis para explicar as movimentações atômicas nas soluções sólidas substitucionais e intersticiais, são respectivamente, o de troca de lugar com lacunas (Fig. 2.6) e a passagem do átomo intersticial entre os átomos da rede (Fig. 2.7) <sup>[35]</sup>.

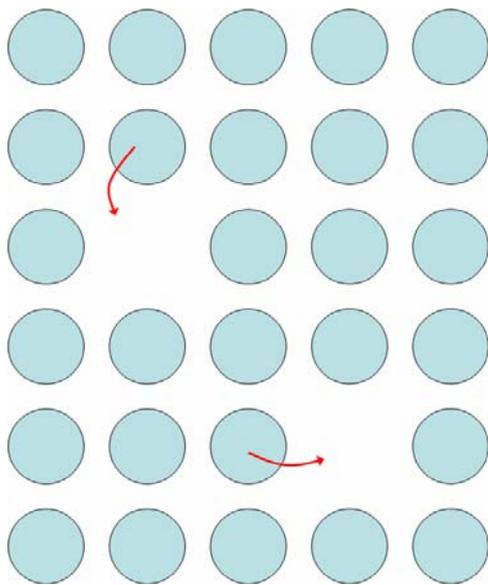


Figura 2.6 – Mecanismo de difusão em uma solução sólida por troca de lugar com lacuna

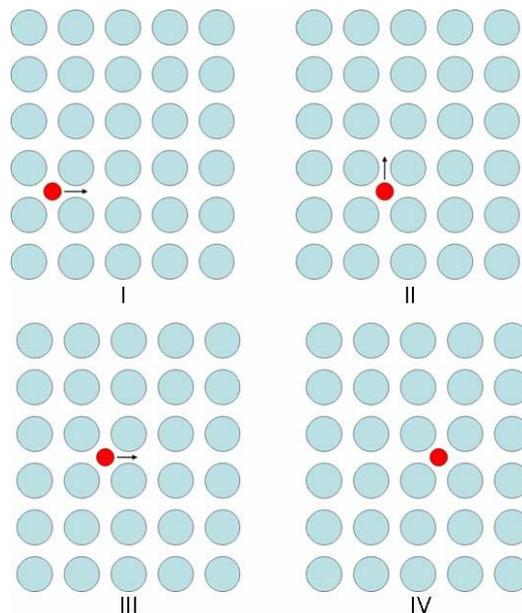


Figura 2.7 – Mecanismo de difusão intersticial

Além desse mecanismo descrito, existe a possibilidade de difusão ao longo dos defeitos cristalinos tais como: superfície externa do cristal, contornos de grãos e defeitos lineares.

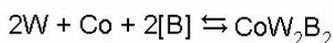
## 2.7 Termodifusão Reativa

O processo de termodifusão reativa consiste de um tratamento termicamente ativado. Trata-se de um processo de interdifusão, já que átomos de espécies diferentes podem difundir e a partir de reações químicas na fase sólida, modificar a estrutura do substrato. Esse é um tipo de tratamento que pode ser aplicado tanto em materiais ferrosos como em materiais não-ferrosos <sup>[37]</sup> Para tratamentos deste tipo, a morfologia, o crescimento e a composição da camada modificada podem ser influenciados pelos elementos da liga do material base. No caso específico deste trabalho, onde o substrato é o carbeto de tungstênio (WC-Co) a modificação estrutural ocorre no momento em que átomos de boro difundem e reagem com o tungstênio e cobalto da amostra, formando novas fases. Este é um tratamento conhecido por boretação. O processo de boretação é somente aplicado em materiais que suportem temperaturas elevadas, já que a temperatura de trabalho varia entre 600-1000°C <sup>[38]</sup>. Em

substratos ferrosos como o aço, por exemplo, a variação da estrutura acontece com a formação de fases binárias do tipo FeB, Fe<sub>2</sub>B, dentre outras. Além desse tratamento, existem outros termicamente ativados <sup>[39]</sup>.

## 2.8 O processo de Boretação do WC-Co

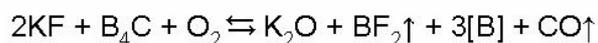
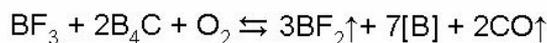
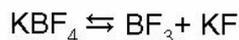
O processo de boretação consiste de um processo de termodifusão reativa, onde ocorre a formação de boretos, os quais têm despertado grande interesse tecnológico por apresentarem características semelhantes ao dos metais duros, com durezas elevadas, durabilidade e resistência a meios ácidos. Numa escala de microdureza os boretos, ocupam a terceira posição ficando atrás apenas dos carbonetos e nitretos. Quando aplicado em materiais apropriados, formam um revestimento com resistência semelhante aos dos carbonetos sinterizados <sup>[40]</sup>. A matéria prima empregada na mistura dos pós para o processo de boretação será composta de carboneto de silício (SiC), carboneto de boro (B<sub>4</sub>C), fluoborato de potássio (KBF<sub>4</sub>) e grafite (C). As proporções serão discutidas na metodologia. O carboneto de boro é o pó que fornecerá o boro a ser termodifundido na superfície do substrato. O boro reage com o Co e o W do substrato formando a fase ternária CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, conforme reação a seguir:



Durante o processo de termodifusão a quantidade superficial da fase binária de WC diminui com o surgimento da fase ternária CoW<sub>2</sub>B<sub>2</sub> e a fase CoB, o que indica o efeito da boretação. Devido à grande afinidade que o boro tem por oxigênio na formação do óxido de boro, é adicionado uma grande quantidade de carboneto de silício que exerce o papel de agente diluente impedindo a formação de óxido e o consumo do boro no início do processo termoquímico.

O C (grafite) é adicionado como forma de suprir a deficiência de carbono superficial no WC e com isso manter o equilíbrio de carbono na superfície do substrato. O fluoborato de potássio (KBF<sub>4</sub>) funciona como agente ativador diminuindo a temperatura necessária para fornecer o boro no processo.

Wang et al descreveram a reação no processo de boretação do KBF<sub>4</sub>:



Na reação descrita acima, tanto o  $\text{BF}_3$  quanto o  $\text{KF}$  da dissociação do  $\text{KBF}_4$  reagem com o  $\text{B}_4\text{C}$  fornecendo átomos de B.

Dependendo das concentrações de pós, podem surgir três zonas com fases distintas, compreendendo as regiões superficiais, intermediárias e interiores. Usta et al <sup>[41]</sup> usando uma mistura de pós em que o  $\text{B}_4\text{C}$  correspondia a 40% da mistura, observou a formação de fases binárias e ternárias na seguinte cronologia: na região superficial observou as fases binária  $\text{CoB}$ ,  $\text{W}_2\text{B}_5$ , na região intermediária  $\text{W}_2\text{CoB}_2$ ,  $\text{WCoB}$ , e a binária  $\text{Co}_2\text{B}$ ; na região do interior  $\text{W}_2\text{Co}_2\text{B}_6$  além de uma mistura de  $\text{WC}$  e  $\text{Co}_3\text{B}$ .

Uma característica importante do processo de boretação devido à absorção de átomos de boro no reticulado metálico da superfície é a formação de uma camada com fortes ligações covalentes responsáveis pelo alto ponto de fusão, força mecânica e módulo de elasticidade [42].

A facilidade da difusão do boro em metais carbonetados e ligas refratárias é devido ao seu tamanho relativamente pequeno, com isso ele reage formando boretos intermetálicos, aumentando a dureza superficial.

## 2.9 O Sistema Binário B-C

Diversos estudos publicados na literatura mostram a existência de inúmeras fases do sistema B-C. Ploog <sup>[43]</sup> estudou e caracterizou muitas dessas fases. A tabela abaixo mostra algumas dessas fases caracterizadas por ele:

Fase	a(nm)	b(nm)	c(nm)	V(nm <sup>3</sup> )	Temp °C
Ortorrômbico	0.888	0.878	0.503	0.3922	1127
B <sub>50</sub> C	0.877	--	0.507	0.3899	1127
B <sub>50</sub> C <sub>2</sub>	0.873	--	0.510	0.3887	1127
Romboédrico	0.569	--	1.21	0.339	1127
Romboédrico	0.563	--	1.21	0.332	1127

Tabela.1 - Parâmetros de rede de alguns carbetos <sup>[43]</sup>

A partir desses inúmeros estudos, Ruys <sup>[44]</sup> resumiu os dados e elaborou um diagrama de fase binário, onde mostra que o B<sub>4</sub>C é a única fase sólida estável (Fig.2.8).

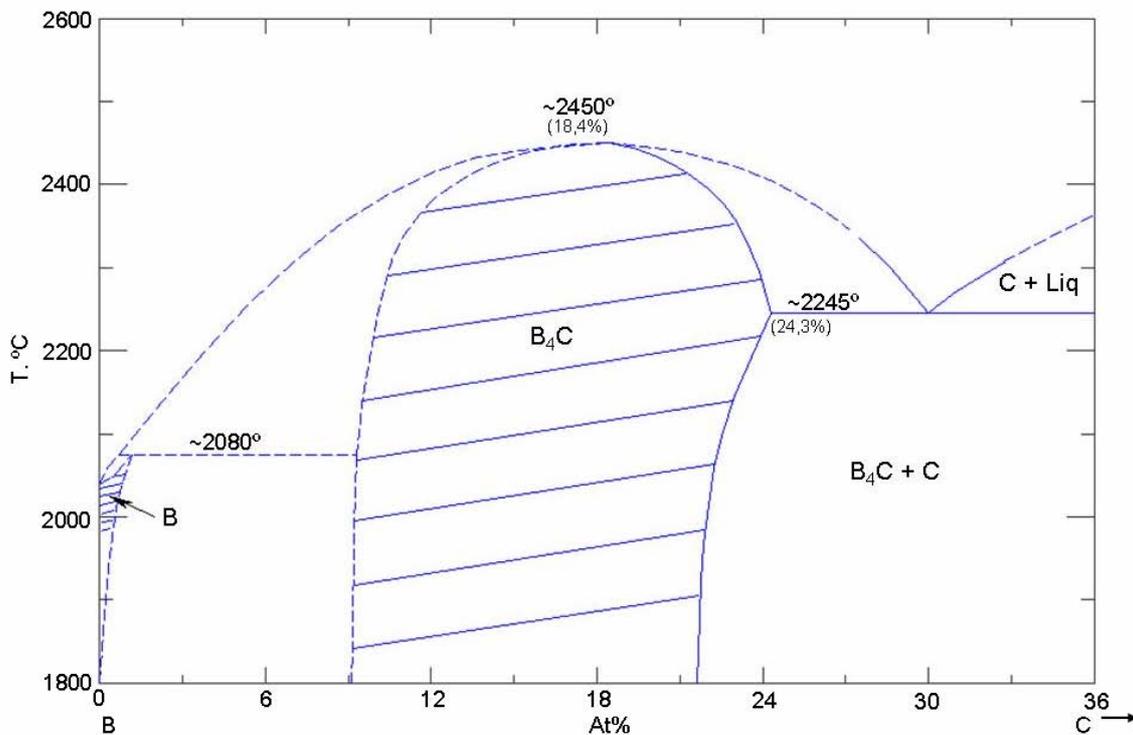


Figura 2.8 – Diagrama de fase do sistema B-C <sup>[44]</sup>

Os resultados, mostrados no diagrama, indicam que existe somente um carboneto de boro com uma região de homogeneidade larga. Estes resultados puderam ser contrastados em comparação aos cálculos e aos dados experimentais apresentado por Kaufman et al. <sup>[45]</sup>.

## 2.10 O Sistema Binário B-W

O primeiro estudo realizado no sistema binário B-W, foi feito por Rudy na década de 60. A partir dos dados obtidos experimentalmente, ele elaborou um diagrama de fase (Fig. 2.9), onde mostrava que as transformações de fases ocorriam em temperaturas acima de 1500°C.

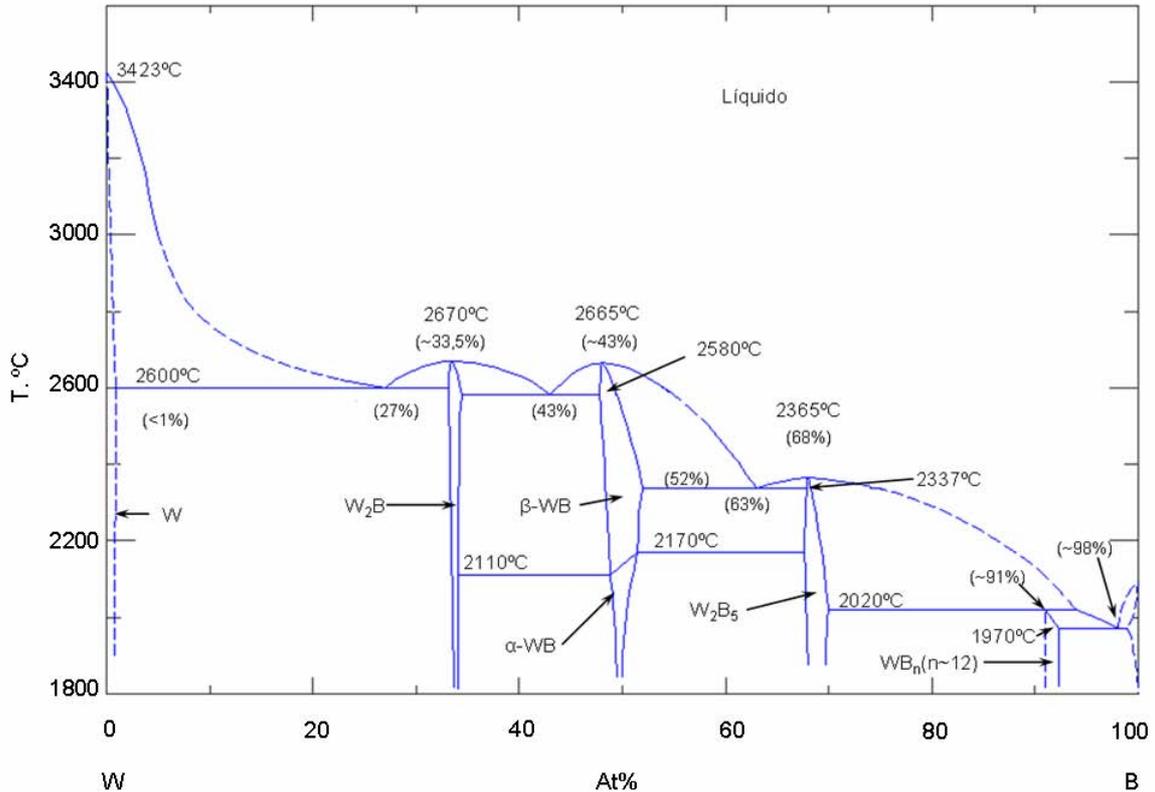


Figura 2.9 – Diagrama binário do sistema B-W [27]

Mais tarde, um artigo publicado por Rogl e Schuster [46] em 1992, trazia uma re-investigação do sistema numa variação de temperatura de 1200 a 1600°C, chegando aos mesmos resultados encontrados por Rudy, sendo que eles rotularam a região W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> de W<sub>2</sub>B<sub>6-x</sub> e a região WB<sub>n</sub> de W<sub>1-x</sub>B<sub>3</sub>.

## 2.11 O Sistema Ternário W-Co-B <sup>[17]</sup>

Em concentrações onde a quantidade do boro é elevada, o composto tende a formar a combinação de fase ternária  $\text{CoW}_2\text{B}_2$ , rico em boro, enquanto que em concentrações menores, tende à formação do composto ternário de  $\text{CoWB}$  (Fig. 2.10). No carbeta de tungstênio em que o cobalto está entre 6-10%, a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura; tanto que a interação do boro com WC se processa numa temperatura acima de  $1100^\circ\text{C}$ . A fase ternária  $\text{CoWB}$  é de difícil obtenção; surge somente em condições muito específicas, além do que no processo de boretação a fase  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  é preferencial. Num estudo feito por Edwards ele observou que quanto mais boro no meio, maior a tendência de formação da fase ternária  $\text{CoW}_2\text{B}_2$ .

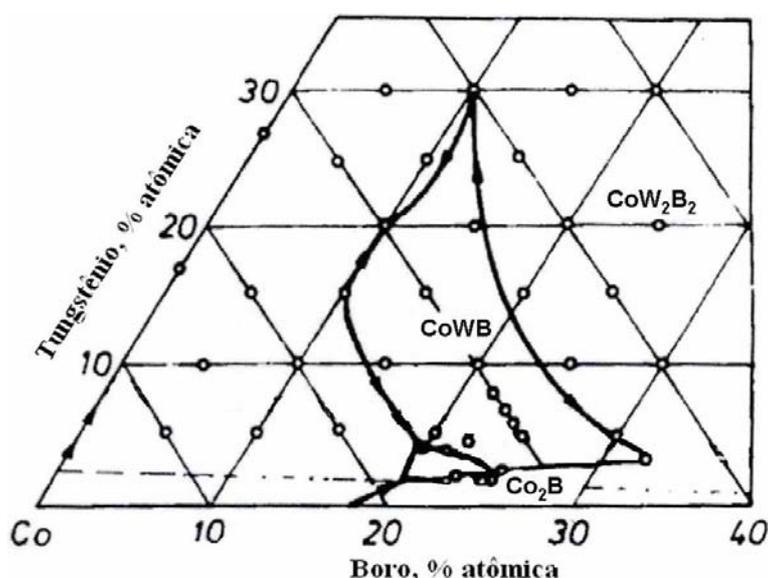


Figura 2.10 – Diagrama de fase ternário W Co-B <sup>[31]</sup>

## 2.12 Processos de Deposição de Filmes de Diamante CVD e Seus Mecanismos

Por apresentar algumas das mais cobiçadas propriedades, o diamante sempre despertou interesse da humanidade. A genealogia da palavra diamante vem do grego: 'adamas' invencível e 'diaphanes' significa transparente. Descobertas recentes revelaram o uso do diamante em brocas datada do século IV a.C. Os

povos da antiguidade acreditavam que os diamantes eram lascas das estrelas que de alguma forma tinham caído na Terra. Graças a esse interesse é que em 1797 a sua composição química foi revelada. S. Tennant, ao queimar diamante na presença de oxigênio, observou a formação de dióxido de carbono e cinzas, comprovando que o diamante é uma das formas de carbono. William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, utilizando raios-x, determinaram que as formas alotrópicas do carbono cristalino eram cúbica (diamante), hexagonal (grafite) e amorfa.

A densidade do diamante é maior que a do grafite, portanto era natural que o uso de pressões elevadas fosse um bom indicativo para a conversão de outras formas de carbono em diamante.

Durante um século e meio após a descoberta de Tennant, muitos reivindicaram ter conseguido realizar a síntese de diamante, porém nenhum dos experimentos foi reprodutível ou conclusivo <sup>[47]</sup>. Uma das primeiras tentativas plausíveis de obtenção de diamante sob pressão foi efetuada por Moissan (1897), que resfriou, em água, ferro líquido saturado com carbono, a fim de cristalizar diamante no interior dos glóbulos de ferro resfriados, devido à compressão do carbono pelas superfícies dos glóbulos durante o resfriamento. Outra tentativa foi executada por Hannay (1880), que aqueceu misturas orgânicas ricas em carbono e nitrogênio, no interior de tubos de aço selados. A maior parte desses tubos explodiu pela expansão dos materiais contidos em seu interior, embora alguns tenham resistido. Tenham ou não conseguido obter diamante, ambos utilizaram o princípio de que eram necessárias elevadas pressões para a síntese de diamante. De fato, para transformar grafite em diamante, são necessárias pressões da ordem de 11 e 12 GPa, e temperaturas entre 2700 e 3700°C sem levar em consideração a adição de catalisadores, o que é pouco provável que os experimentos realizados naquela época tenha atingido tais condições de processamento. Somente em 1920 é que foram estabelecidos por Mithing os fundamentos teóricos, a partir de dados termodinâmicos, para a síntese de diamante a altas pressões. Foi a partir dessas observações que trinta e cinco anos mais tarde, pesquisadores da General Electric anunciaram em 1955 a primeira síntese de diamante por HPHT (High Pressure – High Temperature). Através desta tecnologia são

produzidos grãos de diamante com vários quilates. Graças a esse desenvolvimento tecnológico que foi possível a viabilização também da sintetização de nitreto de boro cúbico (c-BN) e a produção de compactos de diamantes policristalino (PCD), e de c-BN (PCBN) <sup>[48]</sup>. Apesar do c-BN apresentar dureza inferior ao diamante, ele é considerado *superduro* e ainda apresenta uma vantagem sobre o diamante, já que pode ser usado em usinagem de materiais ferrosos, onde o diamante não pode ser usado, já que apresenta afinidade com o Fe. Em paralelo com o diamante, o cBN é extensamente empregado na indústria de abrasivos, na fabricação de ferramentas de corte, usinagem em geral, mineração, perfuração, indústria automotiva, aeroespacial, moveleira, etc.

Foi a partir de alguns inconvenientes encontrados na tecnologia de HPHT (altas pressões e altas temperaturas), que fizeram a comunidade científica volta-se para uma nova tecnologia desenvolvida quase que em paralelo com a de HPHT, por Eversole em 1953 <sup>[49, 50, 51]</sup>, a qual utilizava a deposição a partir da fase vapor, em baixa pressão (10mtorr a 1 atm) e temperaturas menores

Porém a técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition), ainda viria a enfrentar fortes resistências dos conhecedores da técnica de HPHT, pois apesar de apresentar a vantagem da síntese em baixa pressão e temperatura, as taxas de crescimento eram extremamente baixas, na faixa de 0,1nm/h e não havia seletividade, ou seja além de diamante, cresciam grafite e outras formas de carbono, limitando o uso da técnica. Com isso na década de 60, os esforços concentraram-se em atacar seletivamente o grafite durante a deposição CVD, o que foi conseguido com êxito através da adição de hidrogênio atômico no processo.

Observando a Figura. 2.11 é possível observar a diferença existente entre os processos CVD e HPHT, em termos de temperatura e pressão.

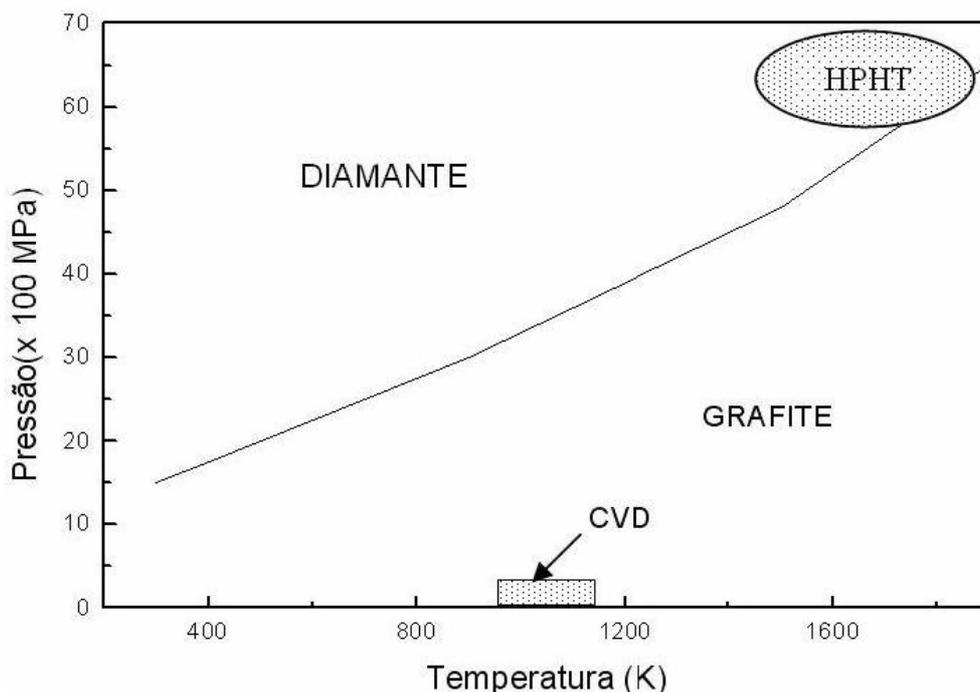


Figura 2.11 – Pressão de equilíbrio das fases diamante e grafite

Em meados dos anos 70, o trabalho de Eversole foi aperfeiçoado por Spitsyn e Bouilov e posteriormente por Derjaguin [1981], onde foram realizados diversos experimentos físico-químicos. No ano seguinte Matsumoto et al <sup>[52]</sup> apresentaram à comunidade científica uma nova descoberta no processo de crescimento de filmes CVD. Nesse novo método eles utilizaram um filamento quente para ativação do hidrogênio e dos hidrocarbonetos presentes na mistura de gás, que ficou conhecido no meio científico como HFCVD (hot-filament chemical vapor deposition). Com isso a técnica que na década de 60 não despertava interesse econômico, pois as perspectivas de aplicabilidade do processo não eram promissoras, com a divulgação do trabalho de Matsumoto, tornou-se uma das mais utilizadas no processo de produção de diamante sintético. No início da década de 90 existiam no mundo cerca de 250 grupos trabalhando na área de crescimento de diamante, dois anos mais tarde esse número já se aproximava de mil.

Esse salto deveu-se ao fato de novas tecnologias na obtenção do diamante CVD terem sido introduzidas no meio científico, dentre elas, a de ativação por plasma <sup>[53]</sup> e por chama de combustão <sup>[54]</sup>.

No Brasil, o primeiro diamante artificial foi produzido em 1987 no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da UFRGS. Quatro anos mais tarde o grupo DIMARE iniciava suas atividades de pesquisas, com o objetivo de desenvolver filmes de diamante CVD para os fins de desenvolvimento de partes dos satélites do INPE [55].

### **2.13 Mecanismos de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor**

Desde a disseminação da técnica CVD ativada com hidrogênio atômico, na década de 80, o diamante sintético tem ocupado lugar de destaque no mercado mundial de produtos diamantados, devido ao sucesso da síntese do diamante-CVD, em baixas pressões (1,33 a  $1,01 \cdot 10^5$  Pa) e baixas temperaturas (em torno de 1100 K). Graças a essa técnica muitas aplicações industriais começaram a surgir. A partir deste período, a comunidade científica, as agências de fomento e as companhias industriais investiram em pesquisa e desenvolvimento tecnológicos e fizeram com que as expectativas do uso deste produto, nas mais diversas aplicações, aumentassem com o passar dos anos [56, 57].

A técnica de deposição de filmes de diamante via CVD consiste, essencialmente, na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. A ativação do material de partida pode ser feita através de um filamento aquecido, de uma tocha de oxi-acetileno, plasma ou descarga elétrica. No caso específico de filmes de diamante, o material de partida geralmente consiste em uma mistura de hidrogênio com um gás contendo carbono, tipicamente, a participação de carbono é de uma taxa de 2%.

As condições de pressão e temperatura para o processo CVD estão localizadas onde o diamante se encontra no estado metaestável, e o grafite é a forma estável do carbono cristalino. Como podemos observar, as condições de síntese de diamante pelo método CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico. À temperatura e pressão a energia livre de Gibbs do diamante é cerca de  $0,03 eV/\text{átomo}$  mais alta que a do grafite. Entretanto, a barreira cinética da transformação é muito alta, cerca de  $3,5 eV/\text{átomo}$ , conforme está representado na Figura. 2.12.

Esta barreira de ativação (cinética) é consequência das diferentes estruturas e tipos de hibridização das duas formas grafite-diamante. Esta barreira é responsável pela metaestabilidade do diamante e do grafite em regiões fora do equilíbrio termodinâmico.

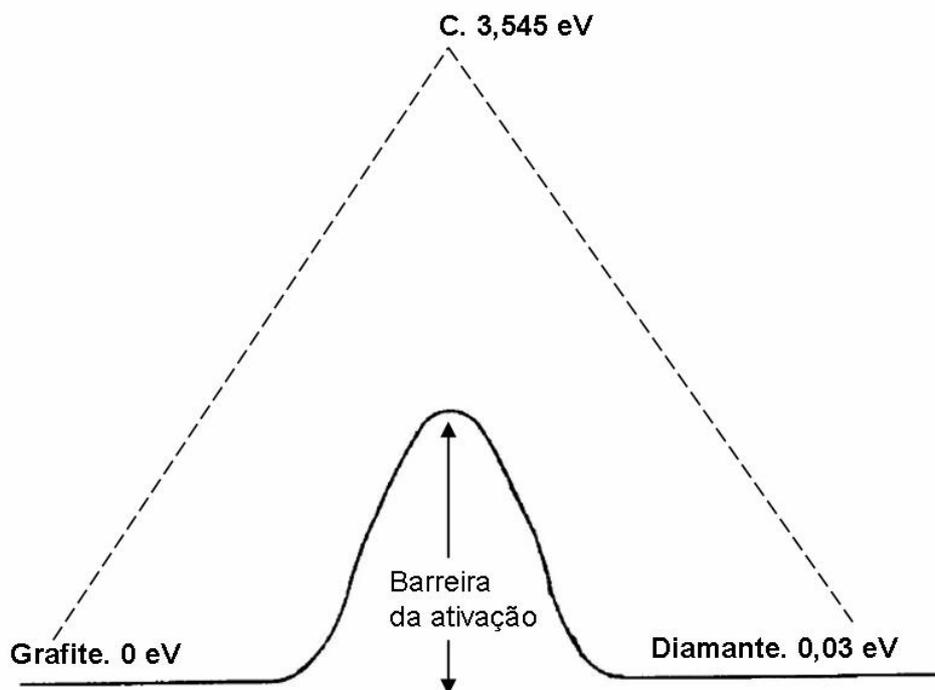


Figura 2.12 – Representação da barreira cinética existente entre o grafite e o diamante na CNTP <sup>[42]</sup>.

Durante o crescimento do filme de diamante, alguns processos competem com a formação do diamante. São a grafitização do diamante e a nucleação e o crescimento de depósitos de grafite. É nesse contexto que o hidrogênio exerce um papel fundamental no processo de crescimento de diamante, suprimindo a nucleação e o crescimento de estruturas gráficas insaturadas.

O processo de crescimento do diamante pelo método da deposição química a partir da fase vapor (CVD) envolve algumas características gerais independente do tipo do reator a se utilizado <sup>[58]</sup>. Os reagentes têm que, obviamente, conter pelo menos um tipo de molécula com carbono (metano, etano, etanol, etc) e outros reagentes para desbalancear a reação de deposição de compostos com ligações  $sp^2$  na direção de favorecimento da formação das ligações  $sp^3$ . O reagente usado para desbalancear a reação é o

hidrogênio molecular, que funciona principalmente como diluente principal da mistura gasosa, tendo também a participação ativa do hidrogênio atômico no processo de favorecimento da formação das ligações  $sp^3$  junto à superfície [59, 60, 61].

Além do mais, outros gases contendo elementos fortemente eletronegativos como, por exemplo, o oxigênio, o flúor, o cloro [62], etc, podem também ser utilizados pra remoção das fases gráficas que ocorrem concomitantemente com o processo de deposição de diamante [63,64]. Bachmann et al elaboram um diagrama de fase ternário C-H-O, a partir de estudos feitos em experimentos onde o crescimento havia tido sucesso; com isso eles observaram que para o crescimento do filmes de diamante CVD, era necessário uma combinação de carbono e oxigênio em proporções adequadas. Este diagrama é mostrado na Fig. 2.13.

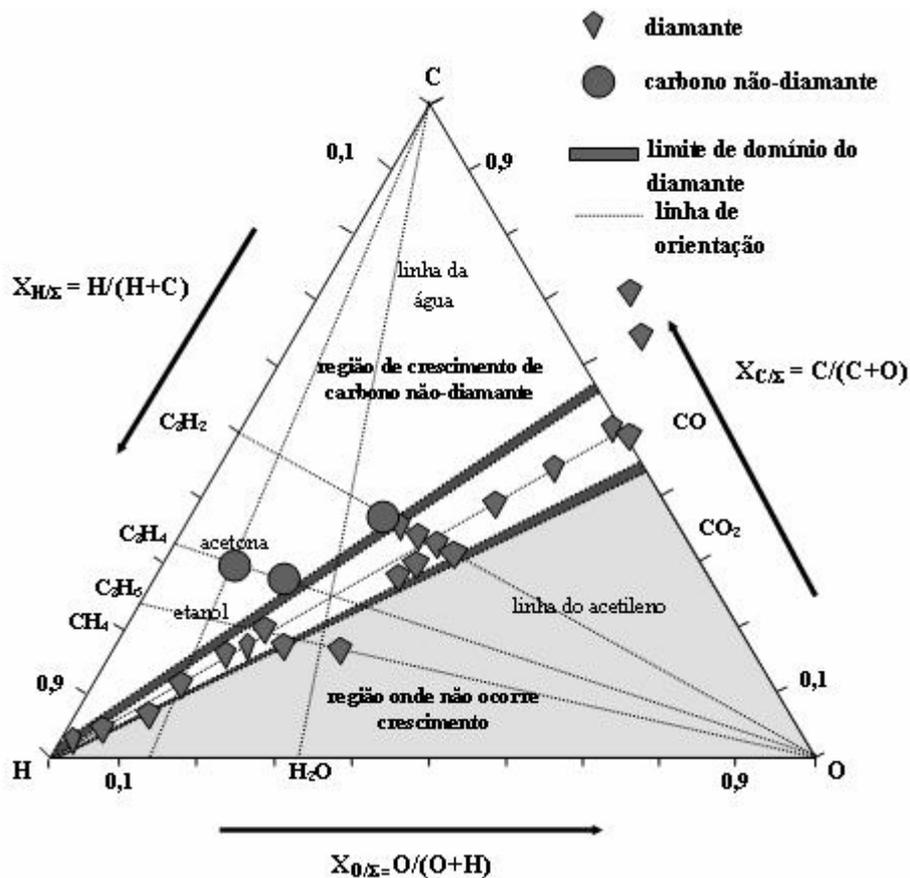


Figura 2.13 – Diagrama de fases C-H-O para a deposição de diamante [65]

A maior parte dessa região do diagrama C-H-O, onde é possível crescer diamante, situa-se em torno da linha que representa uma concentração igual entre átomos de C e O; entretanto, é possível crescer filmes de diamante usando misturas gasosas sem oxigênio, desde que haja um grande excesso de átomos de hidrogênio. Assim, desde que as condições de deposição sejam energéticas o suficiente para produzir a dissociação completa das moléculas precursoras, a qualidade do filme de diamante depositado irá depender somente da proporção entre carbono-hidrogênio-oxigênio no reator. Nenhum crescimento foi observado nas regiões ricas em oxigênio e carbono na forma não-diamante foi obtido do crescimento nas regiões do diagrama com elevado teor de carbono.

Inicialmente, é necessário produzir hidrocarbonetos ativados ou radicais livres ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ), a partir da dissociação de hidrocarbonetos a temperaturas relativamente baixas. A Figura. 2.14 mostra um esquema genérico do processo de crescimento de diamante CVD <sup>[66]</sup>. O limite superior para a temperatura do substrato é da ordem de 1200 °C, temperatura onde ocorre a grafitação dos núcleos de diamante. Como a taxa de dissociação térmica do metano, a temperaturas inferiores a 1200 °C é muito baixa, um processo de ativação adicional, que é obtido pela reação do hidrogênio atômico com o metano, torna-se necessário.

Desde o desenvolvimento da tecnologia de crescimento de diamante CVD, muitos mecanismos de crescimento foram apresentados. Hoje em dia existe consenso sobre o provável mecanismo de crescimento. Harris e Goodwin <sup>[67]</sup> desenvolveram um modelo baseado no radical metila já que esse radical é a espécie precursora mais provável do crescimento do diamante; com isso eles conseguiram prever taxas de crescimento comparáveis às obtidas experimentalmente, sem qualquer parâmetro ajustável. A Figura. 2.15 mostra um possível mecanismo de crescimento de diamante onde os átomos de hidrogênio estão diretamente relacionados com a formação de radicais contendo carbono <sup>[68]</sup>.

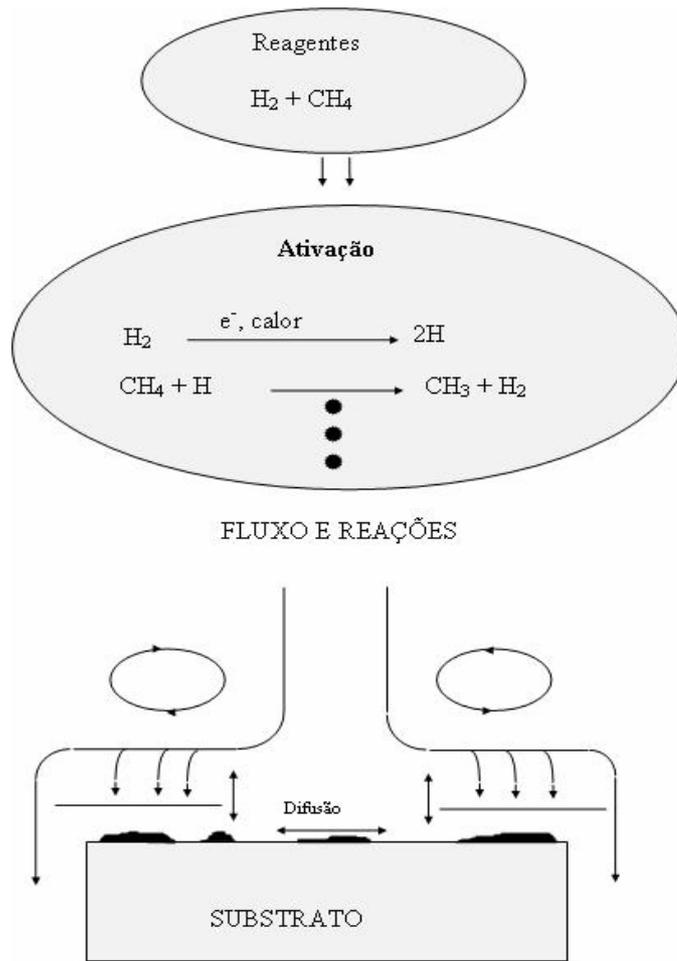


Figura 2.14 – Esquema do processo de crescimento de diamante CVD

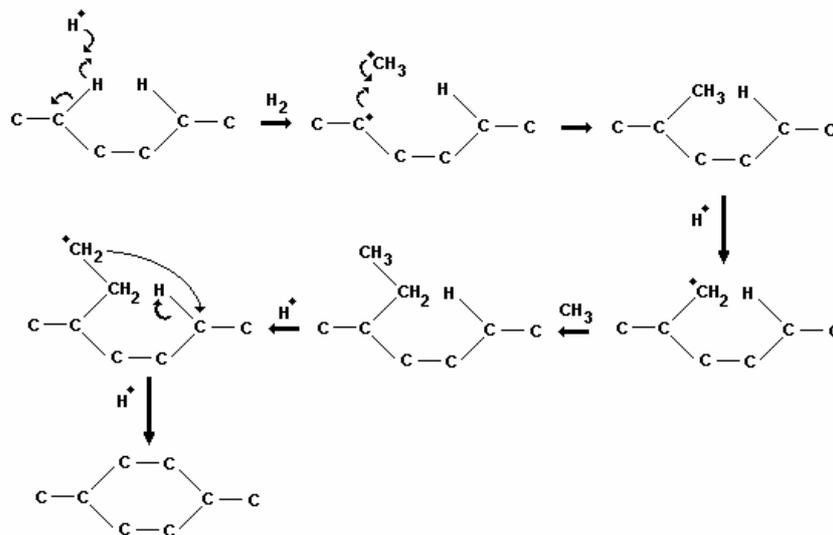


Figura 2.15 – Possível mecanismo de crescimento de diamante CVD {110}

Para o processo de ruptura das moléculas de hidrogênio e dos hidrocarbonetos, podem-se utilizar algumas fontes de energia, dentre elas, o filamento quente,<sup>[69]</sup> plasmas<sup>[70]</sup> entre outros<sup>[71]</sup>.

## **2.14 Processo de Deposição Química, a Partir da Fase Vapor Assistida Por Filamento Quente (HFCVD)**

A técnica de HFCVD é mais estudada dos métodos de crescimento de diamante a baixa pressão, por se tratar da técnica mais simples de ativação, pois tem baixo custo de implementação comparada às outras técnicas, além de facilitar um possível escalonamento industrial para deposição em grandes áreas.

Neste tipo de reator os hidrocarbonetos são misturados em baixas quantidades, com hidrogênio num fluxo contínuo e, ativados termicamente pelos filamentos de tungstênio aquecidos, a altas temperaturas, acima de 2000°C.

Com isso o hidrogênio molecular é dissociado em hidrogênio atômico sobre a superfície dos filamentos o que dá início a ativação do processo. Para reatores com configurações com um único filamento, a região reativa compreender um volume pequeno ao redor do filamento, já os reatores com múltiplos filamentos apresentam uma região reativa maior, porém a distribuição dos filamentos deve obedecer a uma configuração que permita o crescimento de maneira uniforme sobre a superfície do substrato.

Harris et al<sup>[72]</sup> demonstraram que  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$  constituem, junto com o hidrogênio atômico, as principais espécies precursoras durante o crescimento do diamante em reator de filamento quente. May<sup>[73]</sup> mostra através de simulação da composição gasosa das espécies presentes próximo à superfície dos substratos; que durante o crescimento de diamante com a técnica de HFCVD, a taxa de crescimento, a morfologia do filme e o tamanho do cristal são influenciados pela competição entre átomos de hidrogênio, radicais  $\text{CH}_3$ , e

outras espécies  $C_1$  para reagirem com as ligações livres na superfície do substrato.

O filamento deve ser capaz de produzir hidrogênio atômico em grandes quantidades, a ponto de criar uma supersaturação de hidrogênio atômico na região de crescimento, para que este possa estabilizar a superfície do diamante e fazer a erosão preferencial da grafite.

O entendimento completo dos mecanismos, que ocorrem no processo do crescimento de diamante ainda não foi esclarecido [74, 75].

Devido à saturação da atmosfera em hidrocarbonetos, os filamentos reagem em um processo de carbetação, formando  $\alpha$ - $W_2C$ , que afeta a estrutura e a microestrutura do filamento e influencia no processo de nucleação de filmes de diamante, retardando o início da nucleação [76, 77, 78].

Com o aumento da temperatura do filamento, a concentração de radicais metila aumenta de maneira linear, devido à maior decomposição do metano. Porém, quando o filamento atinge a temperatura de 2200°C, a produção de radicais metila atinge um patamar. Com o processo de carbetação a resistência do filamento aumenta de maneira gradual até atingir um patamar. O tempo de carbetação do filamento está ligado diretamente com a concentração de metano da fase gasosa. A Figura. 2.16 mostra o gráfico de um experimento em que foi analisado a resistência em função do tempo [79].

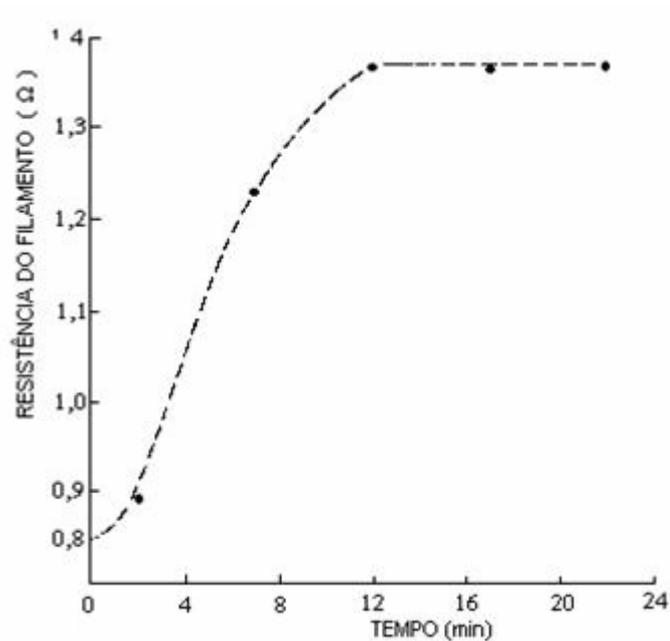


Figura 2.16 – Resistência do filamento versus tempo de carbetação

Existem outros métodos de deposição química de diamante a partir da fase vapor; dentre os quais, o assistido por plasma de microondas (MPCVD); onde o hidrogênio molecular é dissociado através da transferência de energia dos elétrons na bola do plasma. Sendo que a região reativa, neste caso, é coincidente com a região de ativação; assim o substrato é colocado próximo à bola de plasma.

Segundo May<sup>[80]</sup> a potência de um típico reator de microondas (Fig. 2.17) está em torno de 5kW, entretanto as próximas gerações de reatores poderão atingir potências muito superiores (50kW – 80kW) o que permitirá a obtenção de taxas de deposição altas, já que as taxas de deposição nesses reatores são proporcionais à potência

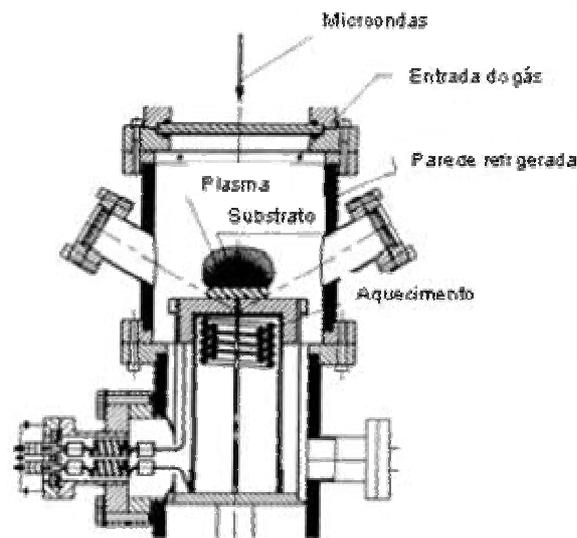


Figura 2.17 – Esquema do crescimento de filmes de diamantes por plasma de microondas.

Há ainda os assistidos por chama de combustão, onde a reação da combustão produz uma fase gasosa muito quente (mais que 3000°C) que produz hidrogênio atômico suficiente e outras espécies de radicais. A adição de hidrogênio à mistura oxi-acetileno reduz a quantidade de carbono amorfo nos filmes de diamante.

## 2.15 Crescimento de Filmes de Diamante sobre Substrato de WC-Co

Parte considerável do mundo industrial é subsidiada pela usinagem de metais; e é devido a fatores como esse que existe um grande interesse, principalmente pelos fabricantes de ferramentas de corte, em aprimorar as propriedades destas ferramentas. Uma alternativa é o revestimento dessas ferramentas com outros materiais ainda mais resistentes ao desgaste. O metal duro por si só já apresenta excelentes propriedades pra aplicação como ferramenta de corte. Por apresentar propriedades únicas, de extrema dureza, baixo coeficiente de atrito e condutividade térmica, os revestimentos de diamante são adequados para corte de materiais duros, para elevadas velocidades de corte e para acabamentos superficiais de alta qualidade. As propriedades exigidas para o substrato do filme de diamante em aplicação de usinagem são: elevada dureza

e tenacidade, compatibilidade química com o diamante, coeficiente de expansão térmica semelhante ao do diamante, e boa capacidade de dissipação de calor. Dentre os materiais encontrados, o carbetto de tungstênio sinterizados por cobalto (WC-Co) é o que apresenta um vantajoso equilíbrio entre estas propriedades.

No entanto, como discutido anteriormente existem algumas dificuldades tecnológicas que precisam ser vencidas. Uma das dificuldades quando se trata de depositar filmes de diamante CVD em substratos de WC-Co está ligada à aderência do filme e ao próprio crescimento. O cobalto presente em carbonetos sinterizados possui efeito negativo no processo de crescimento de diamante CVD, tanto reduzindo a nucleação no momento em que dissolve átomos de carbono da fase gasosa, como catalisando a formação de ligação  $sp^2$  típica da grafite, impossibilitando a formação do filme. Devido a esses fatores, torna-se impossível a deposição do filme de diamante direto no substrato sem um tratamento prévio. Uma saída adotada ao longo dos anos tem sido o emprego de reagente químico para remoção do cobalto até uma profundidade controlada, da superfície de crescimento de diamante [8, 11, 12]. Outra alternativa é a criação de camadas intermediárias na superfície de deposição do filme com a finalidade de barrar a difusão do cobalto para a superfície de deposição. Xu et al. [83] propõe como, alternativa a criação de múltiplas camadas intermediárias de cromo (Cr) e cromo níquel (Cr/N), como forma de impedir a migração do cobalto. Existe ainda a possibilidade da deposição de filmes intermediários de TiC, SiC e W [97, 98] Wang et al. [14, 100] sugeriu um tratamento termoquímico com o uso de uma mistura de compostos de boro, no qual os átomos de boro são difundidos no substrato de WC-Co, formando compostos binários e ternários (CoB,  $CoW_2B_2$  CoWB) com WC da matriz e o boro da mistura, formando uma barreira intermediária como mecanismo bloqueio dos átomos de cobalto. Todos esses pré-tratamentos tem por finalidade minimizar os efeitos negativos do cobalto durante a deposição do filme de diamante sobre substratos de WC-Co.



### **3 Materiais e Métodos para a Deposição de Filmes de Diamante CVD em Substratos de WC-Co.**

A seguir serão discutidas as técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento deste trabalho e logo após, as formas de tratamentos, incluindo o processo de boretação, empregados no substrato de WC-Co para deposição do filme de diamante CVD.

#### **3.1 Técnicas de Caracterização**

As técnicas de caracterização exerceram um dos principais papéis no desenvolvimento deste trabalho, já que ajudaram na compreensão dos efeitos dos tratamentos a que as amostras foram submetidas, assim como no entendimento sobre as melhores condições de crescimento dos filmes de diamante. Após o crescimento, a qualidade do filme de diamante pôde ser investigada e relacionada às suas condições de crescimento. A morfologia, pureza, cristalinidade, defeitos de rede, stresses intrínscico e extrínscico podem ser estudados.

##### **3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX**

Exercendo papel fundamental nos processos analíticos, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), tornou-se amplamente utilizada a partir da década de 60. O MEV produz imagens de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra sólida ou em pó, com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 e 50keV. O fenômeno mais importante, para a microscopia de varredura, dos que ocorrem na superfície, pelo impacto de elétrons, é a emissão de elétrons secundários, já que a corrente de elétrons emitida é coletada e ampliada. Pela emissão de elétrons secundários a topografia de uma amostra pode ser visualizada com uma riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançadas por um microscópio óptico <sup>[81, 82]</sup>. Outro fenômeno importante devido ao impacto dos elétrons é a emissão de raios-X pelo material sob análise. Como os raios-X emitidos são característicos do material, é possível fazer uma Análise por dispersão de

raios-X, do Inglês: Energy Disperse X-ray (EDX), para conhecer a composição química da amostra.

Neste trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram usadas para examinar as interfaces e a topografia das amostras. As análises por EDX foram utilizadas para avaliar a composição química elementar e, usando os recursos de varredura sobre uma linha (line scan), foi possível examinar a distribuição em contagem dos elementos ao longo da interface. Todas estas análises e imagens foram realizadas num microscópio da marca JEOL JSM-5310 pertencente ao LAS/INPE.

### 3.1.2 Ensaios de Resistência mecânica – Indentador Rockell

Para os testes de aderência foram realizados ensaios com uma máquina de indentação de dureza Rockwell com ponta de diamante-120° (Fig.3.1 - ponta Rockwell C), variando as cargas com a finalidade de analisar a aderência do filme de diamante com o substrato, observando a carga crítica necessária para provocar o início da trinca lateral no filme (Fig. 3.2). Este é considerado um dos melhores métodos para testes de aderência entre o filme depositado e o substrato.<sup>[83, 84 85, 86]</sup>

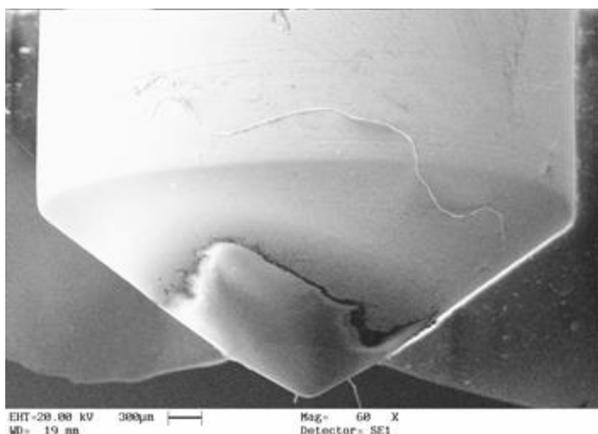


Figura 3.1 – Imagem MEV do indentador de diamante para o ensaio Rockwell

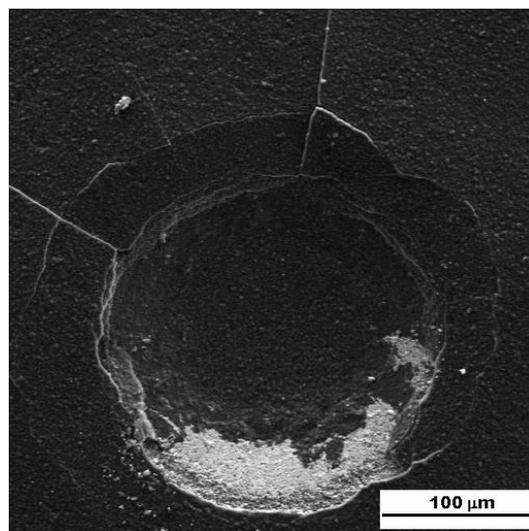


Figura 3.2 – Imagem MEV de uma indentação com carga de 70Kgf.

Nesta técnica, dois parâmetros podem ser utilizados para determinar o grau de aderência do filme fino ao substrato: a carga crítica para início da formação de trinca lateral e a inclinação da curva “carga de indentação *versus* diâmetro da trinca lateral”. O segundo parâmetro permite uma identificação mais completa da evolução da falha do conjunto filme-substrato, entretanto requer uma quantidade maior de indentações, o que significa maior quantidade de amostras e maior tempo de análise. As impressões foram feitas, usando um durômetro da marca Reicherter, modelo Briviskop BVR 187.5, pertencente ao SEMA/INPE.

### **3.1.3 Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica muito conveniente para determinar a presença das diversas fases do carbono, e serve como uma impressão digital dos diferentes materiais carbonáceos. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula, num determinado estado inicial de energia. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere daquele que incidiu sobre a amostra.

Por ser uma técnica não-destrutiva, suas aplicações variam desde análises qualitativas até quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas como a química, física e a biologia. Muitas vezes, é usada simplesmente para identificar uma espécie química, em outros casos, associada ao espectro de absorção no infravermelho, é usada para deduzir a simetria das espécies químicas, atribuir as frequências vibracionais obtidas dos respectivos modos de vibração, obter constantes de força, etc.

Para o diamante-CVD e outras formas alotrópicas de carbono, a técnica tem-se constituído num dos importantes recursos para a caracterização, visto que não é uma técnica destrutiva e possibilita a identificação de diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor a amostra. Os espectros de espalhamento Raman, neste trabalho, foram obtidos usando um equipamento Micro-Raman Sistema 2000 de Renishaw, pertencente ao LAS/INPE.

Nas Figuras 3.3a e 3.3b têm-se exemplos de espectros de espalhamento Raman do diamante natural e de um filme de diamante-CVD. A posição do pico de espalhamento Raman em  $1332\text{ cm}^{-1}$ , observada em ambos os espectros, corresponde ao diamante. A banda centrada em torno de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que aparece no espectro de espalhamento Raman do diamante-CVD, corresponde ao carbono amorfo <sup>[87, 88]</sup>.

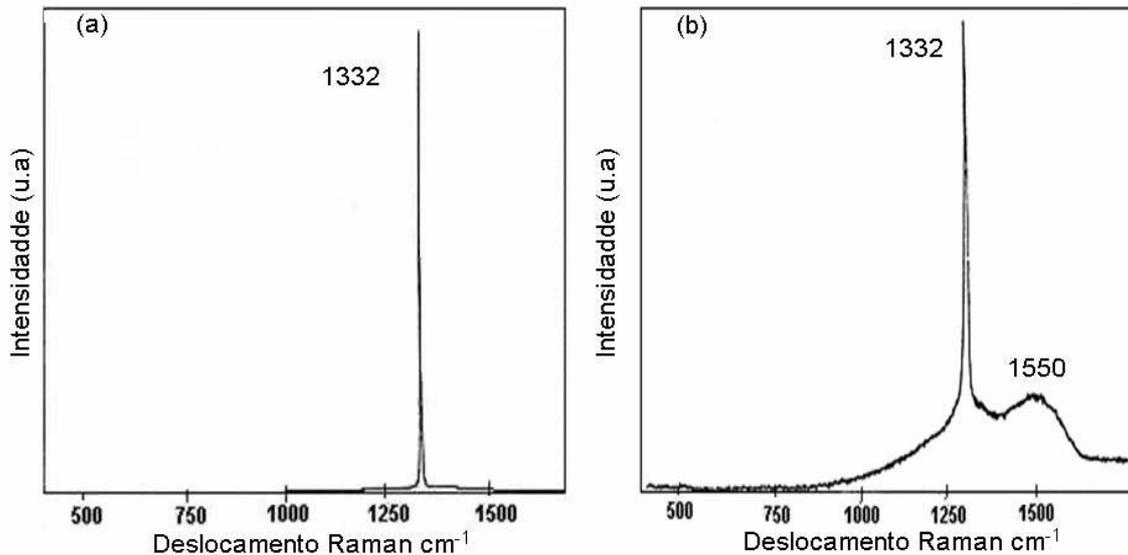


Figura 3.3 – Espectros Raman a) do diamante natural e b) do diamante CVD com a banda do carbono amorfo.

A espectroscopia Raman, em particular do diamante, é sensível ao estado de tensão da rede cristalina, o que é identificado pelo deslocamento da posição do pico Raman, com relação ao pico do material não tensionado. Com base na equação Eq.(3.1), desenvolvida por Ager e Drory <sup>[89, 90]</sup> é possível calcular quantitativamente o nível de tensão compressiva do filme de diamante depositado sobre a amostra.

$$\sigma = -0.567(v_m - v_0) \quad \text{(Eq 3.1)}$$

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

### 3.1.4 Perfilometria Ótica

Devido à penetração da ponta de diamante, ocorre uma elevação do substrato ao redor da indentação, formando uma topografia na forma de uma onda circular. As tensões associadas à zona plástica ao redor da indentação são responsáveis pela extensão das trincas laterais ao longo da interface filme-substrato. As análises dessas deformações foram feitas com o auxílio de um perfilômetro ótico no qual foi possível definir com precisão o perfil dessas deformações, conforme exemplificado na Fig. 3.4 assim como, também, a rugosidade do filme.

Para essas medidas foi usado um perfilômetro ótico da VEECO, modelo NT 1100 de propriedade do LAS/INPE.

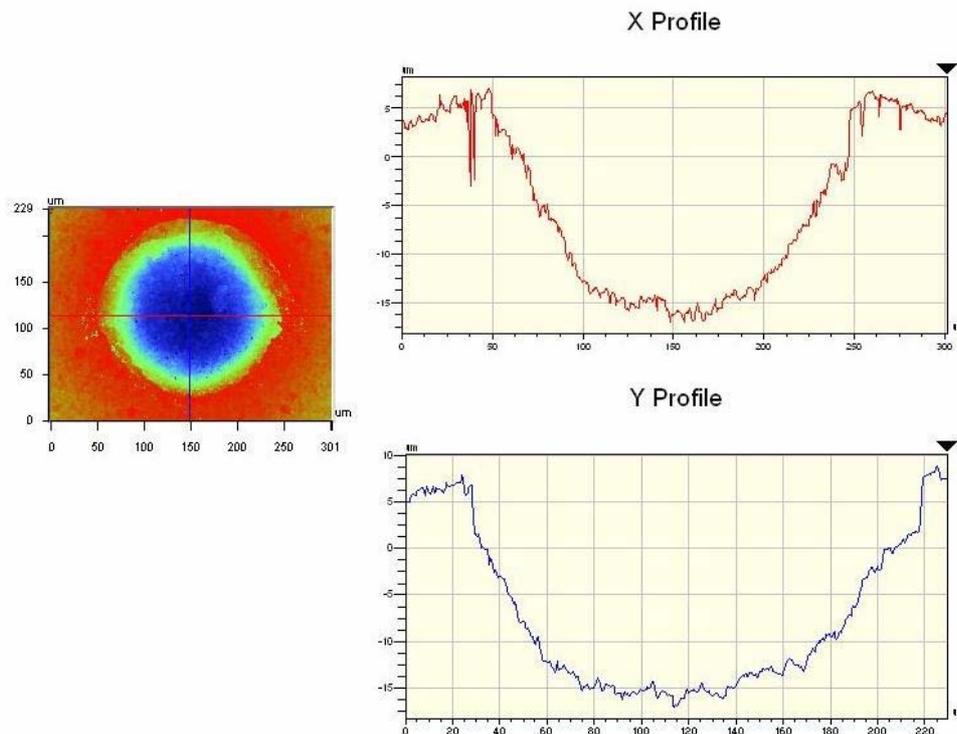


Figura 3.4 – Perfil da indentação com carga de 60kgf

### 3.1.5 Difractometria de Raios-X

A técnica de difração de raios X analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva.

Esta técnica foi utilizada na identificação do carbetto de tungstênio (WC-Co) e para estudar as modificações sofridas pelo substrato com a difusão do boro, após o processo de termodifusão. Os difratogramas deste trabalho foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, localizado no LAS/ INPE. A configuração usada neste aparelho para obtenção dos difratogramas foi a geometria de Bragg-Bretano ( $\theta - 2\theta$ ). Para garantir o alinhamento da superfície de análise no difratômetro, foi utilizado um suporte especial, com base de vidro, projetado de forma que a superfície da amostra a ser analisada ficava em paralelo ao suporte, conforme representado na Figura. 3.5.

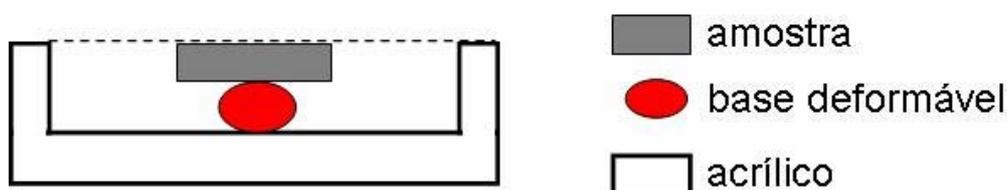


Figura 3.5 – Esquema (visão lateral) do suporte utilizado para medidas de difração de raios-X.

### 3.2 Caracterização e Preparação da Superfície do Substrato de WC-Co

As amostras de WC-Co que foram empregadas nesse trabalho como substratos possuem classificação ISO K10 as quais apresentam concentrações de cobalto em torno de 6%. Essas amostras foram cortadas em pastilhas de 2 mm de espessura por 10 mm de diâmetro (Figura 3.6), a partir de brocas e cilindros de WC-Co adquiridos comercialmente. As pastilhas foram cortadas com auxílio de um equipamento de corte com disco de diamante, modelo 650

da fabricante SBT (South Bay Technology. Inc), que é mostrado na fotografia da Fig. 3.7.



Figura 3.6 – Pastilhas de WC-Co

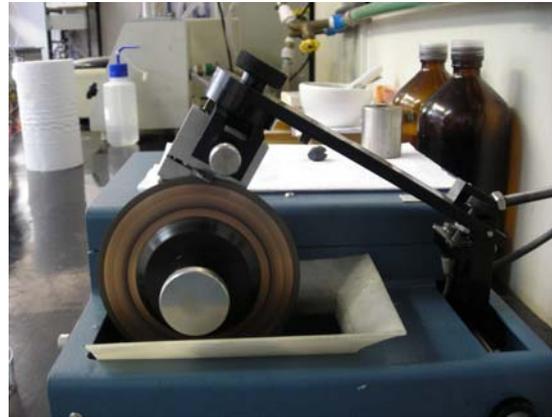


Figura 3.7 – Máquina usada no corte

Foram feitas análises por difração de raios-X (Fig. 3.8) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Fig. 3.9), para saber se a composição e a granulometria do material condizia com o descrito pelo fornecedor.

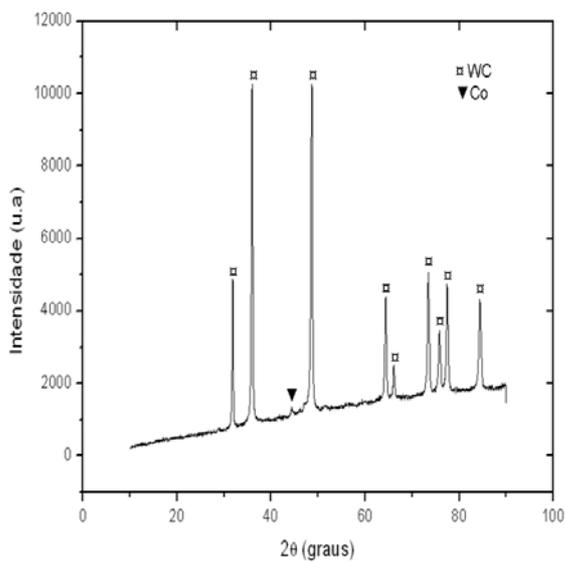


Figura 3.8 – Espectro de difração de raios-X do WC-Co.

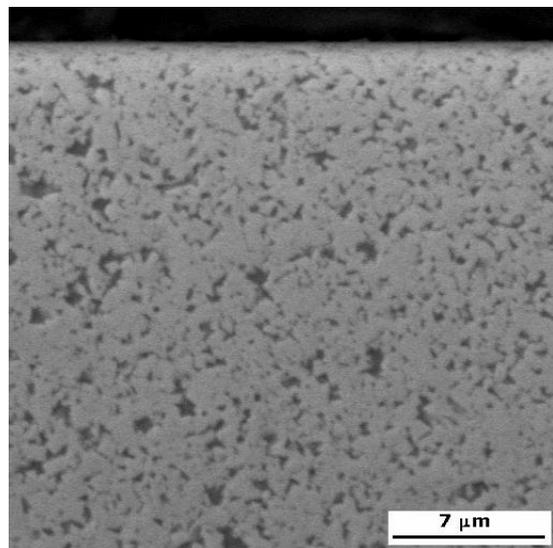


Figura 3.9 – Imagem MEV da amostra WC-Co.

Após o corte as amostras foram submetidas a um trabalho de polimento em feltro usando pasta de diamante com granulometria de 6µm e 1µm, auxiliado por uma politriz. Posteriormente as amostras foram limpas e submetidas ao processo de boretação.

### 3.2.1 Processo de Boretação

O processo de boretação consiste em um dos pré-tratamentos empregados nesse trabalho, que tem por finalidade impedir a difusão do cobalto para a superfície durante o processo de crescimento do filme. Esse tratamento é feito através da termodifusão do boro por um processo termoquímico, misturando pós com porcentagem em massa pré-estabelecida. Essa mistura é colocada em um cadinho de aço inoxidável (Fig. 3.10) e em seguida, levada ao forno tipo mufla (Fig. 3.11) com temperatura de trabalho em torno de 1000°C.

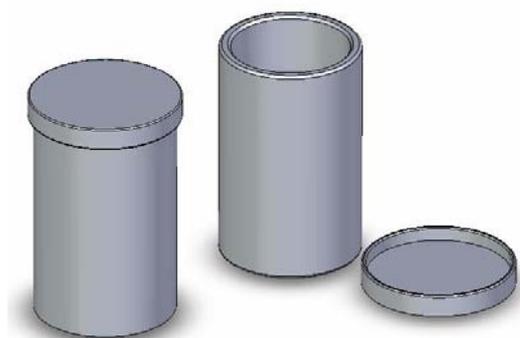


Figura 3.10 – Modelo de Cadinho



Figura 3.11 – Forno tipo mufla

No processo de deposição de diamante CVD sobre carbeto de tungstênio, o cobalto presente no substrato, representa o maior vilão, impedindo o crescimento do filme por favorecer a formação de ligações  $sp^2$  típica do grafite. A partir do trabalho realizado por Edwards <sup>[18]</sup> e por outros, iniciamos esse trabalho com o intuito de comprovar a eficácia da boretação no processo de contenção do cobalto para a superfície do substrato. A principal vantagem desta alternativa é a aplicação direta sobre as ferramentas de WC-Co encontradas comercialmente.

Para o entendimento sobre a influência de cada um dos pós usando no processo de boretação, Edwards realizou uma serie de experimentos variando as concentrações, estabelecendo com isso, que a quantidade ideal de pós para a formação da barreira responsável pela contenção do cobalto pra a superfície era: 70%SiC, 15%B<sub>4</sub>C, 10%KFB<sub>4</sub> e 5%C. Ele observou ainda que o tempo necessário para a termodifusão do boro, girava em torno de 4 a 5 horas, assim como a melhor temperatura de trabalho era de 1000°C. Os pós eram pesados com o auxilio de uma balança de precisão. Após essa pesagem os pós eram mistura em um pyrex, afim de se obter uma maior homogeneidade nas misturas dos pós.

Para o processo da boretação foram empregadas cerca de 10g de pós nas seguintes concentrações:

- 15% (B<sub>4</sub>C) – carboneto de boro
- 10% (KBF<sub>4</sub>) – fluoborato de potássio
- 5% (C) - grafite
- 70% (SiC) – carboneto de silício.

Em seguida foram misturados e colocados num cadinho de aço inoxidável 304, de (50x25)cm semelhante ao descrito na Figura 3.10, e levado ao forno (Fig. 3.11) a uma temperatura de 1000°C, por um período de 15 minutos para um aquecimento prévio antes de colocar a amostra. Este aquecimento prévio sem a amostra é fundamental para evitar a fragilização da camada superficial.

A temperatura de boretação de 1000°C apresenta maior eficácia no processo de termodifusão de boro, o que fornece uma maior camada de boreto, com espessura em torno de 5 a 10µm de profundidade, em um período de 5 horas. Posteriormente ao tratamento térmico, as amostras eram submetidas a um trabalho metalográfico com lixa de granulometria 2000, para retirada do excesso de pós e em seguida eram limpas com álcool isopropílico em banho de ultra-som.

### **3.2.2 Ataques Químicos**

Parte fundamental desse trabalho, os ataques químicos foram realizados com dois objetivos principais. O primeiro era feito em solução ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas proporções de 2:8 <sup>[91]</sup> por 15s, para eliminar o cobalto livre na

superfície. O segundo lugar era feito com solução alcalina, usando o reagente de Murakami –  $\text{KOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$ , nas proporções de 1:1:10, por um período de 120s, para aumentar a rugosidade e facilitar a adesão do filme de diamante <sup>[13, 92, 93]</sup>. Na literatura encontra-se referencias a cerca da utilização de outros reagentes, porém com o mesmo propósito <sup>[8, 94]</sup>.

### **3.2.3 Preparação para o crescimento de diamante**

Para aumentar a taxa de nucleação e o crescimento do filme, as amostras foram imersas em uma dispersão de pó de diamante, com granulometria de  $0,25\mu\text{m}$ , em hexano, por 1h em banho de ultra-som. O controle da nucleação é importante na obtenção de filmes de diamante com excelentes propriedades, onde cada grão de diamante contribui nas características que estes filmes terão em diversas aplicações. 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 melhora na adesão entre o filme e o substrato <sup>[95]</sup>.

### **3.2.4 Crescimento do Filme de Diamante CVD**

Para o crescimento dos filmes de diamantes, foi usado um reator de HFCVD, conforme descrito (Fig. 3.12a), composto por um conjunto com 6 filamentos de tungstênio com diâmetro de  $125\mu\text{m}$ , equidistantes por 3 mm, mantidos numa temperatura de aproximadamente  $2200^\circ\text{C}$ , com concentrações de 2% de metano, 2% $\text{CF}_4$  e 96% de hidrogênio, num fluxo total de 100sccm. A pressão de trabalho da câmara será mantida em torno de 50Torr, enquanto o substrato é aquecido a uma temperatura que varia de  $700^\circ\text{C}$  a  $900^\circ\text{C}$ , com o auxílio de uma resistência de tungstênio que fica na parte interna do porta substrato envolto por material cerâmico, ligada a um variac.

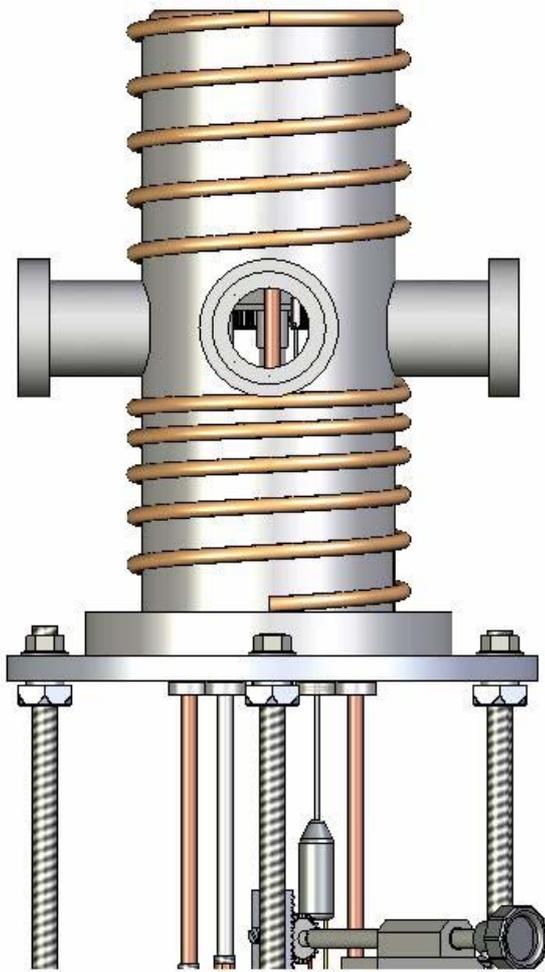


Figura 3.12a – Reator de HFCVD usado nesse trabalho

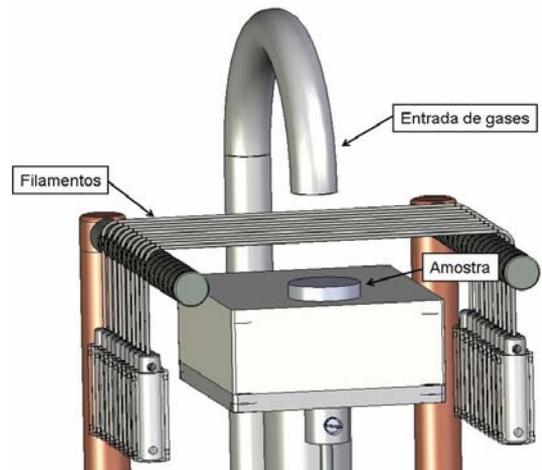


Figura 3.12b – Parte interna do reator

Para uma leitura mais precisa da temperatura na amostra o porta substrato possui um orifício que permite que o termopar encoste-se na amostra (Figura 3.12b).

Um fato interessante é que tanto o filamento quanto a resistência do porta substrato reagem com o gás do processo, absorvendo carbono e formando carbeto de tungstênio. Isso aumenta a resistividade do material, e faz com que ele atinja temperaturas maiores. Por outro lado, a vida útil tanto do filamento quanto da resistência diminui, pois são fragilizados pelo processo, exigindo que seja feita a troca a cada crescimento, na grande maioria das vezes.

Na Figura. 3.13 é mostrado um desenho esquemático do sistema experimental usado nesse trabalho.

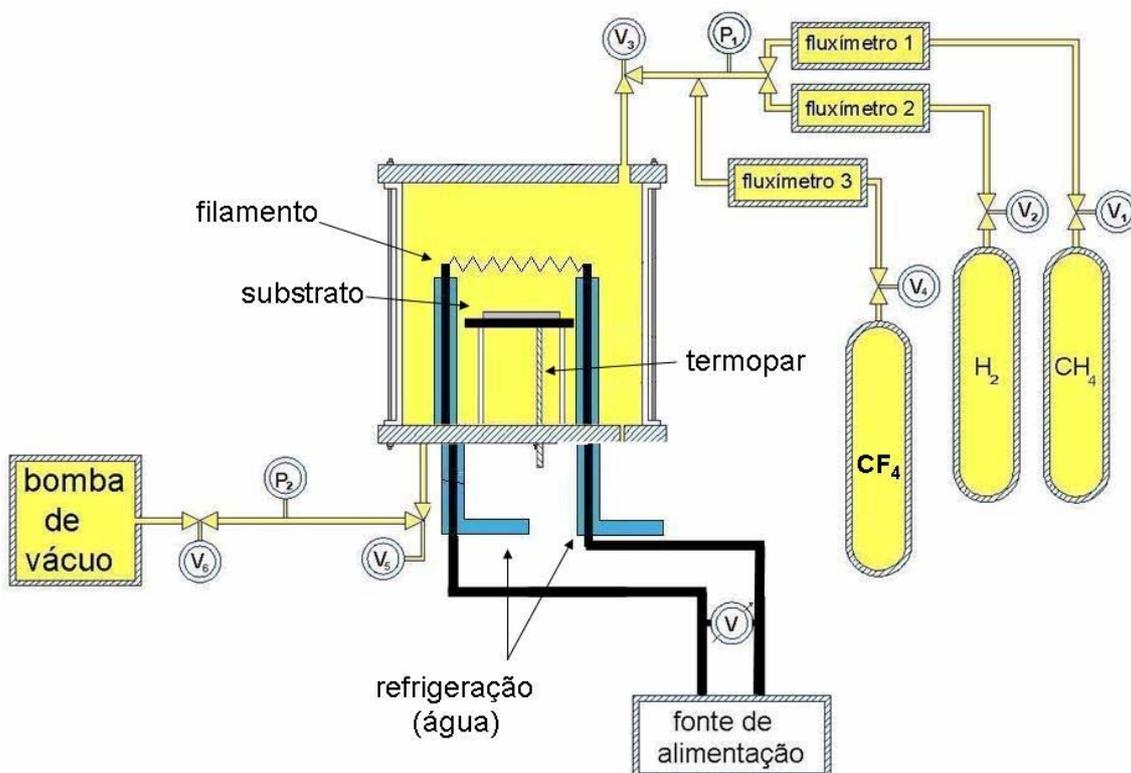


Figura 3.13 – Esquema da montagem experimental para o crescimento de diamante

Os gases hidrogênio ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ) são mantidos em recipientes distintos, e misturados após a passagem por três fluxímetros digitais. Após a passagem pelo fluxímetro, são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa. Esta câmara é ligada a uma bomba de vácuo tipo E2M8 – BOC – Edwards, que mantém a pressão constante no seu interior, propiciando uma das condições de crescimento do diamante. O conjunto com seis filamentos são alimentados por uma fonte de tensão AC de 220 V. Os passantes de corrente são blindados e refrigerados à água.

## 4 Resultados

### 4.1 Controle da Difusão do Cobalto para Superfície do Substrato de WC-Co

Assim como acontece em outros processos CVD, a presença do cobalto em substratos de carбето de tungstênio tem influência negativa nos revestimentos de filmes de diamante CVD. Muitas tentativas têm sido feitas para resolver este problema, incluindo ataques com soluções ácidas <sup>[13]</sup>, e deposição de filmes intermediários (TiC, SiC, W) <sup>[96, 97, 98, 99]</sup> para impedir a difusão do cobalto para a superfície, além do processo de boretação <sup>[82]</sup>.

A Figura.4.1 mostra a imagem MEV da interface de uma amostra, onde foi realizado a boretação nas condições descritas anteriormente, através do processo desenvolvido por Edwards <sup>[17]</sup>, onde se observa a formação da camada intermediária, responsável pelo bloqueio do cobalto para a superfície.

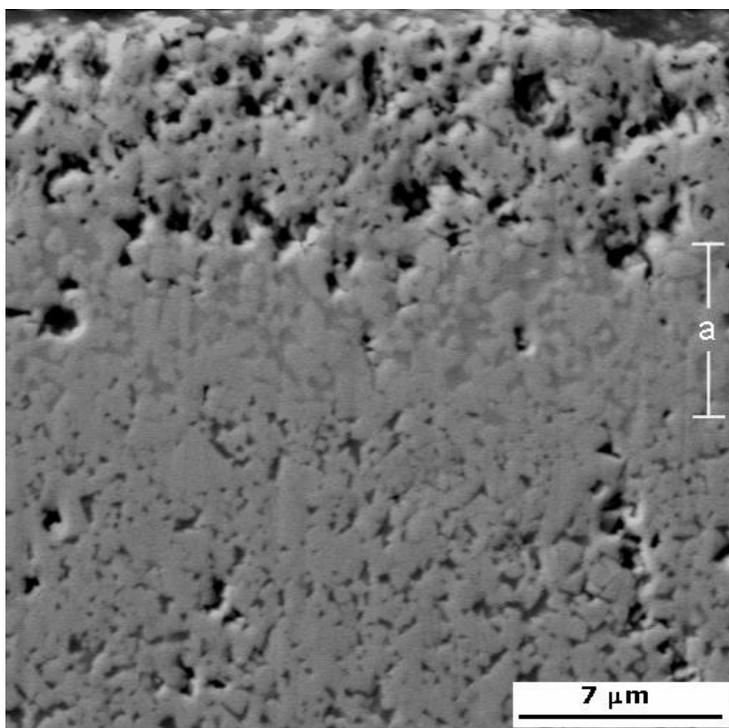


Figura 4.1 – Imagem MEV da interface boretada

Após o processo de boretação foi feito um raio-x da amostra. A análise por difração de raios-X é importante para identificar os picos característicos das novas fases formadas, após a boretação <sup>[100]</sup> (Fig.4.2).

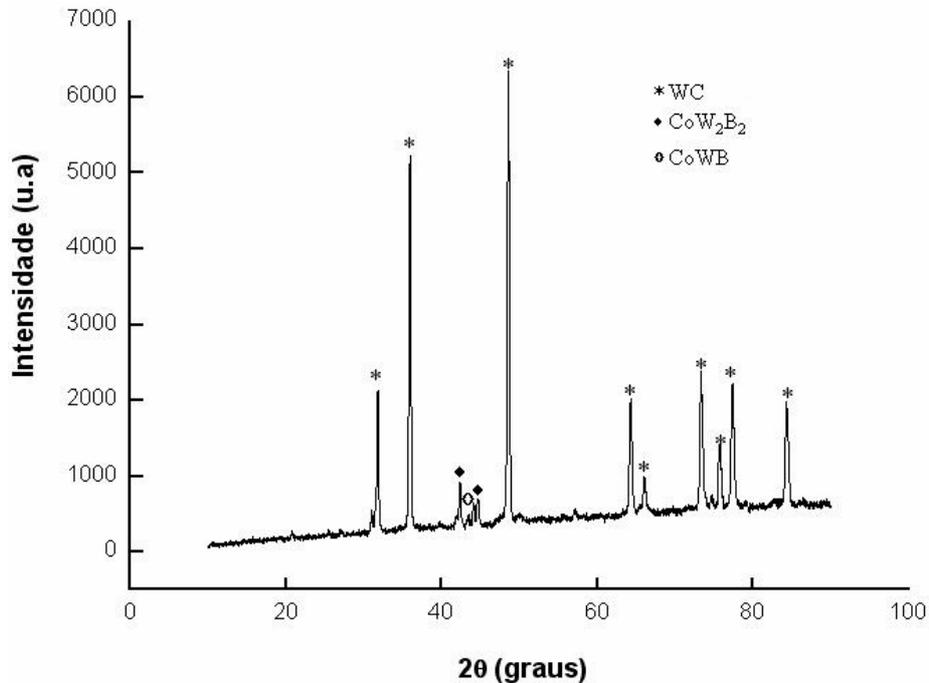


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da amostra boretada

A partir do difratograma é possível notar que ocorreu a formação de novas fases, com destaque para as fases ternária  $\text{CoW}_2\text{B}_2$  e  $\text{CoWB}$ . Além destas fases, algumas amostras analisadas, apresentavam fases binárias do tipo  $\text{CoB}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  o que indicava que o cobalto nessa região não se apresenta mais livre como na matriz original <sup>[101]</sup>. Com os resultados promissores do processo de boretação, foi crescido o filme de diamante, sem submeter essas amostras a ataques químicos, submetendo somente a um banho de ultra-som, numa dispersão de pó de diamante, com granulometria de  $0,25\mu\text{m}$  em hexano por 1h, para aumentar a nucleação durante o crescimento do filme.

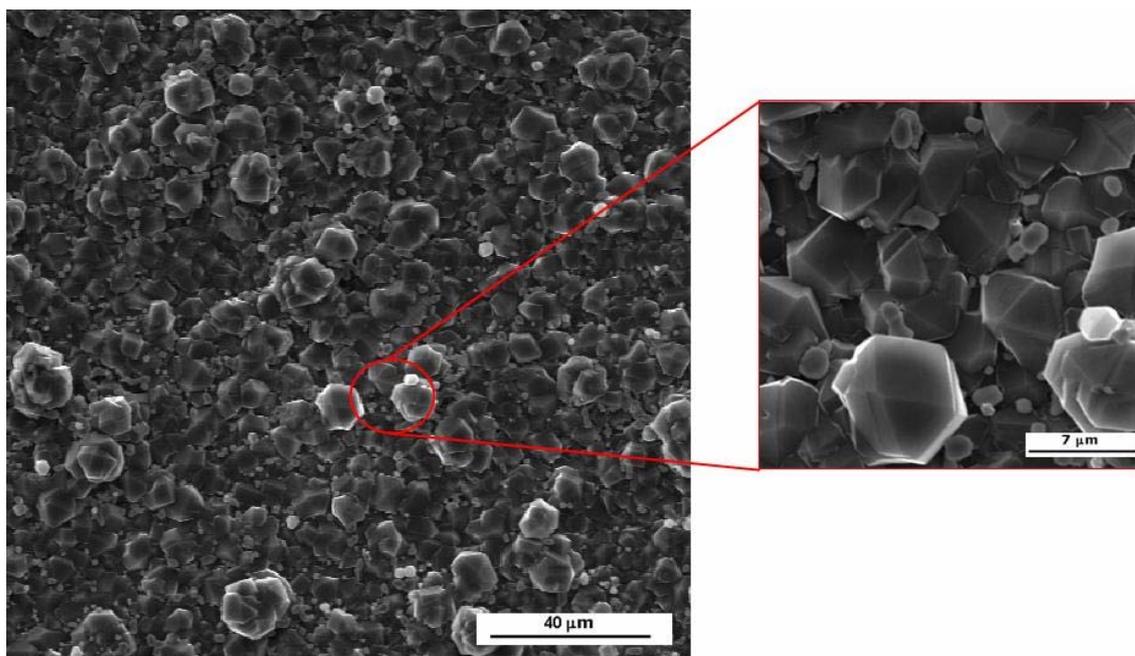


Figura 4.3 – Imagem MEV de filme de diamante CVD sobre WC-Co

A Figura.4.3 mostra a imagem MEV de um filme de diamante crescido por um período de 5h, em uma atmosfera com 2%CH<sub>4</sub> e 98%H<sub>2</sub>, mantido numa pressão constante de 50Torr. Esses parâmetros de crescimento foram adotados por oferecer as melhores condições para o crescimento dos filmes. Para concentrações de CH<sub>4</sub> superiores a 3% observa-se uma redução abrupta na produção de hidrogênio atômico <sup>[11]</sup>. Nesta amostra o crescimento ocorreu de maneira parcial, apresentando pouca aderência. A partir da análise por microscopia eletrônica de varredura, feita na região onde o filme cresceu, foi possível observar o crescimento irregular do filme. Com auxílio da técnica semi-quantitativa de EDX (Energy Disperse X-Ray), tornou-se possível a identificação de partículas de cobalto (Co), que haviam migrado para a superfície do filme durante o crescimento. Esta análise indica que mesmo com o processo de boretção ainda era evidente a presença de cobalto livre na superfície, ocasionando assim a migração para a superfície do filme. Segundo Mehlmann et al <sup>[102]</sup> o cobalto interage com o crescimento dos cristais de diamante. Esta interação resulta numa dissolução parcial dos cristais de diamante e na redução do carbono saturado.

Durante o crescimento o cobalto tende a migrar para superfície; devido a esse deslocamento no substrato, as partículas de cobalto podem se reagrupar e aumentar de tamanho <sup>[103, 104]</sup>.

A Figura 4.4 mostra um possível mecanismo de nucleação e crescimento do diamante vinculado à difusão do cobalto.

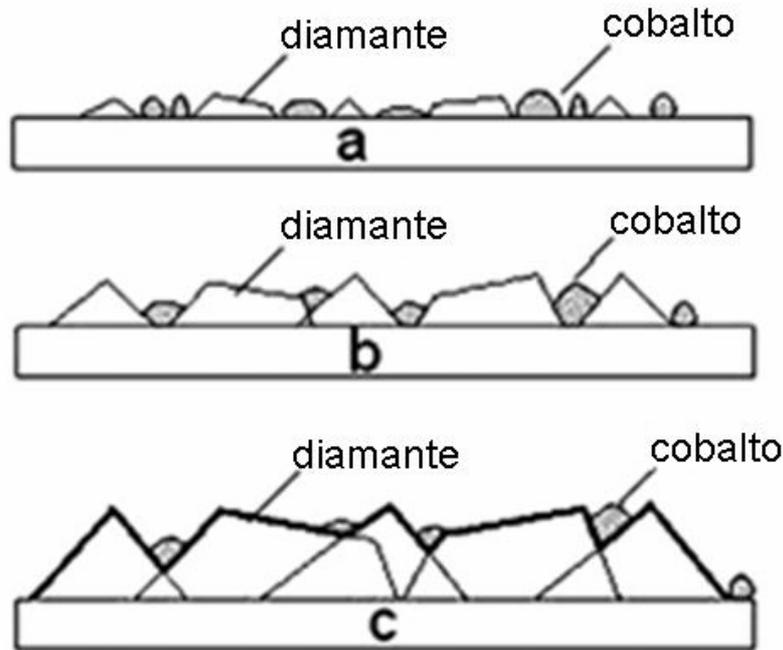


Figura 4.4 – Modelo de mecanismo de nucleação e crescimento do filme <sup>[102]</sup>

Como a análise de difração de raio-X indica que o cobalto presente na superfície da amostra estaria formando uma fase estável (principalmente o  $W_2CoB_2$ ), a presença de cobalto livre observada por EDX, após o crescimento de diamante, poderia significar a ineficiência destas fases estáveis em bloquear o migração do cobalto, ou, simplesmente, que cobalto não reagido havia sido deixado livre sobre a superfície, após o processo de boretação. Como era improvável a migração de cobalto através da camada boretada, introduziu-se um passo que permitissem a eliminação do cobalto livre na superfície após o processo de boretação.

## 4.2 Uso de Reagentes Químicos

Uma saída adotada foi o uso de reagentes químicos, que permitissem atacar de maneira direta o cobalto na superfície do substrato; já muitos resultados publicados na literatura <sup>[13, 81, 82]</sup> indicavam o ataque ácido como meio de eliminação do cobalto nos substratos de WC-Co para deposição do filme de diamante. As imagens (Fig.4.5, Fig.4.6) a seguir mostram a superfície e o EDX da amostra boretada após o ataque ácido com uma solução de  $H_2SO_4 + H_2O_2$  nas proporções de 2:8, por um período de 60s em banho de ultra-som.

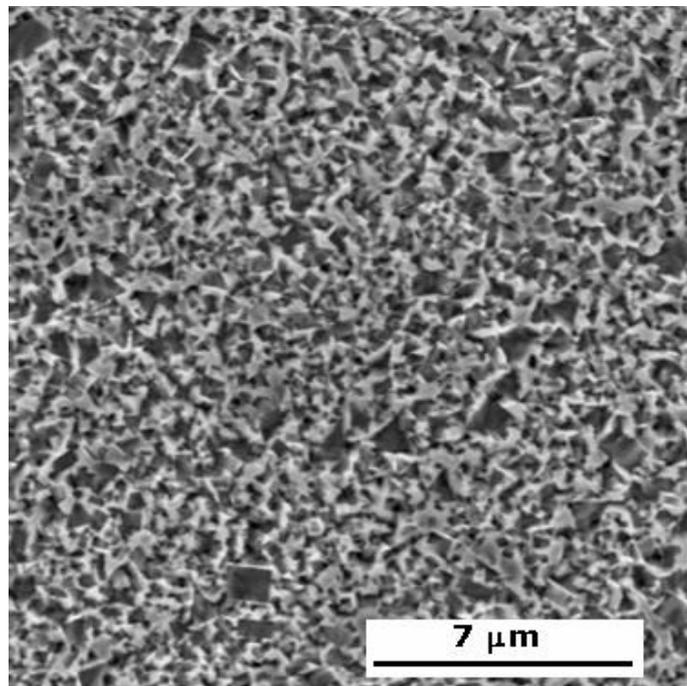


Figura 4.5 – Imagem MEV do substrato de WC-Co atacado com ácido.

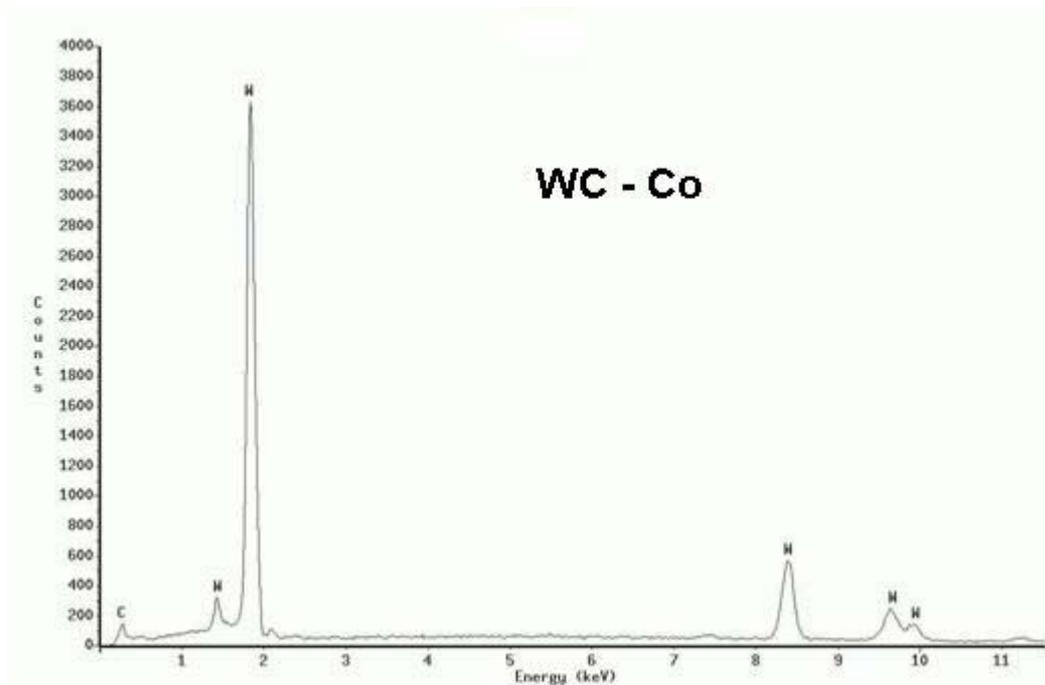


Figura 4.6 – EDX da amostra da amostra WC-Co, atacada com ácido após a boretação

Observando a imagem MEV e o EDX feito na amostra boretada, posterior ao ataque ácido, fica evidente a eficiência do ataque no processo de remoção do cobalto livre na superfície.

Após diversos resultados mostrando a eficácia do ataque, optou-se por depositar os filmes de diamante.

A Figura. 4.7 mostra a imagem do filme de diamante depositado sobre o substrato de WC-Co, após a boretação e o ataque ácido. Nas amostras que se sucedem aos ataques com ácidos, os filmes não mais apresentaram as partículas de cobalto que, nos filmes anteriores, haviam migrado para a superfície. Portanto, ficou evidente que mesmo com o processo de boretação era necessário a realização da limpeza superficial do substrato com a solução ácida para eliminar o cobalto da superfície.

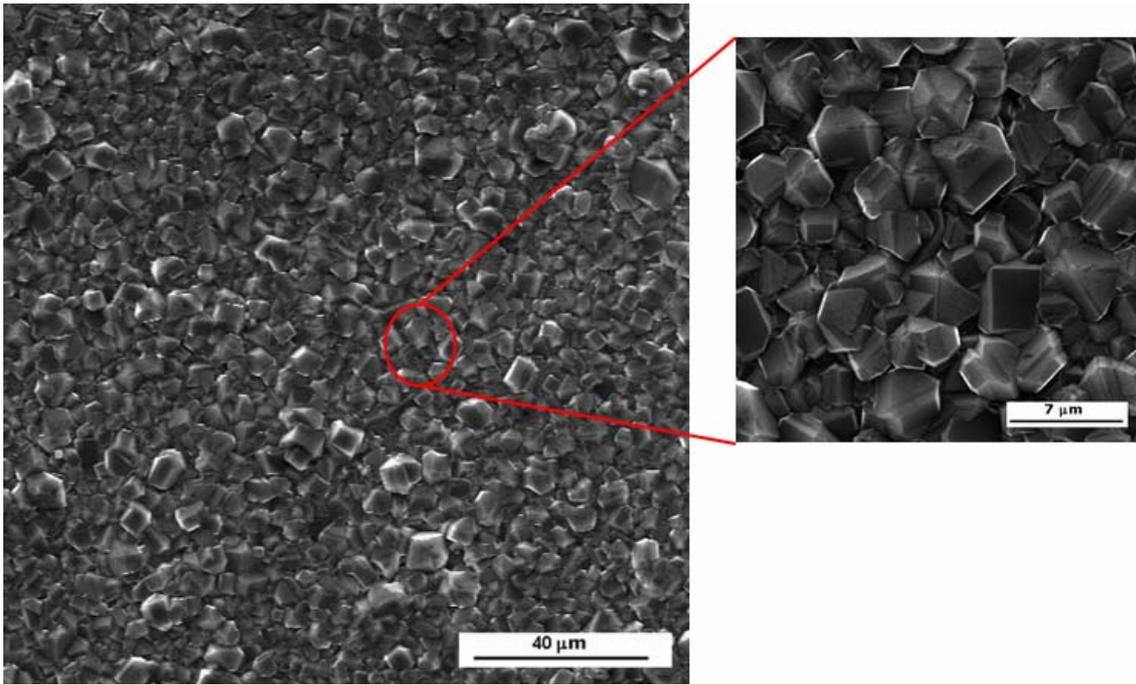


Figura 4.7 – Imagem MEV do filme deposita sobre o WC-Co, após a boretação e o ataque ácido.

Por outro lado, mesmo apresentando uma boa qualidade sem a presença do cobalto, os filmes depositados apresentavam uma baixa aderência entre o filme o substrato. Fato confirmado tanto por diversas observações de delaminação espontânea do filme quanto por ensaios de resistência mecânica com o auxílio do indentador.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram duas dessas amostras que foram submetidas aos testes de indentação, após o crescimento.

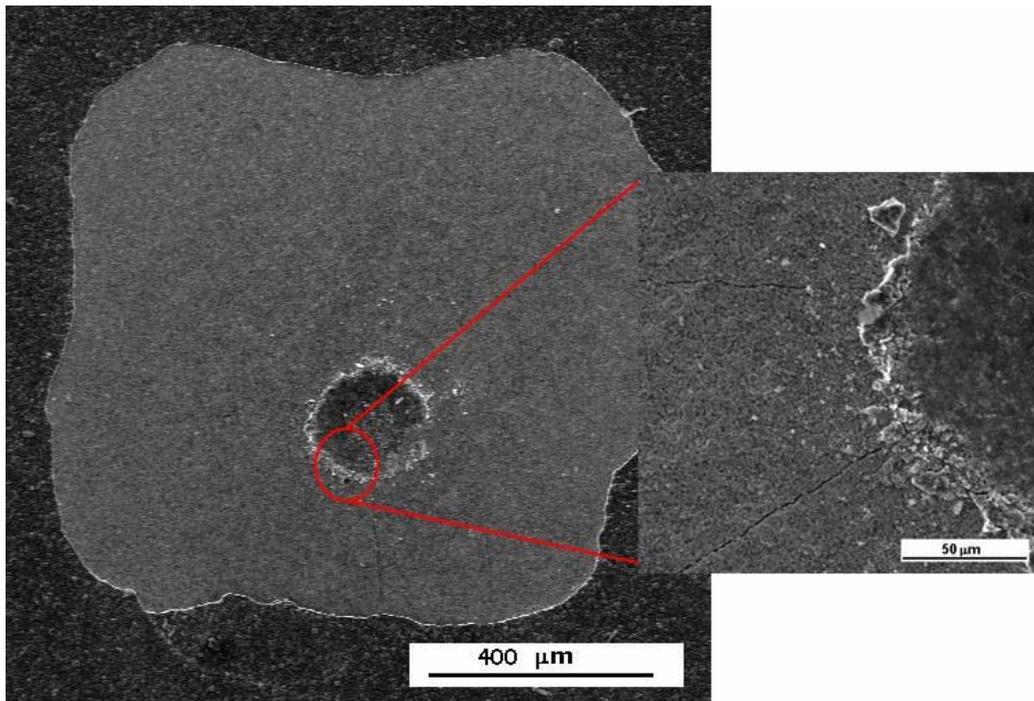


Figura 4.8 – Imagem MEV, indentação com carga de 60kgf

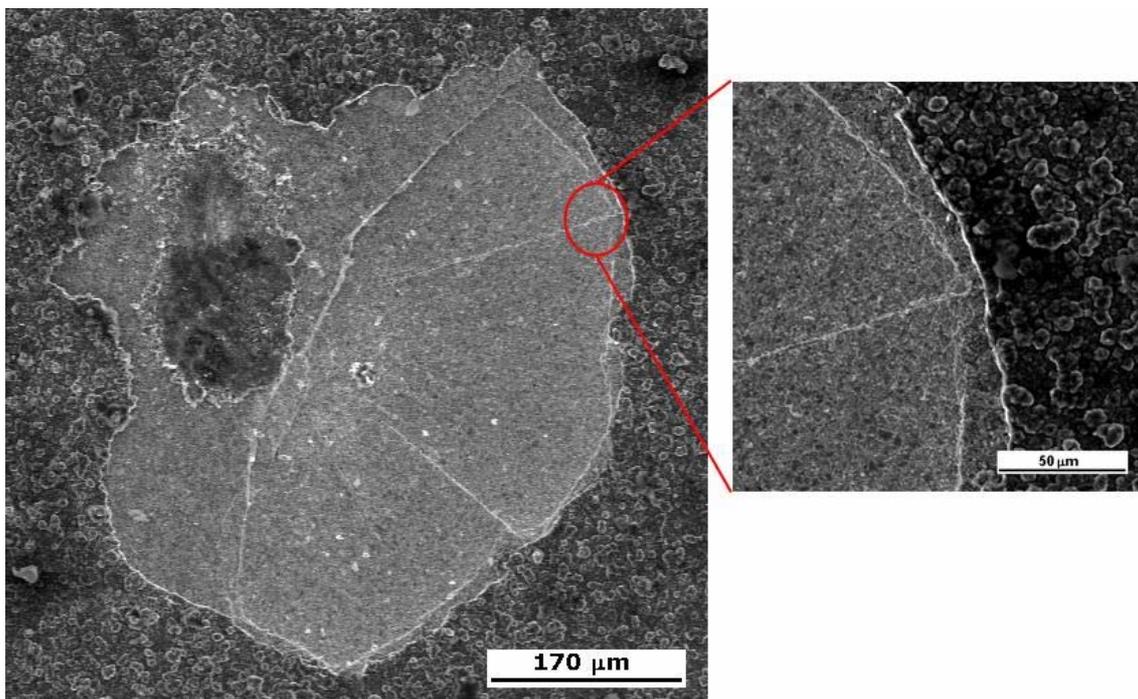


Figura 4.9 – Imagem MEV, indentação com carga de 70kgf

Na Figura. 4.8 pode-se observar que a área que compreende a circunferência da indentação, o filme delaminou por completo, apresentando uma baixa

aderência. Em muitas das amostras esse comportamento se repetiu para cargas ainda menores. Foi necessário um estudo mais detalhado para verificar a principal causa desse comportamento

Na Figura 4.9, além de apresentar um comportamento semelhante ao da figura anterior, nota-se que houve o “arrancamento” não só do filme, mas da camada boretada. O que indicava uma fragilização superficial, provavelmente devido ao ataque ácido a que as amostras eram submetidas no processo de remoção do cobalto.

A partir desta conclusão iniciou-se um estudo de redução do tempo e da intensidade do ataque ácido, com o objetivo de remover o cobalto livre na superfície sem fragilizar de maneira significativa o substrato.

Porém, no decorrer dessa investigação ficou claro que a redução do tempo de ataque ácido tinha pouca ou nenhuma influência sobre a região fragilizada da superfície. A simples realização do MEV da interface logo após o processo de boretação já mostrava a região fragilizada (Fig. 4.10). Isto levava a confundir com o ataque ácido a que as amostras eram submetidas. Um estudo minucioso no processo pós-boretção levou à conclusão que o aparecimento da região fragilizada, dava-se devido ao processo de boretação propriamente dito, e não ao ataque ácido.

Interessante notar que esta região fragilizada existia desde o início dos estudos (vide Fig. 4.1), mas não existia ainda consciência de sua influência no processo.

As suspeitas davam conta de que o aparecimento da região fragilizada era devido à ausência do cobalto na matriz, pois para formar a fase ternária ( $\text{CoW}_2\text{B}_2$ ) responsável pela barreira de contenção contra a migração, era necessário o cobalto.

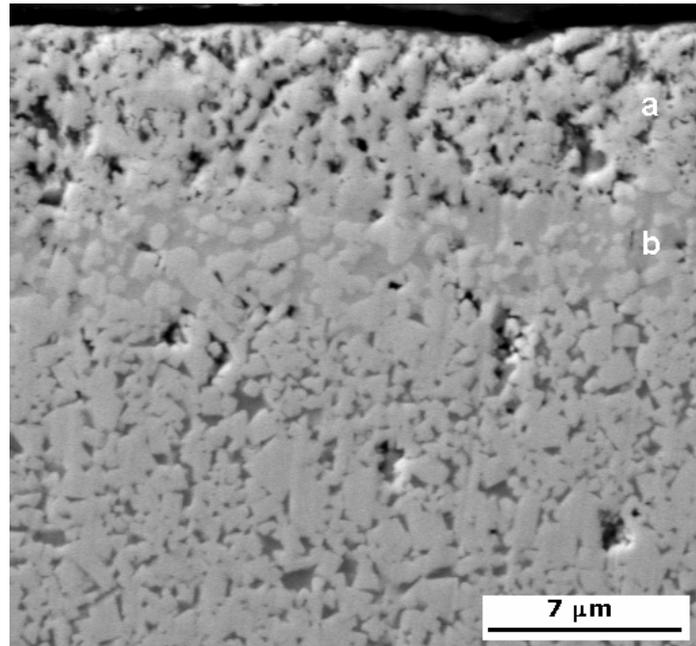


Figura 4.10 – Imagem MEV da interface da amostra. No detalhe, (a) região fragilidade após boretação e (b) formação da camada intermediária

Uma possível explicação para esse fenômeno estaria relacionada com instabilidade do cobalto a temperaturas altas. Estudos mostraram que o cobalto apresenta estabilidade até temperaturas próximas de 420°C [105]. Como a temperatura de trabalho para o processo de boretação girava em torno de 1000°C, o cobalto, de maneira natural, tenderia a migrar ao longo da matriz. Essa migração, aliada ao cobalto que se liga ao tungstênio e o boro da fase ternária, faria com que aparecesse uma região com depleção de cobalto que nesse tipo de substrato é relativamente baixa (~6%).

### **4.3 Método de controle e Eliminação da Camada Fragilizada no Processo de Boretação**

Com essa nova variável, buscou-se meios que permitissem a eliminação da região fragilizada, logo que ela era nitidamente a responsável pela fragilidade da interface entre o filme e o substrato. Tentativas iniciais foram de reduzir o tempo de boretação pela metade (~2h30min), com o propósito de expor o mínimo possível o substrato a uma temperatura tão alta. Como ilustração, a Fig. 4.11 mostra o resultado de uma dessas tentativas.

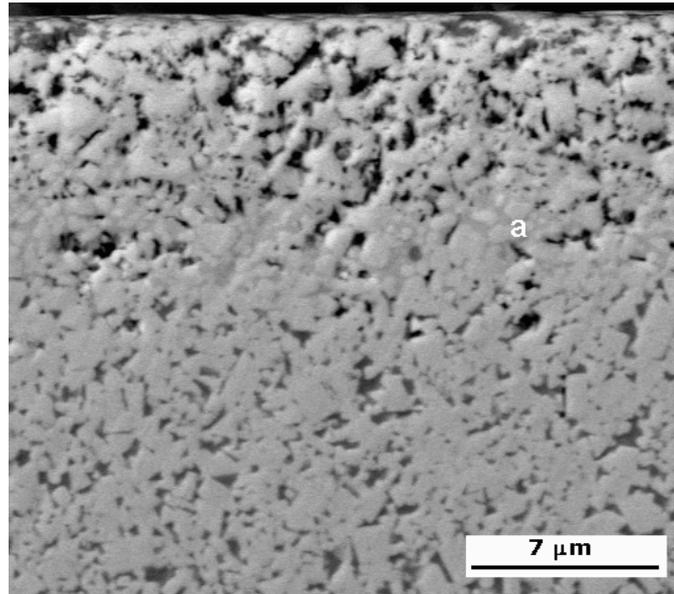


Figura 4.11 – Imagem MEV da interface, após um período de 2h30min de boretação: (a) – camada intermediária muito fina

Os resultados desses testes mostraram que, mesmo com a redução do tempo de exposição da amostra pela metade no processo de termodifusão do boro, não era suficiente para eliminar a região frágil. Ainda assim observou-se uma redução na espessura da camada intermediária responsável pela contenção do cobalto até a superfície, chegando a pouco mais de um micrometro. Também, foram realizadas investigações para tempos menores, porém algumas das amostras não apresentavam a formação da camada intermediária.

#### 4.3.1 Pré-aquecimentos dos Pós

Nos testes anteriores, os pós eram misturados e colocados num cadinho junto com a amostra, e em seguida levados ao forno, de forma que a amostra passava por todo o processo de aquecimento, até atingir a temperatura ideal para boretação. A idéia de pré-aquecer os pós antes de incluir a amostra partiu do princípio que a migração do cobalto para fora da amostra se iniciaria antes de atingir a temperatura de boretação, deixando a região fragilizada.

Assim sendo os pós foram submetidos a um aquecimento prévio antes de submeter às amostras ao processo de termodifusão. A seqüência de imagens mostrada na Figura 4.12 ilustra como o processo foi realizado.

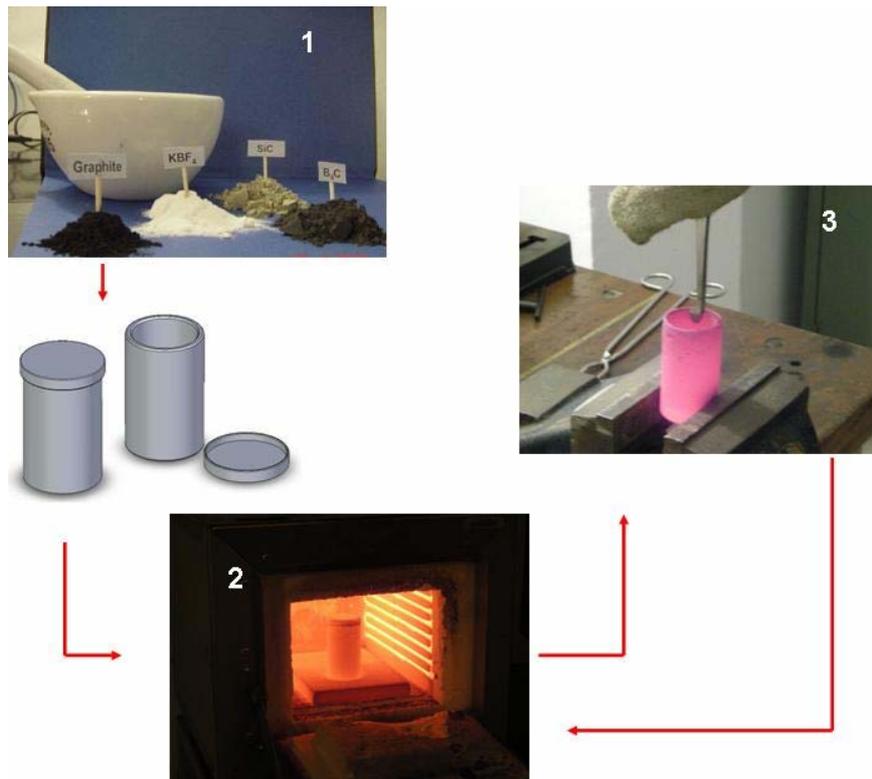


Figura 4.12 – Seqüência do processo de boretação com aquecimento prévio dos pós.

A nova estratégia adotada consistia em misturar os pós (1) e aquecê-los previamente (2) por um período de 15 minutos a uma temperatura de 1000°C; remoção do cadinho quente do forno e colocação da amostra (3), tomando o cuidado de cobrir a amostra com o pó e; retorno do cadinho para o forno para o processo de termodifusão por 5 horas.

Os resultados desse aquecimento prévio são mostrados a partir de agora nas seqüências das imagens.

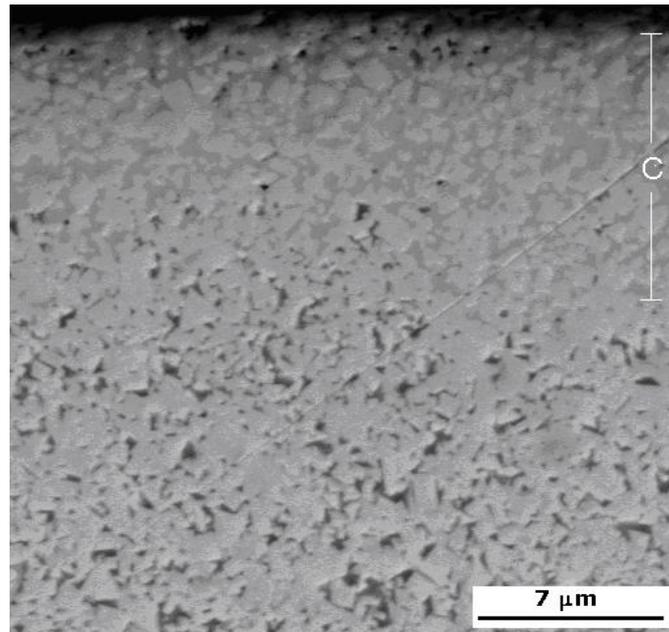


Figura 4.13 – Imagem MEV da interface da amostra de WC-Co após a boretação com o aquecimento prévio dos pós. No detalhe (C) camada intermediária

As Figuras. 4.13 e 4.14 mostram a interface das amostras, nas quais os pós foram submetidos a um aquecimento prévio.

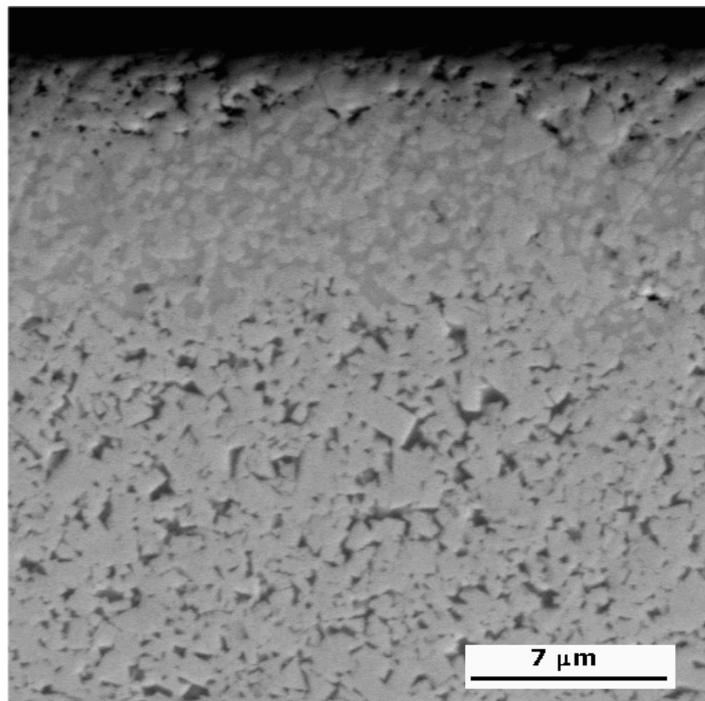


Figura 4.14 – Imagem MEV da interface da amostra com camada espessa

Na Figura. 4.13, além da eliminação da região fragilizada é claro o aumento na espessura da camada intermediária (~ 6  $\mu\text{m}$ ), comparado com os experimentos anteriores.

Fica evidente na Figura. 4.14 a eficácia da mudança adotada no processo de boretção, com o aumento da camada intermediária, apesar da presença de pequenos buracos no substrato, porém algo desprezível se comprado aos resultados passados. Com o auxílio da difração de raios-X, identificou-se os picos característicos da fase ternária  $\text{CoW}_2\text{B}_2$ , e com o uso do EDX foram identificados os principais elementos da camada intermediária que compõe essa fase ternária (Fig.4.15), com detalhe para o boro (B).

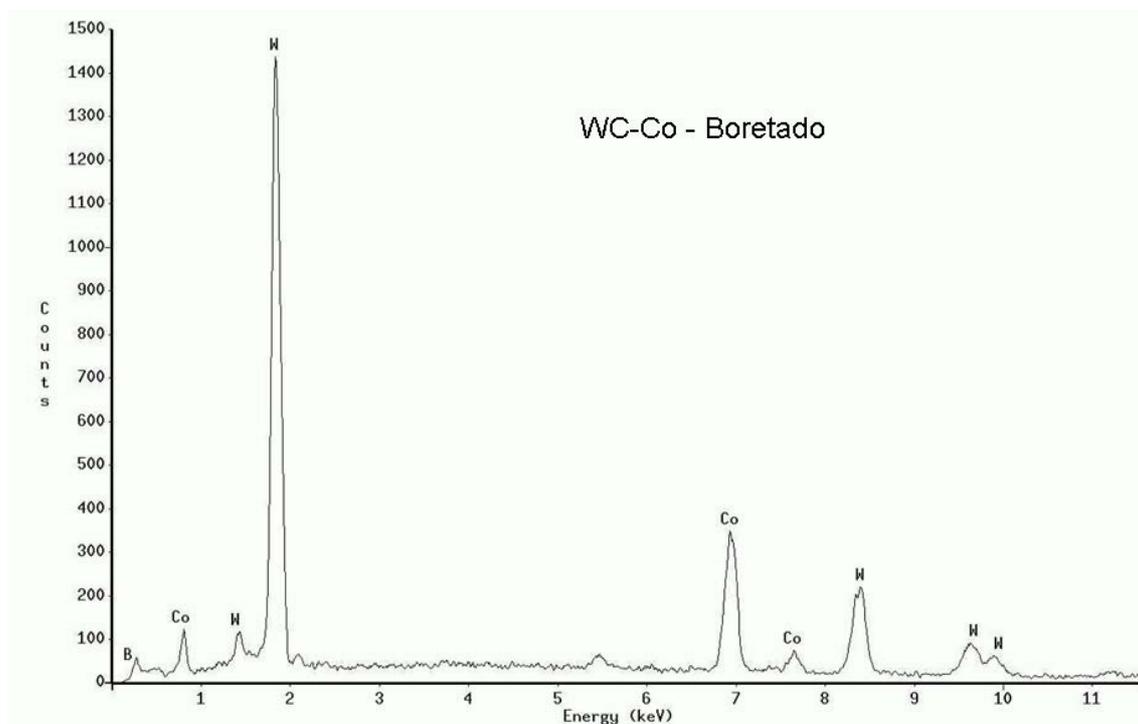


Figura 4.15 – EDX, da amostra boretada. Detalhe para os principais elementos da fase ternária  $\text{CoW}_2\text{B}_2$ .

#### 4.4 Testes de Resistência Mecânica na Superfície Boretada

Com esses resultados positivos, as amostras boretadas foram submetidas a ensaios mecânicos com o indentador Rockwell, a fim de avaliar a resistência mecânica da camada boretada. Para efeito comparativo os substratos foram

indentados antes (Fig. 4.16) e depois do processo de termodifusão de boro (Fig. 4.17).

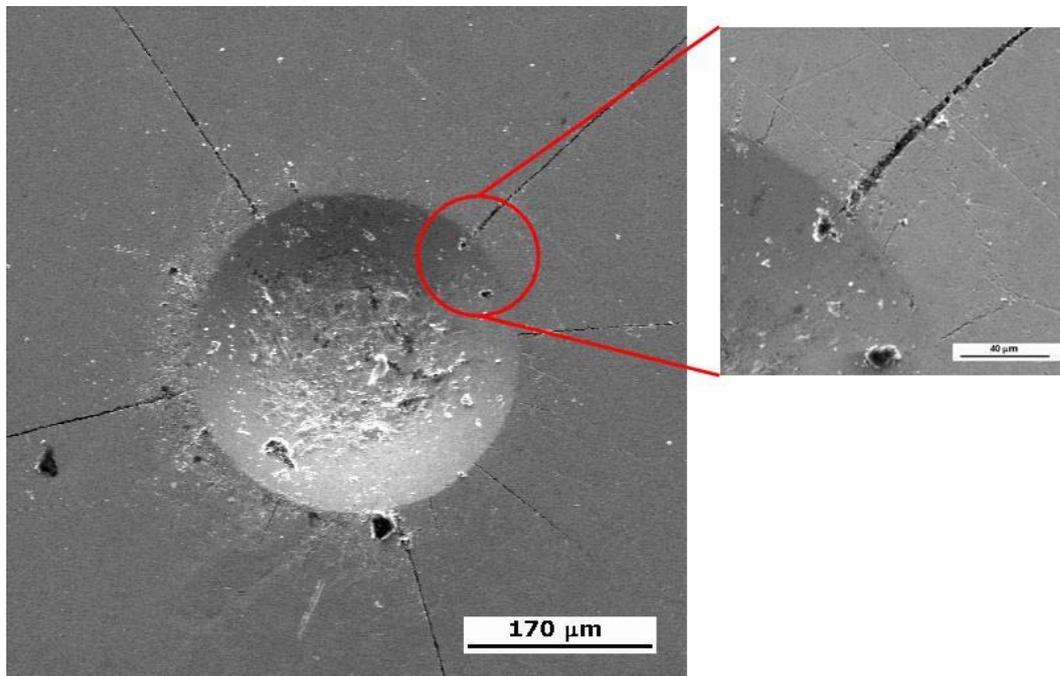


Figura 4.16 – Imagem MEV da indentação com carga de 150kgf na amostra de WC-Co

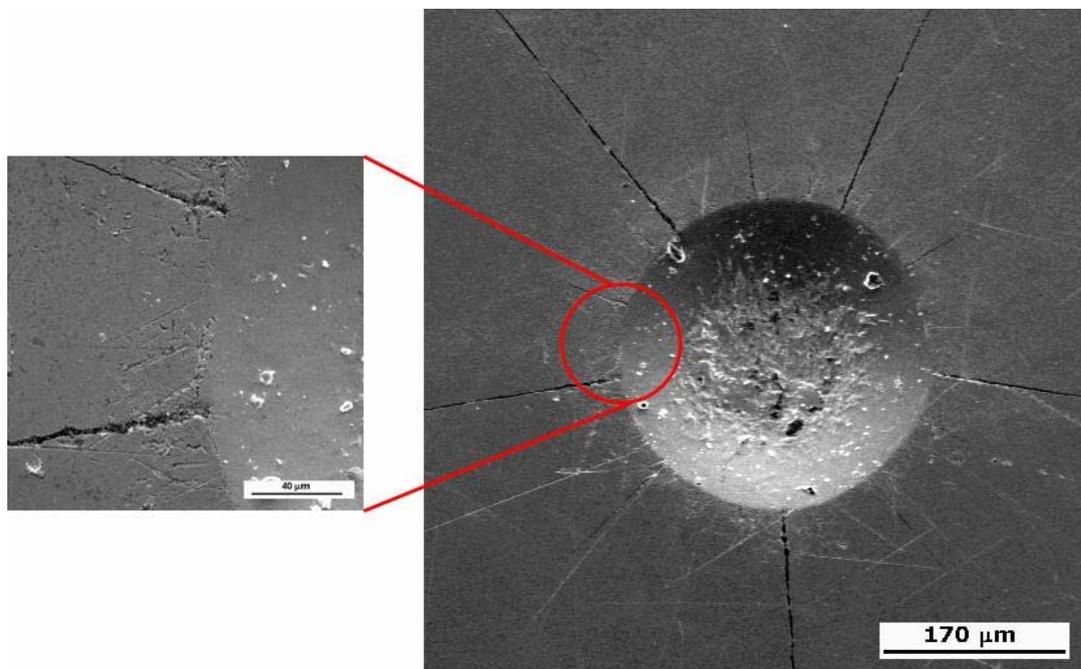


Figura 4.17 – Imagem MEV da indentação com carga de 150kgf na amostra WC-Co boretada

As análises feitas nas amostras indentadas antes e depois da boretação, mostrou que o substrato boretado se comportou de maneira semelhante ao substrato original (Fig. 4.16 e 4.17).

#### 4.5 Deposição de Diamante Sobre a Superfície Boretada de WC-Co.

Com a eliminação da região frágil após a boretação, optou-se pela deposição dos filmes de diamante, realizando antes uma leve corrosão ácida na superfície do substrato por um período de 15s, pois ainda era necessário remover o cobalto livre na superfície, sem comprometer a superfície do substrato. Também, foi feito o uso de ataque alcalino com o reagente de Murakami ( $\text{KOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O} - 1:1:10$ ) na superfície da amostra por um período médio de 120s em banho de ultra-som para um melhor ancoragem do filme ao substrato [79, 80].

As Figuras a seguir mostram as imagens dos ensaios de resistência mecânica realizados nos filmes de diamante CVD, depositados sobre os substratos de carbeto de tungstênio com a interface de boreto crescido sem a fragilização superficial.

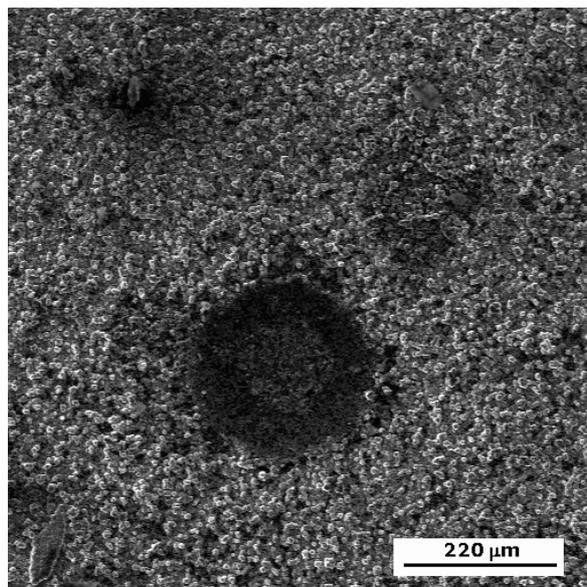


Figura 4.18 – Imagem MEV da indentação com carga de 50kgf

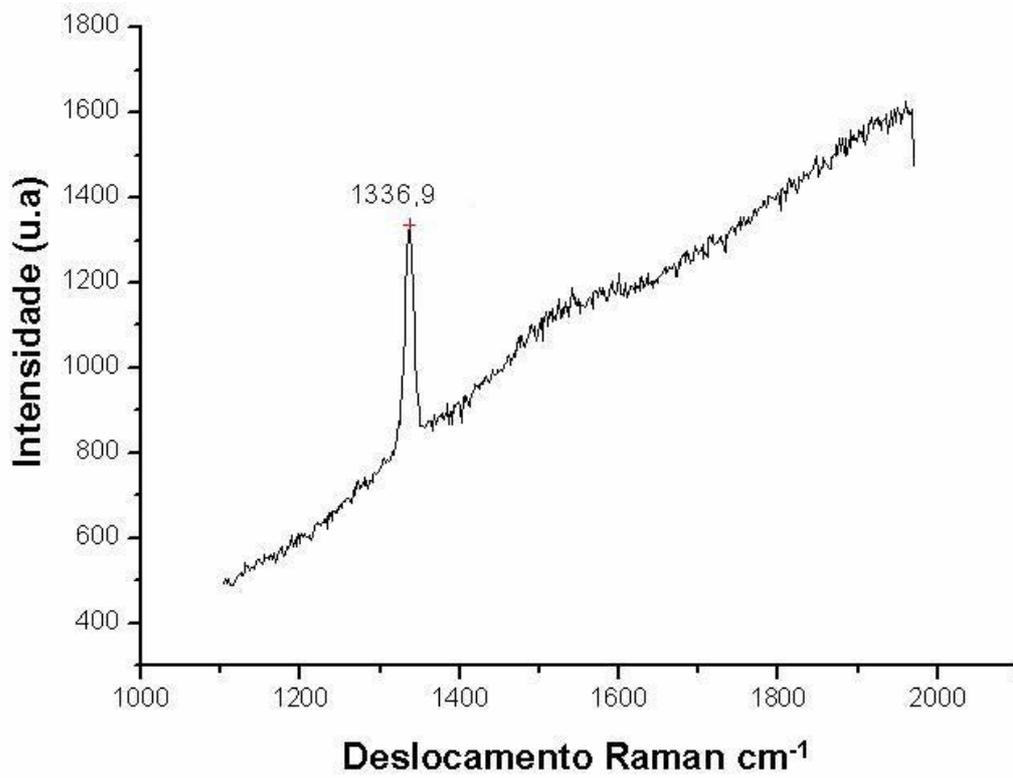


Figura 4.19 – Espectro Raman da Fig. 4.18

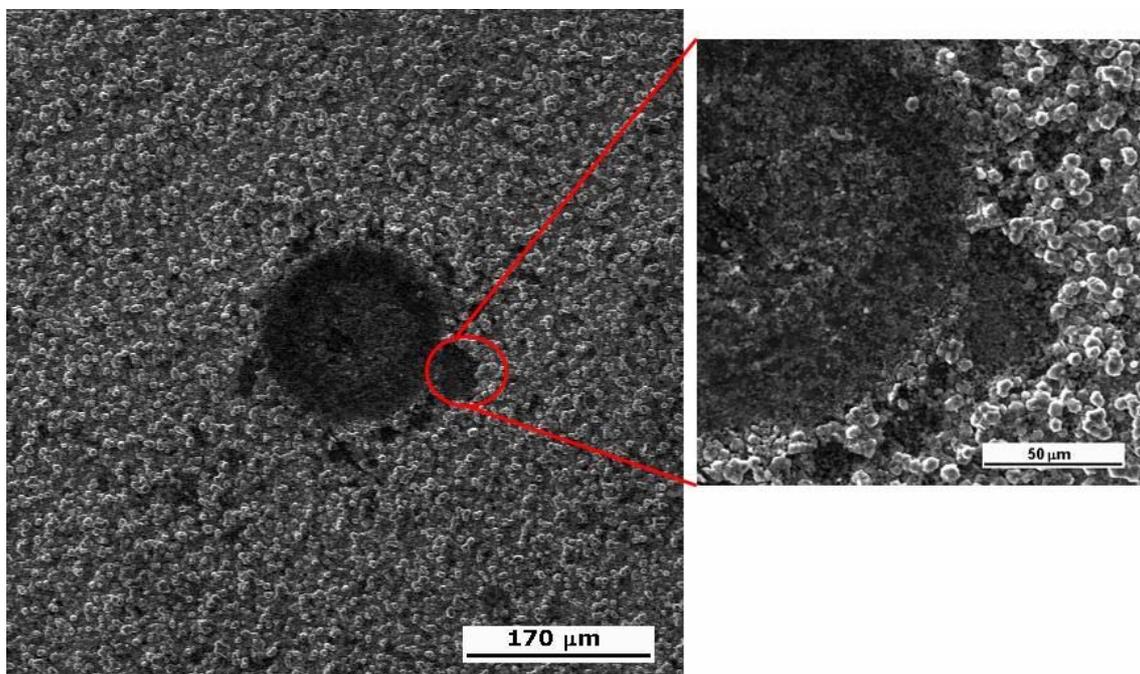


Figura 4.20 – Imagem MEV da indentação com carga de 40kgf

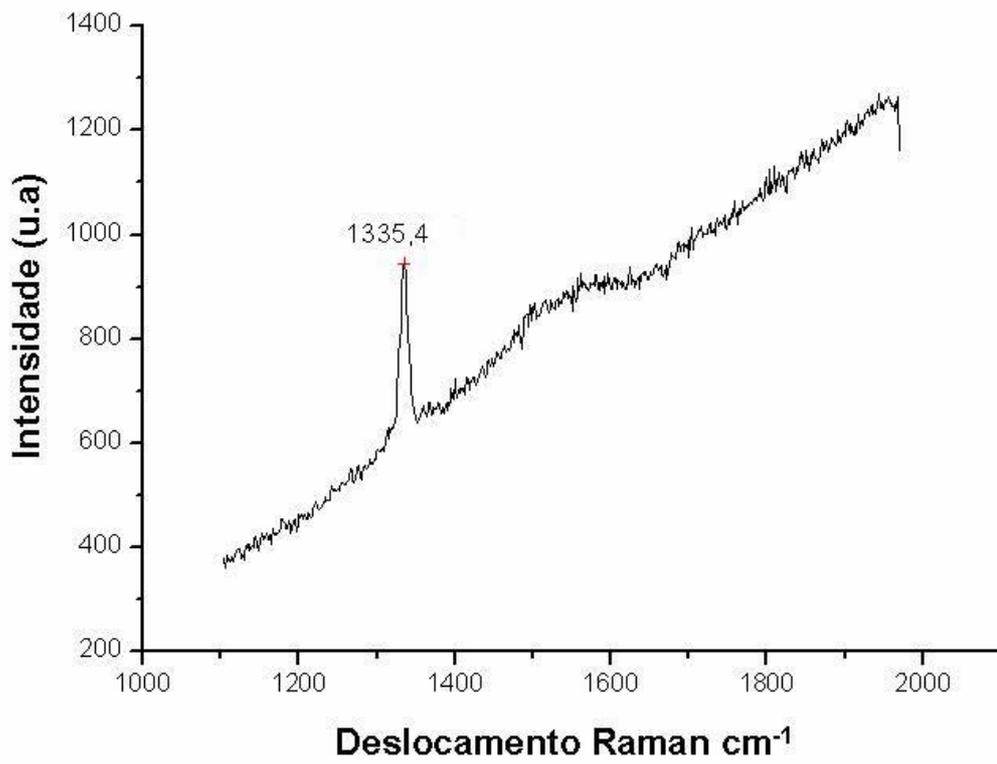


Figura 4.21 – Espectro Raman da Fig.4.20

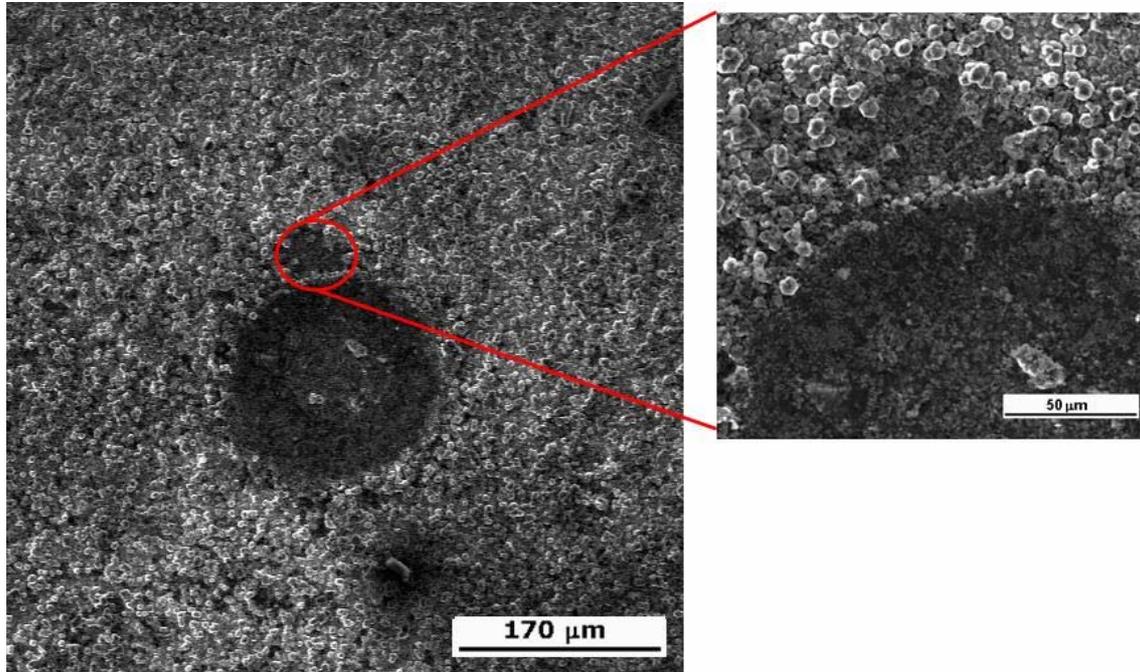


Figura 4.22 – Imagem MEV da indentação com carga de 60kgf

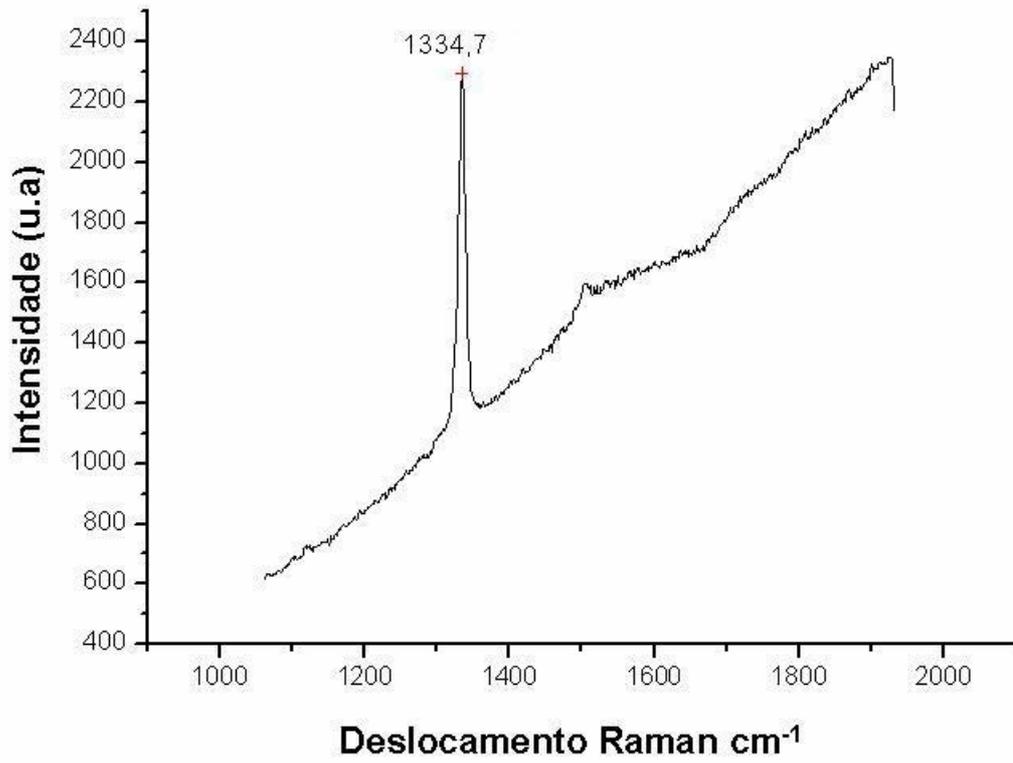


Figura 4.23 – Espectro Raman Fig.4.22

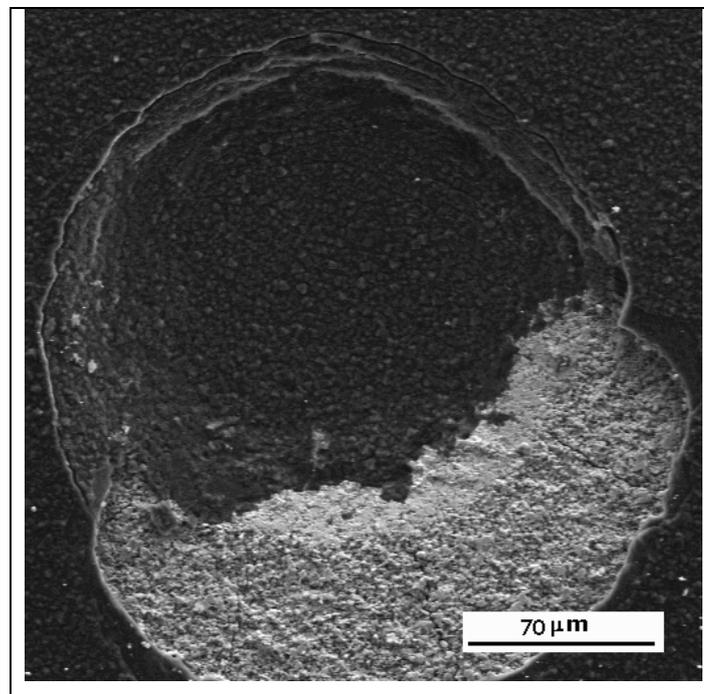


Figura 4.24 – Imagem MEV da indentação com carga de 80kgf

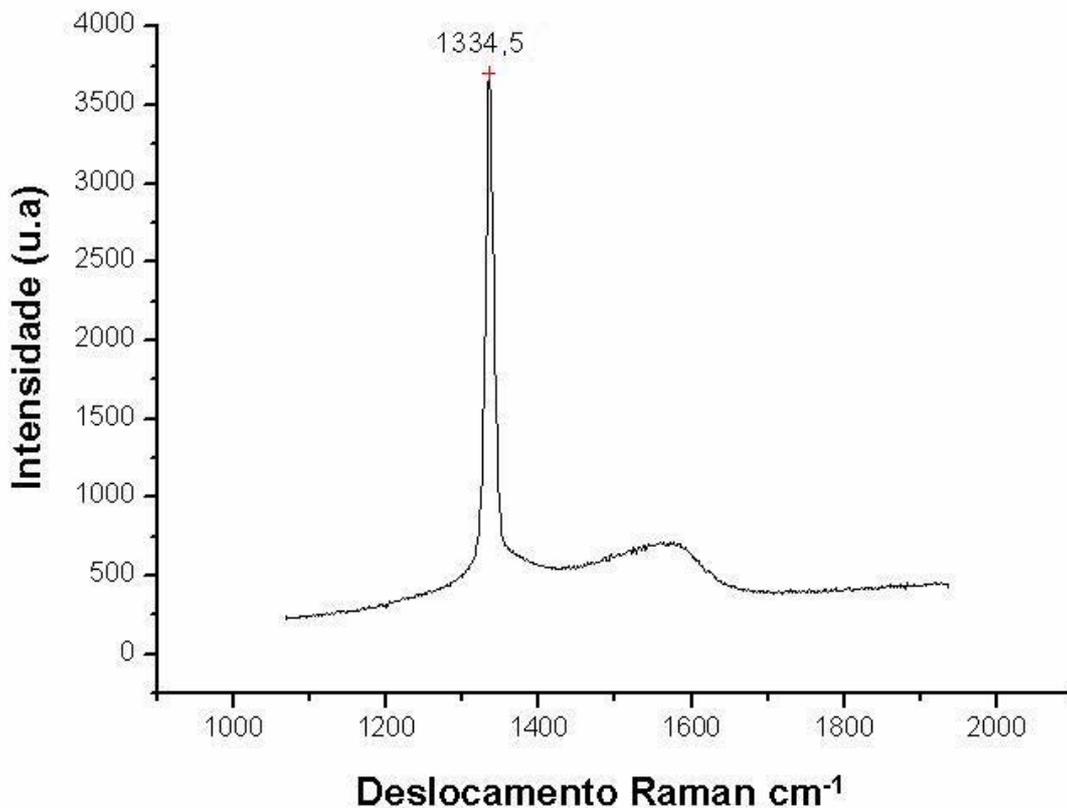


Figura 4.25 – Espectro Raman da Fig. 4.24

Observando as imagens MEV das indentações nas Figuras 4.18, 4.20, 4.22 e 4.24, nota-se que houve uma evolução na aderência entre o filme e o substrato. Ainda nessas figuras, fazendo uma análise do deslocamento do espectro Raman de cada amostras, observa-se que esses filmes apresentam um estado de tensão compressiva com o substrato.

O estresse calculado com a Eq.(3.1) nos filmes depositados sobre os substratos de WC-Co foram respectivamente os seguinte: -2,80GPa - (Fig. 4.18); -1,95GPa – (Fig. 4.20); -1,57GPa – (Fig. 4.22) e -1,46GPa (Fig. 4.24). Essas tensões são geradas durante o processo de resfriamento, devido à diferença de coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o diamante.

Apesar do sucesso no crescimento dos filmes e na eliminação da região fragilizada, os resultados das indentações mostram valores de carga crítica para a delaminação ainda aquém do esperado. Note que apesar de uma

delaminação mais extensa ser observada apenas acima de 80 kg de carga de indentação, mesmo em 40 kg são observadas pequenas delaminações.

Com o intuito de aumentar a adesão entre o filme e o substrato, foi adicionado  $\text{CF}_4$  na mistura gasosa, já que estudos publicados na literatura indicavam uma melhor adesão do filmes com a presença do  $\text{CF}_4$  [106, 107].

#### **4.6 Adição de $\text{CF}_4$ na Mistura Gasosa**

Corat et al. [107] observou que a adição de  $\text{CF}_4$  à mistura gasosa não é equivalente à adição de  $\text{CH}_4$ . Embora reajam na fase gasosa para formar  $\text{C}_2\text{H}_2$ , a adição de  $\text{CF}_4$  não resulta em diminuição na concentração de hidrogênio atômico; assim sendo a dissociação do  $\text{CF}_4$  produz carbono, aumentando a concentração das espécies precursoras do crescimento de diamante, mas mantém alta a concentração de hidrogênio atômico. Além disso, compostos de flúor extremamente reativos estão presentes na fase gasosa. Em particular, Grannen and Chang [108] observaram que a presença de átomos de flúor promove a erosão seletiva do W da matriz de WC-Co, o que poderia ser responsável por um aumento da adesão a esta superfície.

A seqüência de imagens revela que após a adição de  $\text{CF}_4$  à fase gasosa, conseguiu-se uma maior reprodutibilidade nos resultados com aderência significativa. Nos ensaios mostrados a seguir, foi analisado o comportamento do filme depositado desde o momento da pré-carga (Fig. 4.26), até a carga limite de ruptura do filme (Fig. 4.30), o que permitiu uma melhor resolução das medidas.

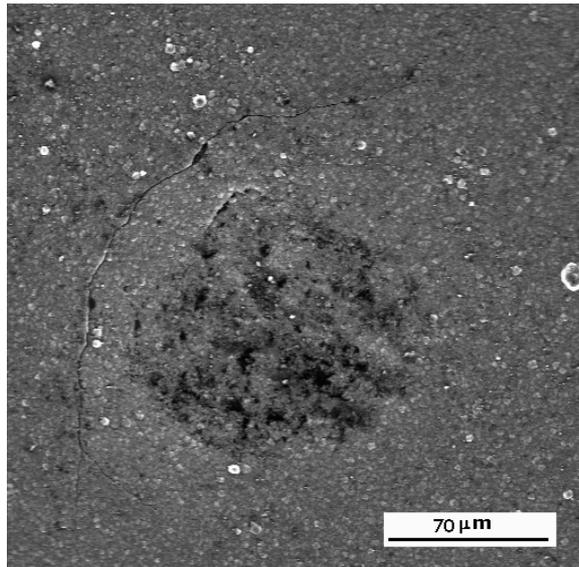


Figura 4.26 – Imagem MEV da indentação com carga de 10kgf. Condições - 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H

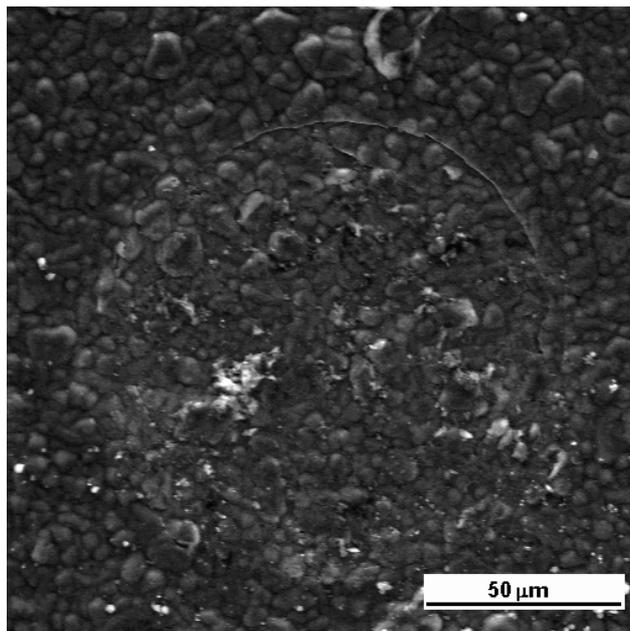


Figura 4.27 – Imagem MEV da indentação com carga de 30kgf. Condições – 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H

Nestas amostras os filmes foram crescidos com adição de 2%CF<sub>4</sub> na mistura gasosa, mantendo a concentração de metano em 2% e o hidrogênio em 96% no fluxo total de 100sccm. Nas figuras 4.26 e 4.27 é possível ver o comportamento do filme para as de 10kgf e 30kgf, onde os filmes não apresentam as delaminações características dos filmes de baixa aderência.

Para as amostras seguintes, foram usadas as mesmas condições de crescimento das mostrada nas imagens 4.26 e 4.27.

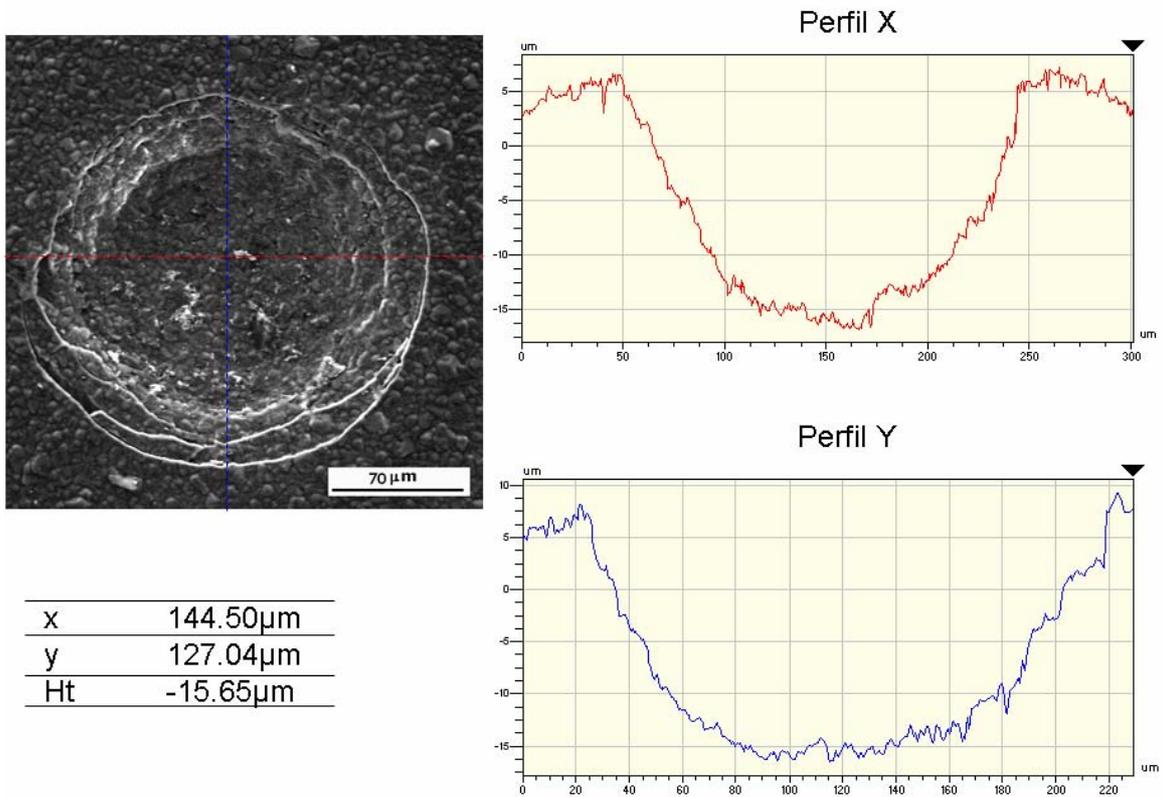
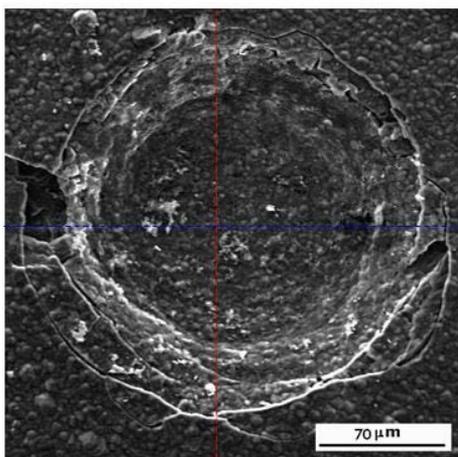


Figura 4.28 – Imagem MEV da indentação com carga de 50kgf e perfil da indentação, sendo x e y os diâmetros e Ht a profundidade. Condições – 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H



x	156.37μm
y	110.32μm
Ht	-10.34μm

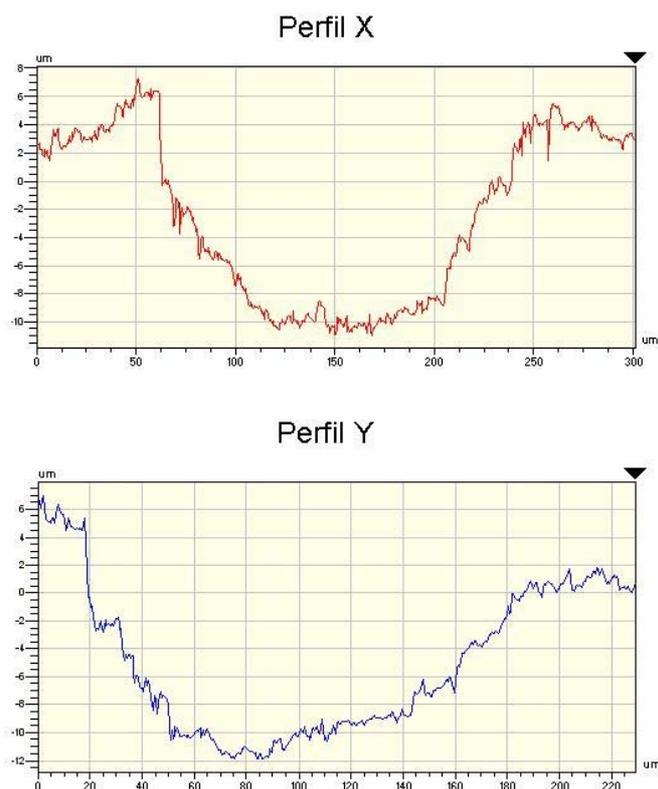


Figura 4.29 – Imagem MEV da indentação com carga de 60kgf e perfil da indentação, sendo x e y os diâmetros e Ht a profundidade. Condições – 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H

Nas Figuras 4.28 e 4.29, além da imagem MEV da indentação, é mostrado também o perfil feito com o auxílio do perfilômetro óptico da cratera provocada pela ponta do indentador. Na Figura. 4.28 a carga aplicada na amostra foi de 50kgf. Como pode ser observado o filme apresenta uma característica de um filme bem aderente, já que na deformação plástica do substrato o filme tende a acompanhar essa deformação sem apresentar os aspectos de delaminação do filme. Na Figura. 4.29 o comportamento é semelhante ao da amostra anterior, sendo que a carga aplicada foi de 60kgf e o filme apresentou algumas pequenas rupturas.

A imagem (Fig. 4.30) seguinte é de uma amostra em que o filme apesar da carga ser menor, apresentou uma elevação em um dos lados do filme na região que compreende a área da circunferência da indentação. Porém o espectro Raman dessa amostra indica um estado de compressão elevado, aproximadamente -3,70GPa usando a Eq.(3.1).

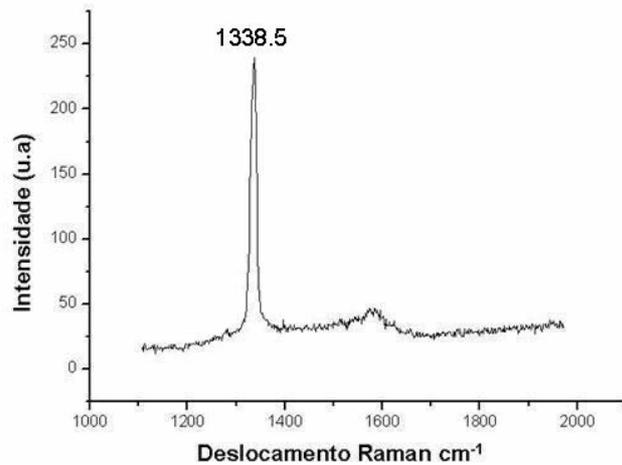
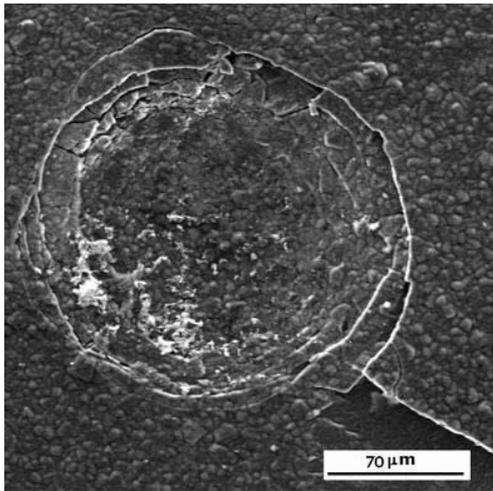
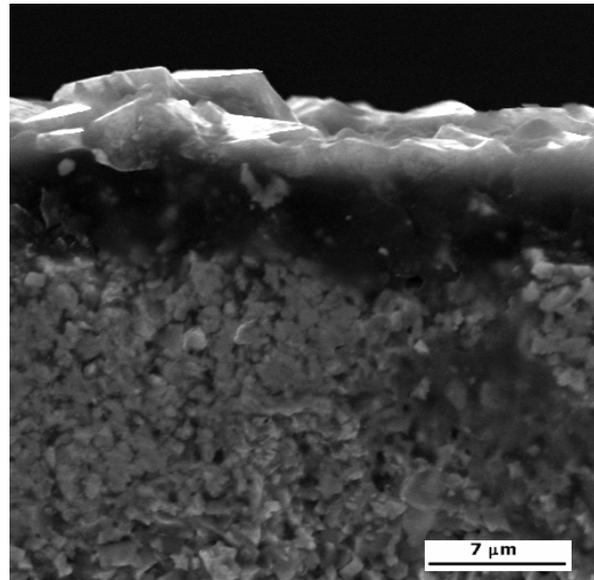
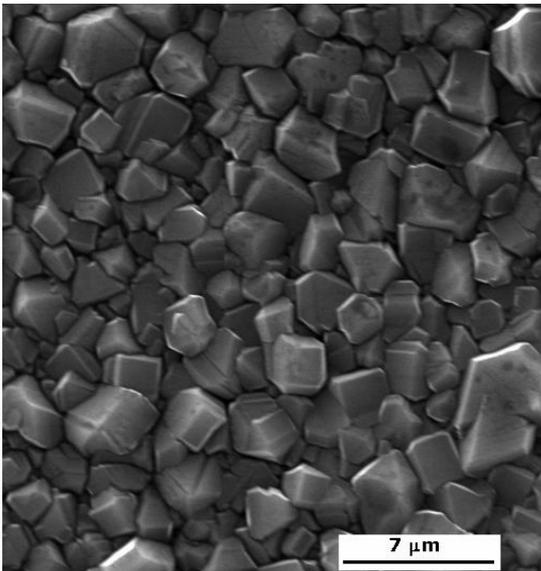


Figura 4.30 – Imagem MEV da indentação com carga de 40kgf e espectro Raman. Condições – 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H

A próxima imagem MEV (Fig. 4.31) mostra um filme de diamante depositado sobre o substrato de WC-Co, com espessura média de 6μm crescido por um período de 6h. Após a deposição do filme, o teste de ensaio mecânico foi realizado aplicando uma carga de 60kgf, fazendo com que a amostra viesse a quebrar em dois pedaços e o filme permanecesse aderente em ambos o pedaço (Fig. 4.32).



Figuras 4.31 – Imagem MEV do filme. Condições - 2%CF<sub>4</sub>; 2%CH<sub>4</sub> e 96%H

Figura 4.32 – Imagem MEV, filme de diamante aderente após ruptura da amostra – 60kgf

A fim de avaliar melhor o estado de estresse compressivo dos filmes, as amostras eram submetidas à análise por espectroscopia Raman antes e após os testes de indentação [87].

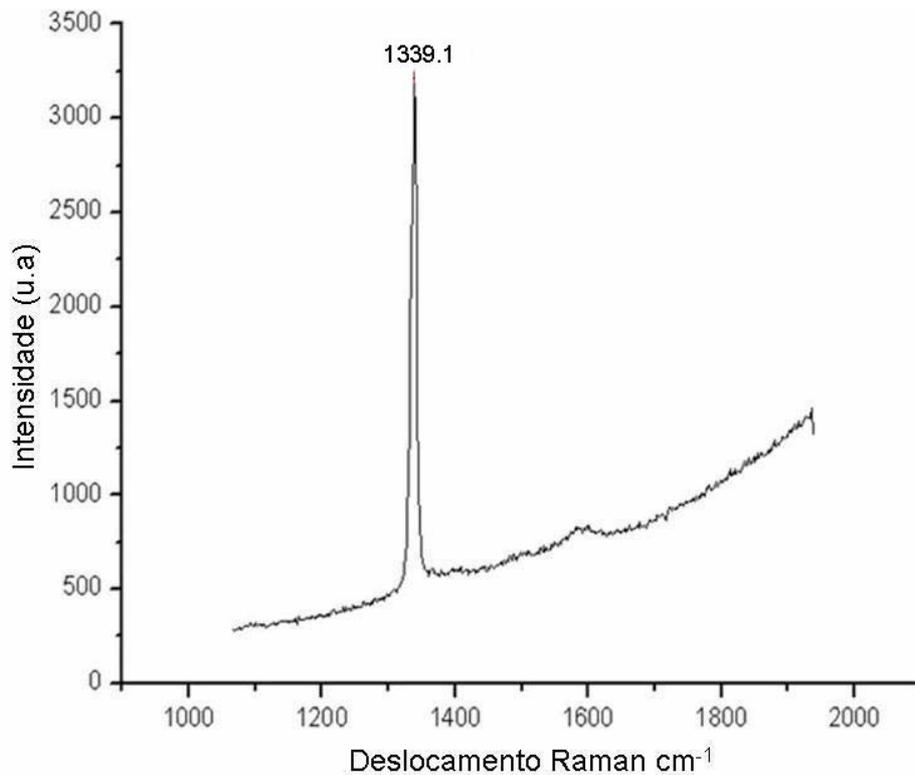


Figura 4.33 – Espectro Raman da amostra mostrada na Fig. 4.32 após indentação

O espectro Raman (Fig. 4.33) da amostra (Fig. 4.32) antes da indentação apresentava um deslocamento Raman de aproximadamente  $7\text{cm}^{-1}$ , e a análise feita depois do teste mecânico em um dos pedaços, mostrou que o estado de estresse compressivo permaneceu quase inalterado.

Para efeito comparativo a Tabela 4.1 abaixo mostra o resumo dos resultados obtidos. Na comparação dos ensaios mecânicos feitos nas amostras Fig. 4.8 e Fig. 4.9 que foram boretadas pelo processo convencional sem o pré-aquecimento dos pós, com os ensaios das amostras Fig. 4.22 e Fig. 4.24 respectivamente, as quais se realizaram o aquecimento prévio de 15 minutos dos pós, nota-se um comportamento de melhora na aderência dos filmes, tanto

para ensaios com cargas idênticas, quanto para cargas superiores; ainda que tenha apresentado delaminações parciais. Esta observação indicava que a superfície fragilizada exercia influência negativa na aderência entre o filme e o substrato.

Amostras (Figuras)	Gases(100sccm)	Boretação (5h)	Carga(kgf)	Ruptura do filme
4.8	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Normal	60	Delaminação completa
4.9	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Normal	70	Delaminação completa
4.18	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Pré-aquec	50	Sem delaminação
4.20	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Pré-aquec	40	Sem delaminação
4.22	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Pré-aquec	60	Sem delaminação
4.24	2%CH <sub>4</sub> + 98%H	Pré-aquec	80	Delaminação parcial
4.26	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	60	Sem delaminação
4.27	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	30	Sem delaminação
4.28	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	50	Sem delaminação
4.29	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	60	Delaminação parcial
4.30	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	40	Delaminação parcial
4.31	2%CH <sub>4</sub> + 2%CF <sub>4</sub> + 96%H	Pré-aquec	60	Sem delaminação*

\*Amostra quebrou após indentação

Tabela 4.1 – Comparação dos testes de resistência mecânica.

Após a adição do CF<sub>4</sub> na mistura gasoso, observou-se uma maior reprodutibilidade nos resultados positivos. Fato esse confirmado através dos ensaios mecânicos feito nas amostras (Fig. 4.26 a Fig. 4.31) após o crescimento dos filmes.



## 5 Conclusões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

Face aos resultados obtidos no presente trabalho, podem ser elaboradas as seguintes conclusões:

- O processo de boretação exerce papel fundamental no processo de contenção da difusão do cobalto para a superfície nos substratos de carbeto de tungstênio (WC-Co), e ainda que as concentrações de pós usado na mistura dos mesmos, estabelecida por Edwards <sup>[17]</sup> mostrou-se suficiente para a formação da camada intermediária de boreto; porém o processo empregado na termodifusão do boro, fragiliza de maneira considerável a superfície do substrato, ocasionando a baixa aderência dos filmes depositados.
- O aperfeiçoamento da técnica de boretação, com o pré-aquecimento dos pós antes de submeter o substrato ao tratamento térmico, mostrou-se essencial na eliminação da região fragilizada durante o processo de termodifusão do boro no WC-Co, tornando-se parte fundamental desse trabalho para os excelentes resultados aqui apresentados.
- A deposição direta dos filmes CVD sobre os substratos de WC-Co após a boretação, mostrou-se inviável; já que o cobalto livre na superfície, tende a migrar para a superfície do substrato/filme durante o processo de crescimento dos filmes de diamante.
- O uso de reagentes químicos: solução ácida ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 - 2:8$ ) como mecanismo de eliminação do cobalto livre na superfície e a solução alcalina ( $\text{KOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O} - 1:1:10$ ) no aumento da rugosidade, tiveram papel importante para o crescimento e aderência entre filme e o substrato.
- A adição de  $\text{CF}_4$  na mistura gasosa, assim como o uso de reagentes químicos, exerce papel primordial no crescimento de filmes com boa qualidade e com aderência de caráter significativo em substrato de WC-Co com interface boreto.

- A temperatura ideal para o crescimento dos filmes em substrato de WC-Co está entre 800-900°C, independente do uso de CF<sub>4</sub> na mistura gasosa.

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao longo desse projeto, poder-se-ia sugerir como continuidade deste trabalho, um estudo considerando os parâmetros adotados no desenvolvimento deste projeto, a fim de garantir uma reprodutibilidade ainda maior no processo. Na seqüência, seria feita a aquisição de insertos de usinagem para a deposição de filmes de diamante CVD com as condições já estabelecidas; e assim a submissão dessas ferramentas aos testes de campo propriamente dito, com o intuito de avaliar na prática a resistência e o tempo de desgaste do filme na usinagem de materiais duros, principalmente as ligas de alumínio-silício.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMORIM, A.; ALVES, A. R.; EICHENBERGER NETO, J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; MORO, J. R. Crescimento de Diamante Cvd em Grandes Áreas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 48, 2004, Curitiba. **Anais...** 2004. Papel. (INPE-11614-PRE/6996). Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/marciana/2004/11.29.11.25>>. Acesso em: 08 abr. 2009.
- [2] AMERICAM MUSEUM OF NATURAL HISTORY. **The nature of diamonds:** origins in Índia. Disponível em: <http://www.amnh.org/exhibitions/diamonds/india.html> Acesso em: 12 dez. de 2008.
- [3] U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS. **Yearbook** – 2004, Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/diamond/diamomyb04.pdf>>. Acessado em: 12 dez. 2005.
- [4] MIYOSHI, K. et al. Measurements and diagnostics of diamond films and coatings, **Measurement**, v. 29, n. 2, p. 113-126, 2001.
- [5] MIYOSHI, K. Friction and wear properties of as-deposited and carbon ion-implanted diamond films. **Mater. Sci. Eng**, v. 209, n. 1-2, p. 38-53, 1996.
- [6] CATLEDGE, S. A; VOHRA, Y. K. Mechanical properties and quality of diamond films synthesized on Ti-6Al-4V alloy using the microwave plasmas of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> systems, **J. Appl. Phys.** v.83 p.198-204, 1998.
- [7] NETO, V. F; CARVALHO, L ; PEREIRA, J. Estudo preliminar de um filme de diamante policristalino depositado num implante dentário, In: ENCONTRO BIOMECÂNICA, 1., 2005, Abrantes . **Anais...** Portugal:(Oral), 2005, Martinchel, Portugal.
- [8] TRAVA-AIROLDI, V. J; CORAT, E. J; LEITE, N. F; NONO, M. C; FERREIRA, N. G. AND BARANAUSKAS, V. CVD DIAMOND BURRS — DEVELOPMENT AND APPLICATIONS. **Diamond and Relat Mater**, v.5, p. 857-860, 1996.
- [9] ABREU, C. S; OLIVEIRA, F. J; BELMONTE, M; FERNANDES, A. J. S; SILVA, R. F; GOMES, J. R. Revestimentos de Diamante CVD em Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Atrito e Desgaste no Deslizamento de Pares Próprios sem Lubrificação. **Tecn. Mat.** v.18 no.1-2, 2006.

---

[10] LUCCHESI, M. M. **Nucleação e crescimento de filmes de diamante em substratos de zircônia parcialmente estabilizada**. Tese (Doutorado em Física) UFRGS-RS, Porto Alegre, 2006.

[11] BARQUETE, D. M. **Estudos de interfaces na deposição química de diamante, a partir da fase vapor, sobre carboneto de tungstênio sinterizado por cobalto**. Tese (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA-SP, São José dos Campos, 1998.

[12] HAUBNER, R; LUX, B. Influence of the cobalt content in hot-pressed cemented carbide on the deposition of low pressure diamond layers. **J. Phys.** v. 5, p. 169, 1989.

[13] CHOU, C. C; LEE, J. W; CHEN, Y. I. Tribological and mechanical properties of HFCVD diamond-coated WC-Co substrates with different Cr interlayers. **Surface & Coating Tech**, v. 203, p.704 -708, 2008.

[14] QIANG, W.; QING, Z.; WANG, S. G.; YOON, S. F.; AHN, J.; BIAOQIN Z.; TANG, W. Z.; MIAO, J. Q.; LU, F. X. Effects of pretreatment on the performance of diamond-coated cemented carbide cutting tools. **J. Vacuum Science Technology**, v. 21, p. 1939-1942, 2003.

[15] CAMPOS, R. A; CORAT, E. J; BARQUETE, D. M.; EDWARDS, E. R. e TRAVA-AIROLDI, V. J. Diamond Films Chemical Vapor Deposition on Cemented Carbides Using Boride Interface. In: Brazilian MRS Meeting, 7<sup>th</sup> 2008, Guajurá. **Anais...** 2008.

[16] ALI, N.; CABRAL, G.; LOPES, A. B.; GRACIO J. Time-modulated CVD on 0.8  $\mu\text{m}$ -WC-10%-Co hardmetals: study on diamond nucleation and coating adhesion. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 495-502, 2004.

[17] GUSEVA M.B.; KHVOSTOV V.V.; LOPEZ, L. G.M.; BABAIEV V.G.; BREGADZE A.Y.; ALEXENKO A.E.; KONYASHIN I Y. High quality diamond films on WC-Co surfaces. **Diamond and Related Materials**, v. 6, p. 89-94, 1997

[18] EDWARDS, E. R. **Estudos da formação de interface de boreto para a deposição de diamante cvd**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais), INPE-SP, São José dos Campos, 2008.

[19] AGER, J. W.; DRORY, M. D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. **Phys. Rev.** v. 48, p. 2601-2607, 1993.

[20] ALI, N.; CABRAL, G.; SEIN, H.; AHMED, W.; NETO, V. F.; GRACIO, J. Polycrystalline Diamond Films Deposited onto Flat Cemented WC-Co Substrates and WC-Co Dental Burs of Similar Chemical Composition. **Hard Materials Proceedings**, p 154-159, 2002.

- 
- [21] MARCONDES, F. **A História do Metal Duro**. São Paulo: Unidos Artes Ltda, 1990. 234.
- [22] GUSTAFSON, P. "Thermodynamic Evaluation of C-W System," **Materials Science and Technology**, v. 2, p. 653-658, 1986.
- [23] WYMAN, L. L; KELLEY, K. C., **Trans. AIME**, v. 93, p. 208, 1931
- [24] TAKEDA, S., *ScL Rep. Tohoku Univ.*, **Honda Anniversary** v, p. 864 1936.
- [25] RAUTALA, P; NORTON, J. T., **Trans. AIME**, v. 194, p. 1045, 1952.
- [26] UPADHYAYA, B. **Cemented Tungsten Carbides – Production, Properties, and Testing**. New York: Noyes Publications, 1982, 401 p. ISBN (0-8155-1417-4).
- [27] RUDY, E; WINDISCH, S. Evidence to Zeta Fe<sub>2</sub>N-Type Sublattice Order in W<sub>2</sub>C at Intermediate Temperatures. **J. Am. Ceram.** v. 50,p. 272–273, 1967.
- [28] RUDY, E., Compendium of Phase Diagram Data. Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon– Silicon Systems, *Report AFML TR-65-2*, Wright– **USA Air Force Materials Laboratory**, 1969.
- [29] RUDY, E; HOFFMAN, J. R., Phasengleichgewichte im Bereich der kubischen Karbidphase im System Wolfram– Kohlenstoff, *Planseeber. Pulvermetall.*, v. 15, p. 174–178, 1967
- [30] Kurlov, S. and Gusev, A. I. Tungsten Carbides and W–C Phase **Diagram. Inorganic Materials**, v. 42, p. 121–127, 2006.
- [31] BETTERIDGE, W., **Cobalt and Its Alloys**, New York: John Wiley and Sons, 1982, 159 p, ISBN (0853124515).
- [32] TAKAYAMA, T.; WEY, M.; NISHIZAWA, T. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in bcc. iron and fcc. cobalt. **Jap. Institute of Metals**, v. 2, p. 315-325, 1981.
- [33] KAUFMAN, L., NEROS, H., *CALPHAD*. A model for alloying in ferromagnetic metals. **Physical Metallurgy Royal Institute of Technology**, v. 2, p. 81, 1978.
- [34] POLLOCK, C. B; STADELMAIER, H. H. The Eta Carbides in the Fe–W–C and Co–W–C Systems, **Metall. Trans.** v. 1, p. 767, 1970.
- [35] PADILHA A. F **Materiais para Engenharia**, São Paulo: Hemus Ltda, 1997, 343 p.
- [36] Callister, W; D. **Materials Science and Engineering: An introduction** New Work : John Willey, 2002, 975 p. ISBN (10: 0-471-73696-1).

- 
- [37] SINHA, A. K. Boriding (Borinizing) of Steels. **ASM Handbook** – Heat Treating, v. 4, p. 978. 1991.
- [38] YASUNAGA, T.; SUGIZKI, Y.; TOMARI, H. Boronizing of steel by outward transport of Fe atoms during dynamic ion mixing. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research** v. 106 p. 527-531, 1995
- [39] AGHAIE-KHAFRI, M.; FAZLALIPOUR, F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 69, p. 2465 – 2470, 2008.
- [40] CATALDO, C.; GALLIGANI, F.; HARRADEN, D. **Adv. Mat. Process**, v. 4 p. 157,2000.
- [41] USTA, M; OZBEK, I; IPEK, M; BINDAL, C; UCISIK, A. H. The characterization of boride pure tungsten. **Surface & Coat. Tech.** v. 194, p. 330 – 334, 2005.
- [42] SEN, S.; SEN, U; BINDAL, C. An approach to kinetic study of boride steels. **Surface and Coat. Tech.**, p. 274 - 285, 2005.
- [43] PLOOG, K. Composition and structure of boron carbides prepared by CVD. **J. Cryst. Growth**, v. 24-25, p. 197-204, 1974.
- [44] RUYS, A. J.; **Phase Equilibria and Thermodynamics in the Quinary System Zr-B-C-N-O**; Dissertation (PhD in Physics). University of New South Wales, Sydney, 1991.
- [45] KAUFMAN, L; B. UHRENIUS; BIRNIE, D. P; CALPHAD, K. Taylor: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. **Calphad**, v. 8 n. 1, p.25-66, 1984.
- [46] ROGL, P. and SCHUSTER, J. C. Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems. Monograph Series on Alloy Phase Diagrams. **ASM International, Materials Park**, p. 117-120, 1992
- [47] SANTO, I. S. **Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal duro**. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). UFRGS-RS, porto alegre,2004.
- [48] GARDINIER, C.F. Physical properties of superabrasives. **Ceram. Bull.**, v. 67, n.6, p.1006-1009,1988.
- [49] ANGUS, J. C.; HYAMAN, C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and diamondlike phases. **Science**, v. 241, n. 4868, p. 913-921, 1988.
- [50] FEDOSEEV, D. V. Summary of Research on Diamond Growth from the Gas Phase in Russia. In: SPEAR, K.E. and Dismukes, J.P. Synthetic diamond:

---

emerging CVD science and technology. New York: **John Wiley & Sons**, p.41-56, 1994.

[51] ANGUS, J. C. Development of Low Pressure Diamond Growth in the United States. In: SPEAR, K.E. and Dismukes, J.P. *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*. New York: **John Wiley & Sons**, p.21-39, 1994.

[52] MATSUMOTO, S.; SATO, Y; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **J. Mater. Sci.**, v.17, p.3106-12, 1982.

[53] RAVI K.V., KOCH C.A., HU H.S. e JOSHi A., **J. Mater Research**, v.5, p.2356-2566, 1990.

[54] LIOU, Y., Inspektor A., Weimer R. e Messier R., **Applied Physics Letters**, v.55, n.7, p.631- 633, 1989.

[55] AZEVEDO. A. F. **Estudo de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-cvd de alta pureza e de alta taxa de nucleação e ligas de titânio**. Tese (Doutorado em Engenharia de materiais), Faenquil-SP, Lorena, 2004.

[56] HARRIS, S. J. **J. Mat. Res.**, v.5, p.2313 - 2319, 1990.

[57] GOODWIN, D. G. **Applied Physics Letters**, v.59, p.277 - 280 1991.

[58] CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BARANAUSKAS, V. **Eng. Mat.** v. 138-1 p.195, 1998.

[59] VIETZLE, E, PHILIPPS, V.; FLASKAMP, K.; KOIDL, P. **Surf. and Coat. Tech**, v. 47 p. 156, 1991.

[60] RESSIER, R.; BADZIAN, A. R.; BADZIAN, T.; SPEAR, K. E.; BACHMAM, P.; RAY, R. **Thin Solid Films**, v.153, 1987.

[61] SCHIMIDT, I.; BENNDORF C. **Diamond and Relat Mater**, v.6 p. 964, 1997

[62] BARROS. R. C. M. **Crescimento de diamante CVD com ativação por cloro**. Tese (mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica), ITA-SP. São José dos Campos, 1997

[63] CORAT, E. J., TRAVA- AIROLDI, V. J., LEITE, N. F., NONO, M. C. .A., BARANAUSKAS, V. **J. Mater. Science**, v.32 p. 941, 1997.

[64] CERAGIOLI, H. J. **Influência de gases nobres no crescimento de diamante e nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD)**. Tese (Doutorado em Engenharia Eletrica), Campinas-SP, Campinas, 2001.

---

[65] BACHMANN, P.K.; LEERS, D. and LYDTIN, H. diamonds chemical vapour deposition. **Diamond Relat. Mater.**, v.1, p.907-913, 1991.

[66] BUTLER, J. E; WOODIM, T. L. Thin film diamond growth mechanisms. Philosophical transactions of the royal society of London series a-mathematical physical and engineering science. **J. Royal Society**, v 342, n 1664, p. 209-224, 1993.

[67] HARRIS, S. J. GOODWIN, D. G. Growth on the reconstructed diamond (1 0 0) surface. **J. Phys. Chem.**, v.97, p.23-8, 1993.

[68] ASHFOLD, M. N.R.; MAY, P. W.; REGO, C. A. EVERITT, N. M. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. **Chemical Society Reviews**, p.21-30, 1994.

69 MATSUMOTO, O. S.; MATSUI, Y. Electron-microscopic observation of diamond particles grown from the vapor-phase. **J. Mater Sci**, v. 18, n. 6, p. 1785-1793, 1983.

[70] LIOU, Y. et al. Low-temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapor-deposition. **Applied Physics Letter**, v. 55, n. 7, p. 631-633, 1989.

[71] RAVI, K. V. et al. The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique. **J. Mater Research**, v. 5, n. 11, p. 2356-2366, 1990.

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

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

[74] ANGUS, J. C; HAYMAN, C. C. **Science**, v.241 p.913 1998.

[75] W.A. YARBOROUGH; R. MESSIER, **Science**, v.241 p. 688, 1990

[76] MOUSTAKAS, T.D. The role of the tungsten filament in the growth of polycrystalline diamond films. **Solid State Ionics**, v.32/33, p.861-8, 1989.

[77] MOUSTAKAS, T.K; BUCKLEY, R.G. Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, **World Scientific: Teanech**, p. 108-127, 1990.

---

[78] SINGH, B.; ARIE, Y.; LAVINE, A.W; MESKER, R.O. Effects of filament and reactor wall materials in low-pressure chemical vapor deposition synthesis of diamond, **Applied Physics Letters**, v. 52, p.451-452, 1988.

[79] MOUSTAKAS, T.D. Growth of diamond by CVD methods and effects of process parameters. In: SPEAR, K.E. and Dismukes, J.P. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology. **John Wiley & Sons**, p.145-92, 1994.

[80] MAY, P.W. CVD Diamond: A New Technology for the Future? **Endeavour**, v. 19, n3, p. 101-106, 1997

[81] BENNETT, L. H; SWAARTZENDRUBER, L. J. **Materials Characterization**, USA: ASM, v.10, 1992, 1310p. ISBN (0-87170-007-7)

[82] GOLDSTEIN, J. J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**, USA: Plenum Press, 1994, 675 p. ISBN (0306441756).

[83] XU, Z; LEV, L; LUKITSCH, M.; KUMAR, A. Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates. **Diamond Relat Mater**, v. 16, p. 461-466, 2007.

[84] LI, Y. S.; TANG, Y.; YANG, Q.; SHIMADA, S.; WEI, R.; LEE, K. Y.; HIROSE, A. Al-enhanced nucleation and adhesion of diamond films on WC–Co substrates. **Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 26, p. 465-471, 2007.

[85] CHAE, Ki-Woong; PARK, Jong-Keuk; LEE, Wook-Seong. Adhesion strength of diamond films on heat-treated WC–Co cutting tools. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1992-1995, 2007.

[86] WANG,Q.; ZHANG, Q.; WANG, S. G.; YOON, S. F.; AHN J.; ZHAO B.; TANG, W. Z.; MIAO, J. Q. Effects of pretreatment on the performance of diamond-coated cemented carbide cutting tools. **J. Vac. Sci. Technol**, v.21, 2003.

[87] BACHAMANN, P; WIECHERT, D.U., **Diamond and Diamond Like Film and Coatings**, New York: Plenum Press, 1991, p.677.

[88] Knight D.S. e White W.B, **J. Mater. Res.**, v.4, (2), p.385 - 392, 1989.

[89] AGER, J. W.; DRORY, M. D., **Phys. Rev.** v. 48, 2601 (1993).

[90] CABRAL, N. A.; SEIN, G., H.; AHMED, W.; NETO, V. F.; GRACIO, J. Polycrystalline Diamond Films Deposited onto Flat Cemented WC-Co Substrates and WC-Co Dental Burs of Similar Chemical Composition. **Euro PM Hard Materials Proceedings**, p 154-159, 2002.

- 
- [91] TANG, W; WANDE, S.; Lu, F. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers. **Diamond and Related Materials**, v 9, ed 9 – 10, p 1744 – 1748, 2000.
- [92] LU, F. X; TANG, W. Z; TONG, Y. M; MIAO, J.Q; HE, L. F; LI, C. M; CHEN, G. C. Novel pretreatment of hard metal substrate for better performance of diamond coated cutting tools. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 2039 – 2045, 2006.
- [93] LI, T; LI, Q; FUH, J. Y. H; YU, P. C; WU, C.C. Effects of lower cobalt binder concentrations in sintering of tungsten carbide. **Materials Science and Engineering**, v. 430, p. 113 – 119, 2006.
- [94] POLINI, R.; DELOGU, M.; MARCHESSELLI, B. Adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates with new Fe/Ni/Co binder phase. **Thin Solid Films**, v. 494, p. 133 – 140, 2006.
- [95] YARBROUGH, W. A. MESSIER R., **Science**, v.247, p.688 - 694, 1990
- [96] SCHAFER, L; FRYDA, M; STOLLEY, T; XIANG, L and KLAGES, C. Chemical vapour deposition of polycrystalline diamond films on high-speed steel. **Surf. Coat. Technol**, v. 447, p. 116-119, 1999.
- [97] SILVA, S; MAMMANA, V. P; SALADORI, M. C; MONTEIRO, O. R and BROWN, I.G. WC---Co cutting tool inserts with diamond coatings. **Diamond and Relat Mater**, v. 8, p. 193-198. 1999.
- [98] CABRAL, G; GÄBLER, J; LINDNER, J; GRÁCIO, J; POLINI, R. A study of diamond film deposition on WC-Co inserts for graphite machining: Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD. **Diamond Relat. Mater**, v. 17, p. 1008-1014, 2008.
- [99] VANDIERENDONCK, K; QUAEYHAEGENS, C; NESLADEK, M; D'OLIESLAEGER, M; STALS, L. M. Study of the diamond deposition on cemented carbides containing 10 wt.% Co with a tungsten intermediate layer. **Surf Coating Tech**, v.74-75, p. 819-826, 1995.
- [100] TANG, W; WANG, Q; WANG, S; LU, F. Adherent diamond coatings on cemented carbide substrates with different cobalt contents. **Diamond Relat. Mater**, v. 10, p. 1700-1704, 2001.
- 101 MERTENS, R. Shortlisted boronising of cemented carbides for improved diamond layer adhesion. **Surface Engineering**, v. 16, p. 160-163, 2000
- [102] MEHLMANN, A. K; DIRNFELD, S. F. And AVIGAL, Y. Investigation of low-pressure diamond deposition on cemented carbides. **Diamond Relate. Mater**, v. 1, p. 600-604, 1992.

---

[103] DONNET, J. B; PAULMIER, D; OULANTI, H. And HUU, L. Diffusion of Cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method. **Carbon**, v. 42, p. 2215-2221, 2004.

[104] EVERITT, N. M; SILVA, R. F; VIEIRA, J; REGO, C. A; HENDERSON, C. R; MAY, P. W. and ASHFOLD, M. N. R. Analysis of Hot Filament CVD Diamond Films on Etched and Unetched WC-Co Surfaces. In: International. Conference. New Diamond Science. Technology, 1994, Kobe, **Anais...**Tokyo, 1994 p. 787-790.

[105] ACerS – NIST. Phase Equilibria Diagrams 3.1. São José Campos CD-ROM.

[106] Trava-Airoldi;V. J. B.; Nobrega;N.; CORAT, E. J.; Baranauskas, V. Low temperature chemical vapour deposition of diamond on tungsten carbide using CF<sub>4</sub> gas doping for machine tool applications. **Vacuum**, v 46, n 1, p 5-8, 1995.

[107] CORAT, E.J., TRAVA-AIROLDI, V.J., LEITE, N.F., NONO, M.C.A. and BARANAUSKAS, V. Diamond growth with CF<sub>4</sub> addition in hot filament chemical vapor deposition. **J. Mater. Sci.**, v.32, p. 1-7, 1997

[108 ] GRANNEN, K.J. and Chang, R.P.H. Diamond growth on carbide surfaces using a selective etching technique. **J. Mater. Res.**, v.9, p.2154-63, 1994.