

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -
PPGEM

**EFEITOS DO PROCESSAMENTO EM ALTAS PRESSÕES E ALTAS
TEMPERATURAS NA ADERÊNCIA DE FILMES DE DIAMANTE CVD
DEPOSITADOS SOBRE METAL DURO**

Rafael Vieira Camerini

Dissertação realizada sob a orientação da Professora Dra. Jane Zoppas Ferreira e co-orientação do Professor Dr. Altair Soria Pereira, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, em preenchimento final dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2008

Dedico esta dissertação
aos meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Aos Doutores Altair Soria Pereira e Naira Maria Balzaretto, professores que tiveram participação decisiva neste trabalho, na minha formação acadêmica, agradeço por todos os ensinamentos.

À professora Doutora Jane Zoppas Ferreira pela orientação séria e comprometida.

Ao professor Doutor João Alziro Herz da Jornada, um dos pioneiros do grupo de Altas Pressões.

À Doutora Márcia Maria Lucchese, pelo apoio e paciência com este colega.

Ao Doutor Sérgio Ivan dos Santos pelos conselhos e dicas sempre muito oportunos.

Às colegas Kelen e Águeda, pelo apoio técnico na manipulação das prensas e confecção das gaxetas.

Ao bolsista de iniciação científica Felipe De Carli, pela dedicação e pelo suporte dado a este trabalho.

Ao professor Doutor Marcelo Mabilde, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAR) da Escola de Engenharia da UFRGS, onde foram executados os ensaios de delaminação.

Ao professor Doutor João Batista M. da Cunha, do Laboratório Mössbauer, onde foram executados os ensaios de pino sobre disco.

Ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS), em especial ao colega Jesum A. Fernandes, pelo auxílio nos testes instrumentados de dureza..

Ao senhor Otelo J. Machado pelo apoio técnico constante, competente e polivalente.

Aos órgãos financiadores CNPQ, CAPES, FINEP e FAPERGS.

Ao meu sócio, colega e amigo Rodrigo Buchfink de Souza pela compreensão

durante a fase final deste trabalho e pelos momentos de descontração que tornaram esta caminhada mais amena.

Aos meus pais e irmãos, faço um agradecimento especial pelo incentivo e compreensão.

A todos os amigos do Instituto de Física e da Escola de Engenharia da UFRGS.

A todos que de alguma forma ajudaram a viabilizar este trabalho.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TRABALHOS GERADOS.....	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 O metal duro como ferramenta de corte	16
2.2 O diamante.....	19
2.3 Histórico da síntese de diamante	22
2.3.1 Síntese em altas pressões	22
2.3.2 Efeito catalítico dos metais de transição.....	25
2.3.3 Síntese do diamante por CVD	26
2.3.4 Síntese de diamante no LAPMA	28
2.4 Deposição de filmes de diamante policristalinos por CVD.....	29
2.4.1 Nucleação	30
2.4.2 Crescimento	32
2.4.3 Propriedades do diamante CVD	34
2.5 Estudos eletroquímicos com diamante CVD.....	35
2.6 O problema de adesão entre filme de diamante CVD e substrato de metal duro	36
3 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO	40
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
4.1 Deposição dos filmes de diamante	42
4.2 Processamentos em Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT)	43
4.3 Ensaio mecânicos	50
4.3.1 Ensaio de delaminação	50
4.3.2 Ensaio de desgaste micro-abrasivo.....	50
4.3.3 Ensaio de pino sobre disco	51
4.3.4 Testes instrumentados de dureza	53
4.4 Ensaio eletroquímicos	55
4.4.1 Voltametria Cíclica.....	55
4.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	57
4.5 Espectroscopia Raman.....	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Ensaio de delaminação	61
5.2 Ensaio de desgaste micro-abrasivo.....	64
5.3 Ensaio de pino sobre disco	68

5.4	Testes instrumentados de dureza	70
5.5	Ensaio eletroquímico	75
5.5.1	Voltametria Cíclica.....	76
5.5.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	79
6	DISCUSSÃO INTEGRADA DOS EFEITOS DO TRATAMENTO EM APAT.....	83
6.1	Recuperação da região do substrato afetada pelo ataque químico	83
6.2	Aumento do travamento mecânico do filme ao substrato	84
6.3	Dissolução das fases carbonáceas fracas	85
6.4	Aumento da tenacidade do filme de diamante.....	87
6.5	Mecanismo integrado de alteração das propriedades de metal duro recoberto com diamante CVD	87
7	CONCLUSÕES	89
8	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	91
	ANEXO I – O carbono	93
	ANEXO II – Cálculos referentes ao ensaio de desgaste micro-abrasivo	97
	BIBLIOGRAFIA	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1: Célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante.	19
Figura 2-2: Representação da estrutura cristalina: a) do diamante e; b) da lonsdalita.[7]	20
Figura 2-3: Representação esquemática das estruturas do diamante e do grafite, onde as esferas representam os átomos de carbono.....	22
Figura 2-4: Equipe da General Electric Corporation - da esquerda para a direita: F. P. Bundy, H. M. Strong, H. T. Hall, R. H. Wentorf, A. J. Nerad e J. E. Cheney [8].	23
Figura 2-5: Câmara Belt montada em uma grande prensa hidráulica, monitorada por Strong (abaixo) e Wentorf (acima) [8].	24
Figura 2-6: Filme de diamante CVD auto-sustentado produzido no LAPMA.	26
Figura 2-7: Janela óptica de diamante CVD produzido pela De Beers [8].	27
Figura 2-8: Fotomicrografia feita em MEV de um filme de diamante policristalino produzido por CVD neste trabalho.	28
Figura 2-9: Representação esquemática do interior da câmara de deposição de um reator CVD no momento da deposição [12].	29
Figura 2-10: Mudança de energia livre associada à nucleação de um núcleo esférico [23].	31
Figura 2-11: Estruturas típicas de superfícies de diamante (100). a) (100) - 2x1 – superfícies limpas são formadas por dímeros que apresentam ligações π ; b) (100) - 2x1:H – estrutura onde uma ligação pendente para cada átomo de carbono é mantida por terminação em hidrogênio; c) (100) - 2x1:2H – estrutura onde duas ligações pendentes por carbono são mantidas pelas terminações em hidrogênio [24].	33
Figura 2-12: Estruturas típicas de superfícies de diamante (111). a) (111) - 2x1 – superfícies limpas são formadas por dímeros que apresentam ligações π e colunas alternadas de anéis com 5 e 7 membros; b) (111) - 1x1:H – estrutura onde uma ligação pendente para cada átomo de carbono é mantida por terminação em hidrogênio (estrutura do tipo monohidreto); c) (111) – Tri-hidreto – estrutura onde três ligações pendentes por carbono são mantidas pelas terminações em hidrogênio [24].	33
Figura 2-13: Efeitos da densidade de nucleação na interface: (a) baixa densidade de nucleação; (b) vazios entre os grãos após a coalescência; (c) o filme de diamante formado apresenta vazios interfaciais.....	36
Figura 2-14: Imagem de MEV do perfil de um disco de metal duro, usado no presente trabalho, mostrando o filme de diamante (região mais escura) e a região do substrato afetada pelo ataque químico imediatamente abaixo da interface.....	38
Figura 2-15: Representação esquemática da propagação de uma trinca interfacial: (a) nucleação da trinca a partir de um defeito pré-existente e; (b) propagação da trinca pela interface, causando a delaminação do filme [22].	38
Figura 2-16: Representação esquemática mostrando (a) o metal duro intacto; (b) a remoção do ligante metálico entre os grãos de WC, próximo à interface; (c) a deposição do filme de diamante (C_D),	

permanecendo, abaixo dele, a região pobre em cobalto que facilitará a propagação de trincas [22]. ...	39
Figura 3-1: Diagrama de equilíbrio do carbono onde algumas reações fora do equilíbrio são destacadas [43].	40
Figura 4-1: Reator CVD com plasma ativado por microondas onde foram realizadas as deposições dos filmes de diamante policristalinos utilizados neste trabalho.....	43
Figura 4-2: Fotografia de uma das faces da câmara com a amostra já posicionada (em primeiro plano) e da prensa (ao fundo) utilizada nos processamentos.....	44
Figura 4-3: Representação esquemática da câmara de bigornas utilizada nos processamentos.	44
Figura 4-4: (a) Fotografia mostrando (da esquerda para a direita): uma gaxeta, um forno de grafite e uma câmara de h-BN e; (b) Montagem da configuração no instante em que um dos discos de pirofilite é inserido no forno de grafite.....	45
Figura 4-5: (a) Esquema de montagem para a calibração de pressão e; (b) Detalhe do isolamento elétrico do calibrante.....	46
Figura 4-6: Curva de calibração de pressão indicando o ponto em que ocorreu a transformação de fase do calibrante quando do aumento da força (subida) e no momento da descida.....	47
Figura 4-7: Curva de calibração de temperatura.....	48
Figura 4-8: Imagem de microscópio óptico (aumento de 50 vezes): a) detalhe das lâminas de cobre empilhadas após o processamento em que a potência aplicada foi de 3400 W; b) detalhe da célula de reação mostrando que houve fusão do cobre, quando a potência aplicada durante o processamento foi de 4000 W.....	49
Figura 4-9: (a) Calowear - equipamento onde são feitos os ensaios de desgaste micro-abrasivo e; (b) Imagem feita em microscópio óptico da cratera gerada pelo desgaste abrasivo em uma amostra de metal duro.	51
Figura 4-10: Tribômetro - equipamento onde são feitos os ensaios de pino sobre disco.	52
Figura 4-11: Curva de carga e descarga obtida no teste instrumentado de dureza (HIT).	54
Figura 4-12: Configuração utilizada nos ensaios de voltametria cíclica. (a) Célula de vidro montada com os três eletrodos (ET, CE e ER); (b) Detalhe da configuração mostrando o ET e o CE; (c) Detalhe de um corpo de prova (ET).	55
Figura 4-13: Representação esquemática do aparato utilizado no ensaio de voltametria cíclica.	57
Figura 4-14: Representação esquemática do aparato experimental necessário para realizar as medidas de impedância eletroquímica.....	58
Figura 4-15: Diagrama de Nyquist de um capacitor resistor (circuito com resistores de 20 e 200 Ω e capacitor de 10 F) [49].	59
Figura 5-1: Delaminação causada por impressões de dureza feitas na mesma amostra e com a mesma carga (31,25 kgf), (a) Antes e; (b) Após o processamento em APAT.....	62
Figura 5-2: Curvas de delaminação do filme de diamante para uma amostra processada a 500°C e 7,7 GPa, antes e depois do processamento. Os raios das indentações Rockwell são incluídos como referência.63	
Figura 5-3: Curvas de delaminação do filme de diamante para uma amostra processada a 1000°C e 7,7 GPa, antes e depois do processamento. Os raios das indentações Rockwell são incluídos como referência.64	

Figura 5-4: Curvas de desgaste micro-abrasivo para as amostras de metal duro em diferentes condições e seus respectivos coeficientes de desgaste abrasivo.....	65
Figura 5-5: Representação esquemática da formação da cratera a partir do deslizamento da esfera sobre uma amostra de metal duro que recebeu ataque químico para remoção do Co presente na superfície.	66
Figura 5-6: Micrografias de microscópio óptico feitas em campo escuro das trilhas geradas nos discos de alumina durante os ensaios de pino sobre disco a seco: (a) Amostra de metal duro virgem; (b) Amostra revestida com diamante CVD e; (c) Amostra revestida e processada em APAT (500°C).....	68
Figura 5-7: Micrografias de microscópio óptico feitas em campo escuro das trilhas geradas nos discos de alumina durante os ensaios de pino sobre disco na presença do fluído catiônico: (a) Amostra de metal duro virgem; (b) Amostra revestida com diamante CVD e; (c) Amostra revestida e processada em APAT (500°C).....	69
Figura 5-8: Fotomicrografias de MEV feitas na amostra processada a 7,7 GPa e 500°C após o ensaio a seco: (a) vista em corte e; (b) vista de topo.....	70
Figura 5-9: Fotomicrografias de MEV feitas na amostra não-processada após o ensaio a seco: (a) vista em corte e; (b) vista de topo.....	70
Figura 5-10: Curva de carga e descarga do metal duro para o ensaio com carga máxima de 1 N.....	71
Figura 5-11: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD, para o ensaio com carga máxima de 1 N.....	72
Figura 5-12: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD e processado em APAT, para o ensaio com carga máxima de 1 N.....	73
Figura 5-13: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD, para o ensaio com carga máxima de 0,5 N.....	74
Figura 5-14: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD e processado em APAT (1000 °C), para o ensaio com carga máxima de 0,5 N.....	75
Figura 5-15: Voltamograma de amostra de metal duro – corpo de prova A (NaCl 0,5 M).....	77
Figura 5-16: Voltamograma de amostra de metal duro recoberta com filme de diamante CVD corpo de prova B – (NaCl 0,5 M).....	78
Figura 5-17: Voltamograma de amostra de metal duro recoberta com filme de diamante CVD e processado a 7,7 GPa e 1000°C – corpo de prova C (NaCl 0,5 M).....	78
Figura 5-18: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio de EIE realizado na amostra de metal duro (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz).....	79
Figura 5-19: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio realizado na amostra recoberta com filme de diamante CVD (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz).....	80
Figura 5-20: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio na amostra recoberta com filme de diamante CVD e processada a 7,7 GPa e 1000 °C (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz).....	81
Figura 5-21: Imagens de microscópio óptico do corpo de prova de metal duro (aumento de 500 vezes): (a) antes do ensaio de EIE; (b) depois do ensaio de EIE.....	81
Figura 5-22: Imagens de microscópio óptico do filme de diamante CVD do corpo de prova processado a 7,7 GPa e 1000 °C, após o ensaio de EIE: (a) pites de corrosão circundados por mancha (provável produto	

de corrosão do cobalto) – aumento de 200 vezes; (b) detalhe da erupção no centro do pite – aumento e 500 vezes.	82
Figura 6-1: Micrografias por MEV feitas: (a) após o processamento a 7,7 GPa e 500° C e; (b) antes do processamento.	83
Figura 6-2: Fotomicrografias de MEV feitas: (a) após o processamento a 7,7 GPa e 1000 °C e; (b) antes do processamento.	84
Figura 6-3: Fotomicrografias de MEV da interface filme / diamante: (a) de uma amostra antes do processamento e; b) de uma amostra processada em APAT, com indício de travamento mecânico provocado pelo processamento.	85
Figura 6-4: Espectro Raman de um filme de diamante CVD, mostrando o aparecimento do pico do diamante após aquecimento localizado do filme e os efeitos do processamento em altas pressões e altas temperaturas.	86
Figura 8-1: Estrutura e empilhamento dos planos de grafite. [16].	94
Figura 8-2: Variações polimórficas que não aparecem no diagrama de fases termodinamicamente estáveis do carbono. (a) Carbono amorfo; (b) Carbono vítreo; (c) Cebolas; (d) Nanotubos de camada única; (e) Nanotubos de múltiplas camadas e (f) Fullerenos.	96
Figura 8-3: Representação esquemática do eixo de rotação que impulsiona o movimento da esfera sobre a amostra.	97

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

- 1) BALZARETTI, N. M.; JORNADA, J. A. H.; PEREIRA, A. S.; CAMERINI, R. V.; SANTOS, S. I.; High Pressure - High Temperature Processing of CVD Diamond Films; *Diamond and Related Materials Research*; Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, Inc, 2008.
- 2) BALZARETTI, N. M.; PEREIRA, A. S.; SANTOS, S. I.; CAMERINI, R. V.; JORNADA, J. A. H.; Bonding CVD Diamond to WC-Co by High Pressure - High Temperature Processing; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 987 – 2007.
- 3) BALZARETTI, N. M.; PEREIRA, A. S.; CAMERINI, R. V.; JORNADA, J. A. H.; Effects of High Pressure and High Temperature Processing on the Adhesion of CVD Diamond Films Deposited on Hard Metal; Pôster; Workshop Brazil - USA on Materials – 26/04/2007.
- 4) PEREIRA, A. S.; FERREIRA, J. Z.; CAMERINI, R. V.; Efeito do Processamento em Altas Pressões e Altas Temperaturas na Aderência de Filmes de Diamante CVD Depositados Diretamente sobre Metal Duro; Pôster; XVII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT – Foz do Iguaçu – 16/11/2006.

RESUMO

A aderência de filmes de diamante depositados por CVD (deposição química a partir da fase vapor) ao metal duro (WC-Co) é de vital importância para a viabilidade da fabricação de ferramentas de corte de alto desempenho com esse tipo de recobrimento. O diamante CVD não é utilizado extensivamente para produção de ferramentas porque a adesão entre o filme e o substrato ainda representa um desafio tecnológico a ser superado.

Neste trabalho, após um ataque químico para remover o cobalto da superfície de deposição, pastilhas de metal duro foram recobertas com um filme de diamante CVD usando um reator de plasma ativado por micro-ondas. Estas pastilhas foram posteriormente processadas em alta pressão (7,7 GPa) e altas temperaturas (500 °C e 1000 °C). O objetivo foi investigar o efeito desse processamento nas propriedades mecânicas e estruturais das amostras. Para realizar o processamento em alta pressão foi utilizada uma câmara do tipo toroidal em uma prensa hidráulica com capacidade para gerar 1000 toneladas-força.

Ensaio de adesão, desgaste abrasivo, testes instrumentados de dureza e ensaios eletroquímicos, aliados a técnicas de análise por espectroscopia Raman, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, foram utilizados para avaliar os efeitos desses processamentos sobre as amostras produzidas. Os resultados mostraram um incremento considerável na aderência. Entre os mecanismos que poderiam contribuir para esse efeito, três parecem desempenhar um papel chave em decorrência do efeito do processamento em alta pressão e alta temperatura: (a) a recuperação do substrato na interface, a partir da reinfusão de cobalto, sem degradação do filme de diamante; (b) o aumento do ancoramento mecânico do filme no substrato; (c) transformações microestruturais no filme associadas a dois fatores: a eliminação de fases carbonáceas fracas retidas na interface de deposição e nos contornos de grão, que podem ser deletérias para a adesão entre filme e substrato e para a coesão entre os grãos de diamante, e o aumento da tenacidade do filme provocado pelo preenchimento de defeitos com cobalto.

ABSTRACT

The adhesion of CVD diamond film on cemented carbide (WC-Co) substrate plays a key role on the production of diamond coated cutting tools. CVD diamond films are not yet widely used for coating of cutting tools because of the not reliable adhesion between the film and the substrate. Thus, the improvement of the adhesion represents a technological challenge to be achieved.

In this work hard metal discs have been coated with a CVD diamond film after a previous chemical etching to remove the cobalt from the surface. After coating these discs were processed at high-pressure (7.7 GPa) and high temperature (500°C and 1000°C). The main aim was to investigate the effect of this processing conditions on the mechanical and structural properties of diamond coated cutting tools. The high-pressure processing was performed using toroidal-type high-pressure chambers driven by a 1000 tonf hydraulic press.

Adhesion, abrasive wear and corrosion tests as well as Raman spectroscopy, optic and electronic microscopy analyses were performed to investigate the effects of these processing conditions on the samples. The results showed a significant improvement of the film adhesion and reduction of the wear coefficient. Three mechanisms have been identified as the main responsible for this effect related to the *high pressure and high temperature* processing: (a) the re-sintering of the substrate in the region previously affected by the chemical etching; (b) the increase of the mechanical pinning promoted by the compression of the film in the substrate; (c) the enhancement of the film quality associated to: the elimination of weak carbon phases retained in the deposition interface and grain boundaries that can be deleterious to the film-substrate adhesion and to the cohesion between diamond grains, and the increment of film toughness promoted by the filling of defects with cobalt from the substrate.

1 INTRODUÇÃO

As ferramentas diamantadas utilizadas em operações de corte e desbaste desempenham um importante papel em diversos ramos industriais, bem como na Medicina e na Odontologia. O uso de serras, brocas, rebolos e insertos recobertos com diamante reduziu as despesas com ferramental e o tempo dessas operações. Isso porque as ferramentas tornaram-se mais resistentes ao desgaste e mais eficientes no corte, como consequência de um maior compromisso entre as propriedades de interesse do diamante – como elevada dureza – e a tenacidade do substrato.

Compactos de diamante policristalino (PCD), que consistem basicamente em cristais de diamante ligados por uma fase metálica (cobalto), vêm sendo produzidos desde o final da década de oitenta. Estes compactos são largamente utilizados na indústria como ferramenta de corte para usinagem de materiais não ferrosos ou como insertos em brocas de perfuração de poços de petróleo, por exemplo. Porém, a presença da fase ligante impõe limitações ao desempenho das ferramentas do tipo PCD. O cobalto é um catalisador de transformações de fases carbonáceas e, assim, em condições ambiente ele favorece a transformação do diamante na fase termodinamicamente estável (grafite). A energia de ativação necessária para esse processo é produzida pelo aquecimento da ferramenta diamantada em serviço, o que desencadeia a degradação do revestimento.

A técnica de deposição de filmes por CVD elimina o problema da grafitização do filme acelerada pela fase ligante, uma vez que ela dispensa a utilização do cobalto ou de qualquer outro metal para unir os grãos de diamante. O filme cresce diretamente sobre o substrato a partir da decomposição de um gás rico em carbono (geralmente hidrocarbonetos de cadeia curta, como metano e etano) em uma atmosfera rica em hidrogênio. Essa mistura gasosa, na presença de uma fonte de energia, forma um plasma sobre a superfície de deposição, permitindo um rearranjo de seus elementos e o crescimento de cristais de diamante.

As interações químicas entre filme e substrato dependem do material do qual o substrato é formado. O trabalho de pesquisa aqui descrito foi direcionado exclusivamente ao estudo das propriedades do par filme de diamante CVD / metal duro (WC-Co). Esse substrato muito utilizado em ferramentas de corte apresenta uma particularidade que é a presença de cobalto como fase ligante entre os grãos de carbetos de tungstênio. Em função da sua ação catalítica, o cobalto deve ser eliminado da superfície de deposição através de um ataque químico para permitir o crescimento do diamante em condições metaestáveis. Esse ataque dá origem a uma região de baixa tenacidade que ficará logo abaixo da interface filme / metal duro e poderá causar a falha do filme em serviço.

Neste trabalho, pastilhas de metal duro classe K10 (Tabela 2-1), com 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, receberam um ataque ácido para a remoção superficial do cobalto e foram recobertas com um filme de diamante CVD. Posteriormente, essas amostras foram processadas em alta pressão e alta temperatura (APAT). Em uma etapa preliminar, foi estudada a eficiência do tratamento em APAT no aumento da adesão e, em uma segunda etapa, foi investigada a natureza dos principais mecanismos responsáveis pelo incremento na adesão a partir desse processamento. A adesão do filme ao substrato foi analisada através de um ensaio de delaminação, que se baseia em impressões de dureza Rockwell, utilizando cargas variadas, que produzem um descolamento do filme de diamante em seu entorno. A redução do coeficiente de desgaste do substrato com o processamento em APAT foi verificada a partir de ensaios de desgaste micro-abrasivo [1][2]. Técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e impedância eletroquímica) foram utilizadas para avaliar a susceptibilidade das ferramentas ao ataque corrosivo em meio aquoso. Os ensaios foram executados antes e depois do processamento em APAT e seus resultados foram comparados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O metal duro como ferramenta de corte

O metal duro, assim conhecido comercialmente apesar de apresentar uma matriz metálica que chega a ter concentração de apenas 5 % em volume, é um compósito de matriz metálica (CMM) da classe dos cermetos. Este material apresenta uma fase cerâmica formada principalmente por WC (carbeto de tungstênio) e a matriz formada por um metal refratário (normalmente o cobalto). É um material de ampla utilização em operações de usinagem de alta velocidade, onde a taxa de desgaste da ferramenta costuma ser maior devido às altas temperaturas que ocorrem durante a operação de corte. [1] Por apresentar dureza elevada e boa tenacidade, ele também é muito utilizado na fabricação de matrizes para prensagem, estampagem, extrusão e trefilação, em prensas e pontos de alta sollicitação mecânica.

O cobalto, metal refratário ($P_f = 1495 \text{ }^\circ\text{C}$) e de elevada massa específica ($8,85 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), é o responsável pela tenacidade do metal duro. Assim sendo, as classes de metal duro que contêm um maior teor desse ligante metálico são apropriadas para uso em matrizes para forjamento de ligas metálicas e outras aplicações especiais envolvendo impacto e aquecimento. A fase cerâmica do metal duro, muitas vezes também apresenta outros dois carbeto, o TiC e o TaC – carbeto de titânio e carbeto de tântalo respectivamente – e, em alguns casos, uma fração pequena de carbeto de nióbio, presente como subproduto da reação de obtenção do TaC. À medida que a quantidade de TiC sobe, a densidade do metal duro cai e a dureza aumenta. A dureza à quente dessas composições contendo TiC também aumenta com o aumento da quantidade relativa desse carbeto. Quando se introduz também TaC (com ou sem Nb), melhoram a tenacidade e a resistência à ruptura transversal (Tabela 2-1), em relação às composições isentas desse carbeto. Tal fato é atribuído à capacidade do TaC de formar soluções sólidas puras exercendo, ao mesmo tempo, um efeito no sentido de impedir

crescimento de grão da fase carbeto.

Tabela 2-1: Composição química e características principais de metal duro segundo a norma ISO. [3]

Designação	Composição (%)			Características principais				
	WC	TiC + TaC	Co	Densidade	Dureza Vickers (Kg/mm ²)	Resistência à ruptura transversal (Kg/mm ²)	Módulo de Elasticidade (Kg/mm ²)	Coef. De dilatação térmica (10 ⁻⁶ l/ °C)
P01	30.0	64	6	7.2	1.800	75	-	-
P10	55.0	36	9	10.4	1.600	140	52000	6.5
P20	76.0	14	10	11.9	1.500	150	54000	6.0
P25	73.0	19	8	12.5	1.500	170	55000	6.0
P30	82.0	8	10	13.0	1.450	170	56000	5.5
P40	77.0	12	11	13.1	1.400	180	56000	5.5
P50	70.0	14	16	12.9	1.300	200	52000	5.5
M10	84.0	10	6	13.1	1.650	140	58000	5.5
M20	82.0	10	8	13.4	1.550	160	56000	5.5
M30	81.0	10	9	14.4	1.450	180	58000	5.5
M40	78.0	7	15	13.5	1.300	200	55000	5.5
K01	93.0	2	5	15.0	1.750	120	63000	5.0
K05	92.0	2	6	14.6	1.700	135	63000	5.0
K10	92.0	2	6	14.8	1.650	150	63000	5.0
K20	91.5	2.5	6	14.8	1.550	170	62000	5.0
K30	89.0	2	9	14.5	1.450	190	-	5.5
K40	88.0	-	12	14.3	1.300	210	58000	5.5

A substituição do TiC pelo TaC aparentemente não traz vantagens apreciáveis do ponto de vista da melhora da capacidade de corte. Entretanto, o aumento simultâneo dos dois carbeto (TiC e TaC) produz melhores resultados na usinagem, provavelmente pela maior dureza à quente dessas composições (Tabela 2-2). A escolha da fração volumétrica da matriz metálica, bem como da presença de outros carbeto além do WC, depende do tipo de material que será usinado (tipo de cavaco gerado durante a operação de usinagem) e do tipo de solicitação a que a peça de metal duro será submetida.

Tabela 2-2: Efeitos dos carbetos de titânio e tântalo sobre as propriedades do metal duro.

[3]

Composição		Efeito sobre		
Componente	Quantidade relativa	Resistência ao desgaste	Dureza a quente	Resistência mecânica
TaC	Pequena	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente
	Grande	Diminui ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Diminui ligeiramente
TiC	Pequena	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Diminui ligeiramente
	Grande	Aumenta muito	Aumenta muito	Diminui muito

Outro aspecto que deve ser considerado na seleção do metal duro é o tamanho de grão da fase cerâmica. A Tabela 2-3, que apresenta a influência do tamanho de grão sobre as propriedades da ferramenta de corte de metal duro, permite concluir igualmente qual o tamanho de grão mais ou menos recomendável para as diversas aplicações de usinagem.

Tabela 2-3: Efeitos do tamanho de grão sobre as propriedades do metal duro. [3]

Tamanho de grão	Quantidade relativa	Resistência ao desgaste	Dureza a quente	Resistência mecânica
Fino	Pequena	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente
	Grande	Diminui ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Diminui ligeiramente
Grosseiro	Pequena	Aumenta ligeiramente	Aumenta ligeiramente	Diminui ligeiramente
	Grande	Aumenta Muito	Aumenta muito	Diminui muito

Segundo Robinson et al. [4], velocidades de corte entre 30 m/min e 100 m/min podem ser atingidas com ferramentas de metal duro, porém, para velocidades maiores geralmente são utilizadas ferramentas cerâmicas. Em velocidades muito altas o aquecimento da ferramenta

leva a um maior desgaste químico. Porém, se a ferramenta de metal duro for revestida com um filme de diamante, maiores velocidades de corte podem ser atingidas sem que haja prejuízo para o seu desempenho, desde que a adesão entre o filme e o substrato seja suficiente para manter o sistema coeso. As principais propriedades do diamante responsáveis pelo aumento no desempenho da ferramenta são alta dureza (que reduz principalmente o desgaste físico), excelente condutividade térmica (que reduz o aquecimento localizado durante o corte) e inércia química. Assim, o recobrimento com um filme de diamante CVD pode permitir que ferramentas de metal duro sejam utilizadas para operações de usinagem em alta velocidade ou de materiais cerâmicos de alta dureza.

2.2 O diamante

O diamante é uma fase cristalina do carbono com rede cúbica de face centrada, onde os átomos formam ligações do tipo sp^3 . Assim, cada um dos átomos de carbono se liga a outros quatro átomos de carbono, formando ligações fortemente covalentes. A estrutura cristalina do diamante é uma variação da blenda de zinco, onde os átomos de carbono ocupam todas as posições (tanto do Zn como do S), como indica a célula unitária mostrada na Figura 2-1. [5].

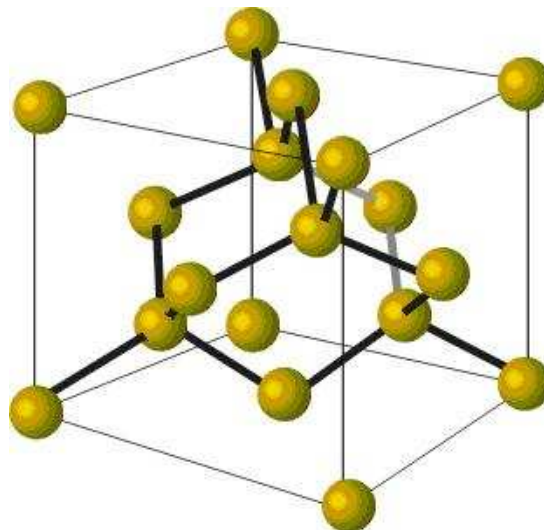


Figura 2-1: Célula unitária para a estrutura cristalina cúbica do diamante.

Essa estrutura é denominada de estrutura cúbica do diamante e também é encontrada para outros elementos do Grupo IVA na tabela periódica. Mas a simetria cúbica, apesar de ser a mais comum, não é a única possível para o diamante. O diamante hexagonal, ou lonsdalita é uma forma de rara ocorrência na natureza e é normalmente favorecida quando há supersaturação de carbono [6]. Enquanto o diamante cúbico apresenta uma seqüência de empilhamento dos planos $\{111\}$ do tipo ABCABC..., na lonsdalita, a seqüência de empilhamento dos planos de maior empacotamento $\{100\}$ é ABAB... (Figura 2-2).

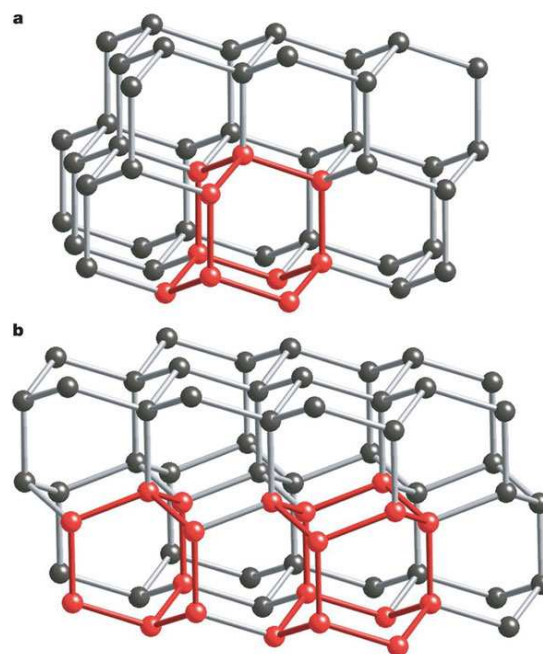


Figura 2-2: Representação da estrutura cristalina: a) do diamante e; b) da lonsdalita.[7]

O diamante possui propriedades ímpares que o tornam um material de grande importância tecnológica. Sua alta dureza (é o material mais duro conhecido: $H_v = 100$ GPa) e baixíssima condutividade elétrica se devem à sua estrutura cristalina e às ligações interatômicas muito fortes. Além disso, apesar de não apresentar elétrons de condução, sua condutividade térmica é especialmente alta. Tal fato se deve a um mecanismo de transferência de calor mais comum em materiais dielétricos (como o próprio diamante), onde a transferência de energia ocorre, fundamentalmente, pela vibração coordenada dos átomos no lugar da transferência pelo fluxo de elétrons, devido à falta de mobilidade dos mesmos ao longo da estrutura cristalina.

A inércia química do diamante, que é proveniente da estabilidade das ligações C – C, e sua biocompatibilidade, que está relacionada com o fato de o diamante ser extremamente hidrofóbico, fazem com que esse material tenha relevante importância em aplicações médicas [1]. Existem ainda outras propriedades de interesse que podem ser citadas, a saber: baixo coeficiente de atrito, elevado índice de refração, baixo coeficiente de dilatação térmica, além de transparência elevada nas regiões visível e infravermelha do espectro eletromagnético. A Tabela 2-4 cita algumas das propriedades do diamante.

Tabela 2-4: Propriedades de um monocristal de diamante. [8]

Algumas propriedades do diamante	
Dureza	$H_v = 100 \text{ GPa}$
Módulo de Young	1050 GPa
Condutividade térmica	20 watts / cm-°C
Densidade	3.52 g / cm ³
Coefficiente de expansão térmica (300 K)	$0.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

O que faz com que as propriedades do diamante sejam tão diferentes das propriedades do grafite, a outra variante alotrópica bem conhecida do carbono (Anexo I), é o fato de que o arranjo dos átomos de carbono em cada uma das estruturas é bem diferente. O grafite, como mostra a Figura 2-3, não apresenta uma estrutura de ligações primárias tridimensional, como ocorre com o diamante. Os átomos de carbono apresentam geometria de ligação do tipo sp^2 , formando planos com ligações covalentes muito fortes (ainda mais fortes do que as encontradas na estrutura do diamante). Porém, esses planos são ligados uns aos outros por ligações secundárias (forças de Van der Waals), que permitem que os mesmos deslizem uns sobre os outros com facilidade.

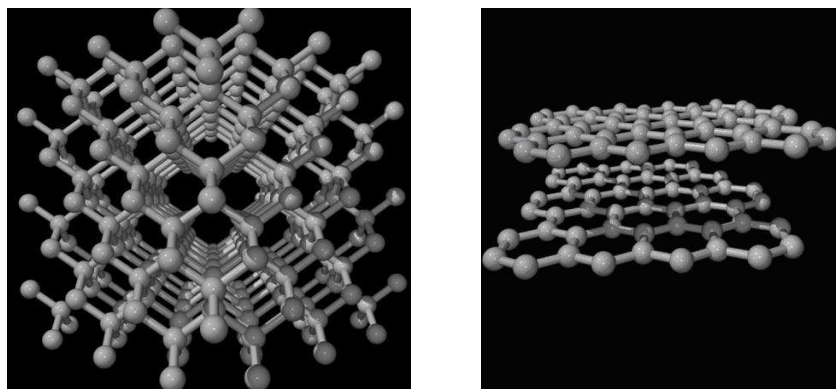


Figura 2-3: Representação esquemática das estruturas do diamante e do grafite, onde as esferas representam os átomos de carbono.

Além do diamante e do grafite, o carbono também apresenta outras formas de grande interesse científico e tecnológico, que são brevemente discutidas no Anexo I.

2.3 Histórico da síntese de diamante

Desde 1797, quando o químico inglês S. Tennant demonstrou que o diamante é composto de carbono, inúmeras tentativas de sintetizar o material foram realizadas. Rotas de obtenção de diamante a partir de grafite e técnicas de síntese a partir de gás foram desenvolvidas com o intuito de reproduzir de maneira controlada o diamante natural.

2.3.1 Síntese em altas pressões

Considerando que a densidade do diamante ($3,52 \text{ g/cm}^3$) é maior que a do grafite ($2,25 \text{ g/cm}^3$), é de se esperar que a aplicação de pressão seja capaz de converter grafite em diamante. Assim, durante mais de um século os mais variados procedimentos foram testados com o objetivo de realizar essa conversão, porém nenhum obteve êxito. O grande desafio tecnológico a ser vencido era a concepção de um dispositivo que permitisse a produção simultânea de pressões e temperaturas suficientemente altas para promover essa transformação.

Na década de 40 o Prêmio Nobel de Física, Dr. Percy Bridgman, da Universidade de Harvard, Estados Unidos, projetou um equipamento capaz de atingir as altas pressões e temperaturas necessárias para produzir diamante. As Bigornas de Bridgman se baseiam no

princípio do “suporte massivo” [9], segundo o qual uma pequena área pode ser submetida a uma tensão maior que o limite de resistência do material desde que ela esteja suportada por um grande volume relativo de material. Bridgman foi bem sucedido em aquecer grafite a 3.000°C sob pressões superiores a 4 GPa acrescentando muito ao conhecimento do carbono sobre estas condições, mas sendo incapaz de produzir diamante. As experiências dele foram abandonadas após três anos de tentativas frustradas.

A síntese de diamante em APAT teve início um pouco mais tarde, com o grupo nomeado pela General Electric Company em 1951, formado pelos cientistas Abraham Marshall, Anthony Nerad, Harold Bovenkerk e James Cheney, além dos doutores Francis Bundy, Herbert Strong, H. Tracy Hall e Robert Wentorf (parte do grupo é mostrada na Figura 2-4). A equipe aperfeiçoou as teorias de Bridgman e, após dois anos de estudos, criou um aparato que ficou conhecido como Câmara Belt que, montada em uma grande prensa hidráulica, era capaz de produzir aproximadamente 6,9 GPa e 3.500°C . As Câmaras Belt (Figura 2-5) funcionam com um complexo sistema de gaxetas para conter os materiais carbonáceos utilizados na síntese. Após mais de um ano de experiências os cientistas concluíram que apenas a compressão e o aquecimento do grafite não eram suficientes para iniciar a transformação grafite - diamante, pois uma barreira de energia muito alta deveria ser vencida para que a transição ocorresse.

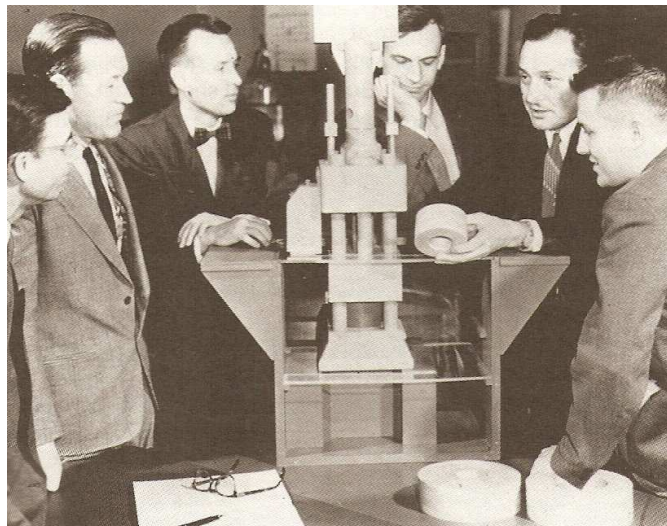


Figura 2-4: Equipe da General Electric Corporation - da esquerda para a direita: F. P. Bundy, H. M. Strong, H. T. Hall, R. H. Wentorf, A. J. Nerad e J. E. Cheney [8].

Foi então que surgiu a idéia que salvaria o projeto da GE meses antes do prazo estabelecido pela companhia para abandoná-lo. Diamantes naturais que haviam sido encontrados em meteoritos continham uma impureza que chamou a atenção dos cientistas: o níquel. Inspirado nessa evidência, o grupo resolveu testar metais – inicialmente níquel e cobalto – para obter a transformação. Eles estavam corretos: esses metais funcionaram como catalisadores da transição, permitindo que a barreira de potencial químico entre as fases fosse superada. Poucos dias após a concepção desta proposta, o grupo obteve o primeiro sucesso na síntese de diamante.

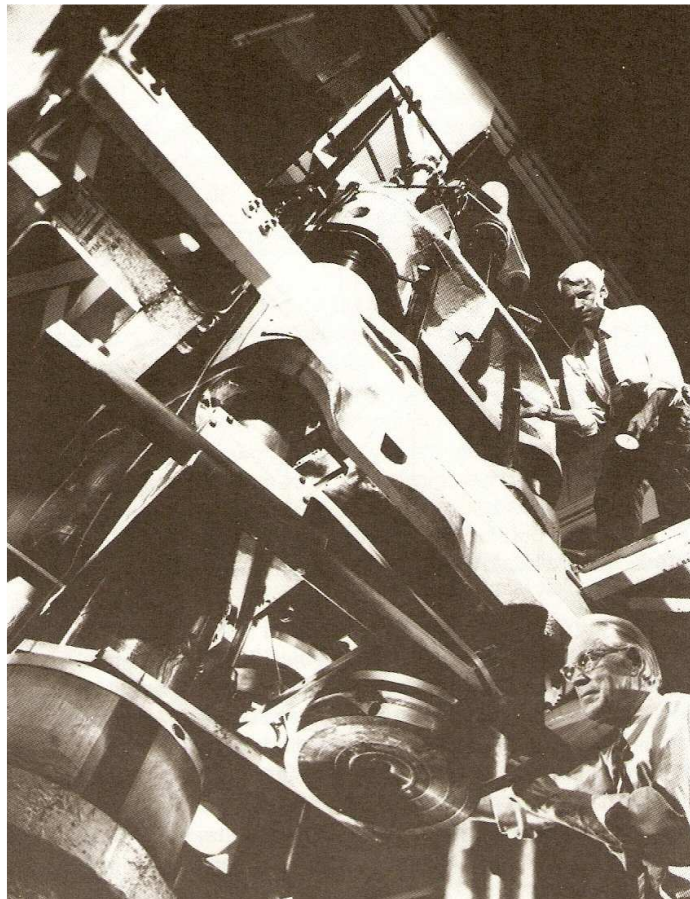


Figura 2-5: Câmara Belt montada em uma grande prensa hidráulica, monitorada por Strong (abaixo) e Wentorf (acima) [8].

Em outubro de 1957 a GE se tornou a primeira fabricante mundial em escala industrial de diamantes. Em 1961 a De Beers também entrou no mercado, passando a fabricar diamantes na África do Sul. Embora muitas outras empresas tenham entrado no mercado da fabricação

de diamante, apenas a sul-coreana Iljin Diamond conseguiu se impor entre as duas outras empresas citadas, formando, ao lado destas, o grupo das “três grandes” a partir de 1989 [10].

Desde 1966 a China começou a entrar nesse mercado e passou a crescer em um ritmo muito maior que as “três grandes”, a ponto de, no ano de 2004, já ser responsável pela produção de $\frac{3}{4}$ dos grãos de diamante produzidos no mundo. Esse movimento afetou as “três grandes” de tal modo que a De Beers reorganizou seu grupo, dando origem à Element Six em 2000; a GE Superabrasivos foi vendida para a Little John em 2003, tornando-se a Diamond Innovations, que foi incorporada ao grupo Sandvik em 2007.

Atualmente, aproximadamente 80% dos diamantes naturais extraídos anualmente são usados na indústria; uma quantidade quatro vezes maior é produzida sinteticamente, num total de 500 milhões de quilates ou 100 toneladas a cada ano.

2.3.2 Efeito catalítico dos metais de transição

Até os dias atuais o artifício utilizado pelo grupo da GE para vencer a barreira de potencial da transformação grafite - diamante é estudado. O efeito catalítico dos metais nas transformações de fases carbonáceas é de fundamental importância não só para a síntese do diamante em altas pressões, mas também para a correta utilização de ferramentas diamantadas, que podem ser degradadas quando utilizadas para usinagem de determinados materiais metálicos.

Segundo C. M. Sung e M. F. Tai., [11] a reatividade dos metais de transição com o carbono depende basicamente da capacidade de interação entre os elétrons p do carbono e os elétrons d do metal. Os metais de transição com baixa reatividade, isto é, elementos pobres em lacunas no orbital d , tais como cobre e zinco, são praticamente inertes ao carbono. Elementos muito ricos em lacunas no orbital d , tais como titânio e zircônio, reagem com o carbono formando carbetos estáveis. No entanto, metais com reatividade moderada (ferro, cobalto, manganês, níquel, cromo) são capazes de atacar os átomos de carbono na estrutura grafitica, provocando a sua dissolução parcial e permitindo a nucleação dos domínios sp^3 que darão origem ao diamante. [12]

Como esse efeito ocorre tanto no sentido direto como no sentido inverso da reação, o diamante também pode ser degradado quando colocado em contato com um metal de

reatividade moderada à alta, se houver energia suficiente disponível. Assim, a falha em serviço de ferramentas de corte revestidas com diamante pode ocorrer pelo efeito combinado da alta temperatura com a ação catalítica do metal usinado, ou pelo efeito de impurezas metálicas presentes no próprio diamante (no caso do diamante sintetizado em altas pressões), resquícios do próprio processo de formação deste.

2.3.3 Síntese do diamante por CVD

Além dos grãos de diamante sintético produzidos em altas pressões e altas temperaturas, é possível produzir filmes de diamante com espessura na faixa de 10 μm e diâmetro de até 100 mm [12]. A Figura 2-6 mostra um filme de diamante de 500 μm de espessura e 50 mm de diâmetro produzido no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) da UFRGS. A Figura 2-7 mostra uma janela óptica de diamante policristalino polida. Esses filmes são crescidos em ambiente de baixa pressão e alta temperatura, em um processo conhecido como deposição química a partir da fase vapor, cuja sigla (CVD) vem da expressão em inglês *Chemical Vapor Deposition*. Também é possível o crescimento de monocristais usando essa mesma técnica, a partir de uma semente colocada sobre um substrato adequado [13] ou do uso de um monocristal como substrato. [14]



Figura 2-6: Filme de diamante CVD auto-sustentado produzido no LAPMA.

Os mecanismos e a cinética de formação dos filmes de diamante CVD, como são conhecidos, são bem distintos daqueles encontrados na síntese em APAT. Enquanto na fabricação em altas pressões a proposta é forçar a transformação expondo o grafite ao campo

de estabilidade termodinâmica do diamante e fornecendo energia suficiente para que a transição ocorra, a deposição de diamante em baixa pressão ocorre sob condições metaestáveis, no campo de estabilidade termodinâmica do grafite. A fonte de carbono para a formação do diamante é, nesse caso, um gás – geralmente um hidrocarboneto de cadeia curta – que é dissociado na câmara de reação junto com gás hidrogênio (H_2). A deposição do filme ocorre a partir de um processo probabilístico, onde domínios sp^2 e sp^3 são formados, mas apenas os segundos são privilegiados pelo ambiente de reação. Os mecanismos que permitem o crescimento de diamante nessas condições serão abordados mais adiante.

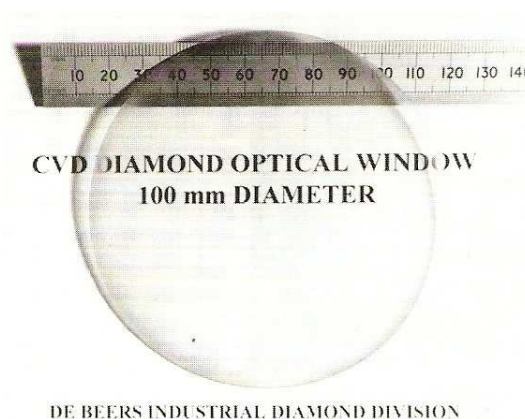


Figura 2-7: Janela óptica de diamante CVD produzido pela De Beers [8].

A primeira síntese de diamante CVD foi obtida por W. G. Eversole, da Union Carbide Corporation. Ele iniciou sua pesquisa em 1949 e conseguiu promover o crescimento de diamante em cristais de diamante (ganho de massa dos cristais pela incorporação de carbono à estrutura cristalina do diamante utilizado como “semente”) entre novembro de 1952 e janeiro de 1953 [15][16]. Em 1956, Spitsyn e, em 1962, Spitsyn e Deryagin obtiveram o crescimento de faces de diamante natural através da decomposição térmica de gases carbonáceos [17].

Até então o crescimento era obtido a partir de substratos de diamante, de modo que o estágio de nucleação era eliminado. O que ocorria era a incorporação de átomos de carbono e a propagação das características da estrutura cristalina do substrato de diamante, etapa do processo conhecida por crescimento. Além disso, ocorria a deposição simultânea de diamante e grafite, sendo que, decorrido um dado tempo, o grafite recobria a superfície do substrato, impedindo deste modo a deposição do diamante. O processo era, então, interrompido para a limpeza do substrato (remoção do grafite), o que levava a taxas de crescimento extremamente

baixas. [16]

Em 1976, o grupo de Deryagin conseguiu obter cristais de diamante sobre substratos de cobre pelo método CTR (Chemical Transport Reaction), desenvolvido por Spitsyn alguns anos antes, que permitia o crescimento de filmes de diamante sem grafite. O que viabilizou o crescimento desses filmes com maiores taxas de deposição (sem a necessidade de interromper o processo para eliminar o grafite da superfície) foi a incorporação de hidrogênio em concentração elevada entre os gases precursores. Em 1981 um artigo de Spitsyn, Bouliov e Deryagin [17] mencionou filmes monocristalinos sobre diamante e mostrou fotos de cristais facetados de diamante em substratos de cobre. Em 1982 um artigo de Matsumoto et al. [18] mostrou filmes de diamante sobre diversos substratos. A partir de então a pesquisa sobre o assunto se disseminou nos laboratórios científicos, principalmente do Japão e EUA.

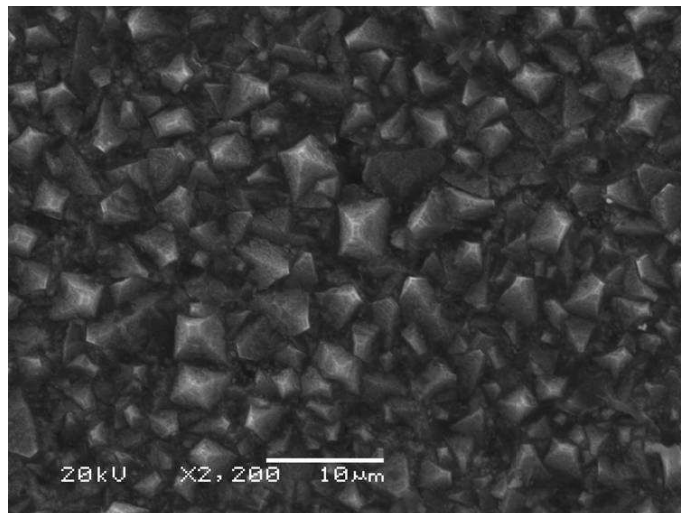


Figura 2-8: Fotomicrografia feita em MEV de um filme de diamante policristalino produzido por CVD neste trabalho.

2.3.4 Síntese de diamante no LAPMA

Na década de 80, a equipe do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física da UFRGS, conseguiu estabelecer, pioneiramente no Brasil, a infra-estrutura experimental necessária para realização de pesquisa da matéria em condições extremas de pressão e temperatura. Em 1987, o grupo produziu os seus primeiros grãos de diamante. O LAPMA passou a estudar os fenômenos inerentes ao processo de nucleação do diamante e a desenvolver trabalhos com objetivo de nacionalizar toda a tecnologia envolvida

na sua síntese [19]. A equipe, que conta com profissionais de diferentes formações (físicos experimentais, físicos teóricos, químicos e engenheiros), construiu na década de 90 o primeiro reator CVD com filamento aquecido para a deposição de filmes de diamante [16]. Essas linhas de pesquisa redundaram em dois privilégios de invenção registrados junto ao INPI [20][21].

2.4 Deposição de filmes de diamante policristalinos por CVD

O processo de deposição de um filme de diamante CVD pode ser dividido em duas etapas: a nucleação e o crescimento de grão. Na Figura 2-9 está representado o interior de um reator de síntese de diamante via CVD, onde são utilizados, por exemplo, metano e hidrogênio. Os gases são introduzidos na câmara de reação passando por uma região de ativação, onde é formado o plasma. A ativação dos gases é feita com o auxílio de uma fonte de energia, que pode ser um gerador de microondas ou radiofrequência, um filamento aquecido, uma tocha de oxiacetileno, entre outras. As espécies químicas resultantes da ativação são transportadas por convecção ou difusão, em direção ao substrato. [12]

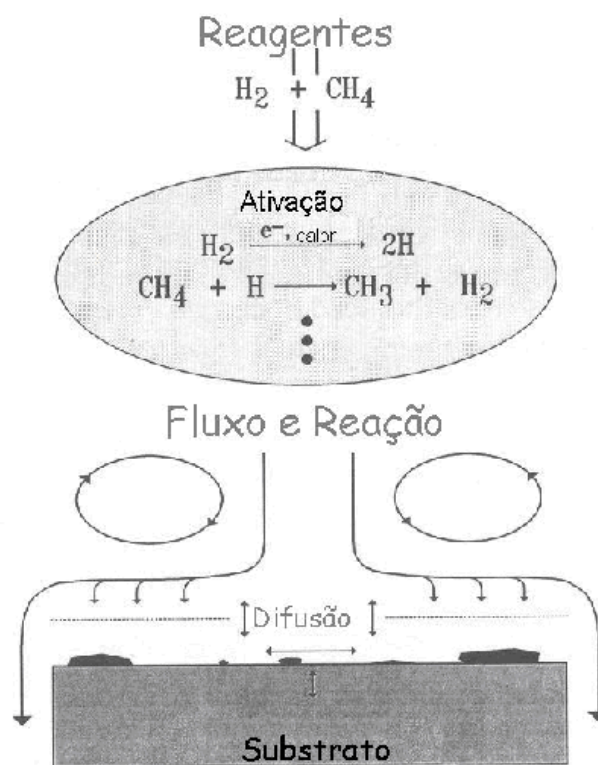


Figura 2-9: Representação esquemática do interior da câmara de deposição de um reator CVD no momento da deposição [12].

Quando as espécies provenientes da ativação dos gases alcançam a superfície do substrato, fenômenos como difusão, adsorção-dessorção, quebra e formação de ligações químicas influenciam na formação do filme dando origem a mecanismos concorrentes, como a formação de diferentes fases carbonáceas. Esses fenômenos físico-químicos são dependentes da temperatura do substrato, da sua estrutura, composição e concentração das espécies envolvidas.

As condições de deposição do diamante CVD são: alta temperatura (1900°C a 2200°C no plasma e 700°C a 1000°C no substrato) e baixa pressão (aproximadamente 50 Torr). [12] Desse modo, a nucleação e o crescimento dos grãos de diamante ocorrem fora da sua região de equilíbrio termodinâmico. A grande quantidade de hidrogênio molecular presente no ambiente de deposição é responsável por um ataque seletivo às fases carbonáceas à medida que elas se formam, de tal maneira que a fase sp^3 acaba por ser privilegiada, possibilitando a formação de núcleos sp^3 em detrimento das demais fases.

2.4.1 Nucleação

Algumas importantes propriedades do filme de diamante policristalino são definidas nesta etapa do processo de deposição. As características físicas do núcleo formado são fortemente influenciadas pelas condições de deposição e pela composição e preparação do substrato [22]. O tamanho de grão, por exemplo, é dependente da densidade de nucleação inicial, isto é, quanto maior a densidade de nucleação, menor é o tamanho de grão. A orientação dos grãos relativa ao substrato e o grau de aderência do filme também sofrem influência direta desta etapa. Eles são influenciados pela afinidade entre o diamante e o material do substrato.

A nucleação da fase diamante ocorre a partir de flutuações estatísticas, com o surgimento de núcleos críticos com tamanho acima daquele cuja probabilidade de crescer seja maior que a de ser dissolvido. Entre os modelos que procuram descrever o processo de nucleação, tomamos como base a teoria clássica da nucleação, que prevê núcleos esféricos. Os núcleos são formados pela adição de átomos na superfície e estão em equilíbrio instável com a fase vapor. Existe um raio crítico (r^*) a partir do qual o núcleo cresce espontaneamente e antes do qual o aumento do raio do aglomerado com a adição de novos átomos causa um aumento cada

vez maior da energia livre do sistema, impedindo o seu crescimento espontâneo. É importante notar que este processo ocorre apenas quando o ambiente está saturado da fase vapor [12].

O raio crítico surge da combinação de dois efeitos concorrentes: a) o aumento da energia interfacial, causado pelo aumento da superfície do núcleo, e b) a redução da energia livre de volume, causado pelo aumento do volume do núcleo. Como representado na Figura 2-10, o termo energia interfacial cresce com r^2 , enquanto o termo de energia livre de volume diminui com r^3 e, dessa forma, existe um raio r^* onde a variação de energia livre (ΔG^*) do sistema é máxima e, a partir do qual, o aumento do núcleo implica em um aumento menor da energia livre chegando-se a um tamanho em que um acréscimo de novos átomos provoca uma diminuição da energia livre (etapa de crescimento).

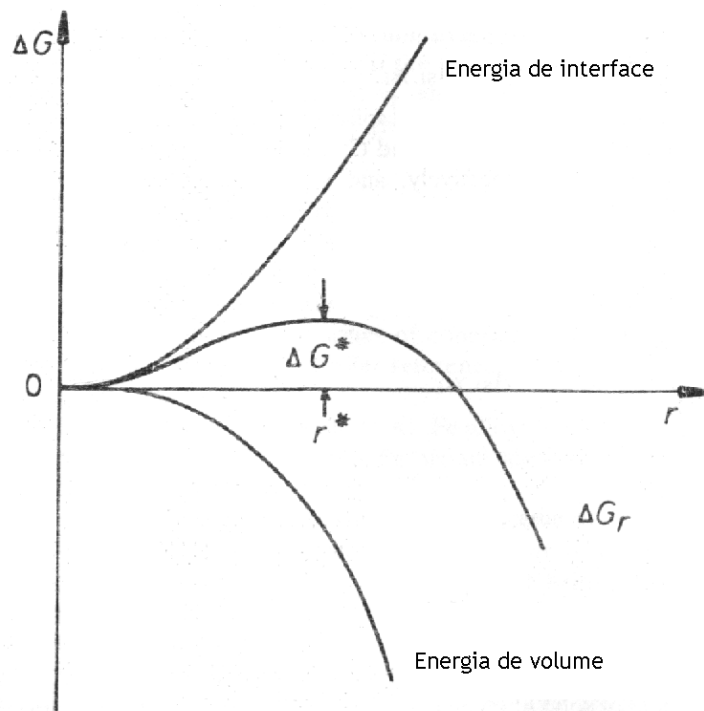


Figura 2-10: Mudança de energia livre associada à nucleação de um núcleo esférico [23].

2.4.2 Crescimento

O processo químico que leva ao crescimento homoepitaxial, isto é, o crescimento contínuo de uma superfície de diamante após o processo inicial de nucleação ter ocorrido, depende da composição da fase gasosa, que determina o fluxo de espécies para a superfície e no sentido contrário, e das interações químicas na interface gás / superfície. A adição de carbono à estrutura cristalina do diamante proveniente das espécies neutras e dos radicais presentes na fase gasosa é inerentemente um fenômeno de superfície. Logo, a composição e a estrutura da superfície desempenham papel fundamental na dinâmica de crescimento do filme de diamante CVD.

A superfície do filme é predominantemente terminada em hidrogênio, pois a estrutura cristalina termina em ligações C-H que mantêm a hibridização sp^3 dos átomos de carbono da última camada. Existe uma certa inaptidão da superfície em acomodar uma monocamada densa de átomos maiores que o hidrogênio sem que haja uma distorção significativa das ligações. Esta incapacidade de outras espécies em preencher completamente as ligações abertas na superfície é crítica para a viabilidade de técnicas de crescimento não baseadas no hidrogênio. O crescimento dos grãos de diamante ocorre com a dessorção do hidrogênio e reconstrução da superfície a partir de camadas de valência incompletas (*dangling bonds*) que dão origem a ligações π entre os átomos de carbono. A reconstrução da superfície hidrogenada depende de aspectos como grau de hidrogenação e orientação cristalográfica – as estruturas superficiais podem variar, por exemplo, de monohidrogenadas, em superfícies (100) (Figura 2-11), a tri-hidrogenadas, em superfícies (111) (Figura 2-12) [24]. Os grãos crescem até eventualmente se tocarem e cobrirem a superfície. Esta etapa é conhecida por coalescência e precede o efetivo crescimento em espessura do filme. Cada plano cristalográfico apresenta uma taxa de crescimento distinta, o que resulta em diferentes morfologias, que dependem da razão entre a taxa de crescimento dos planos (111) e (100), definindo os hábitos cristalinos da superfície do filme. A razão de crescimento é afetada pela concentração do gás carbonáceo e pela temperatura do substrato. [12]

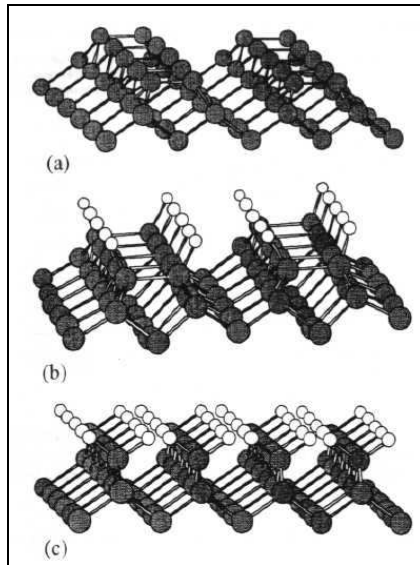


Figura 2-11: : Estruturas típicas de superfícies de diamante (100). a) (100) - 2x1 – superfícies limpas são formadas por dímeros que apresentam ligações π ; b) (100) - 2x1:H – estrutura onde uma ligação pendente para cada átomo de carbono é mantida por terminação em hidrogênio; c) (100) - 2x1:2H – estrutura onde duas ligações pendentes por carbono são mantidas pelas terminações em hidrogênio [24].

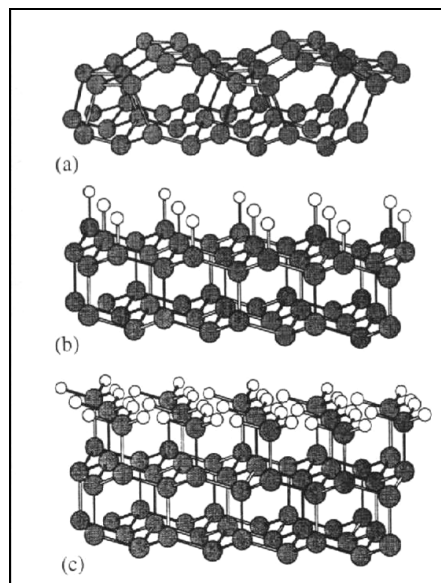


Figura 2-12: Estruturas típicas de superfícies de diamante (111). a) (111) - 2x1 – superfícies limpas são formadas por dímeros que apresentam ligações π e colunas alternadas de anéis com 5 e 7 membros; b) (111) - 1x1:H – estrutura onde uma ligação pendente para cada átomo de carbono é mantida por terminação em hidrogênio (estrutura do tipo monohidreto); c) (111) – Tri-hidreto – estrutura onde três ligações pendentes por carbono são mantidas pelas terminações em hidrogênio [24].

Existem muitos trabalhos que modelam o crescimento de diamante CVD, porém, todas essas teorias são baseadas em medidas feitas na fase gás e modelos computacionais. Isso ocorre pela dificuldade de se fazer investigações experimentais *in situ*. Por isso, entender esse mecanismo de crescimento na superfície ainda é um grande desafio nesta área.

2.4.3 Propriedades do diamante CVD

Os filmes policristalinos de diamante CVD (Figura 2-8) apresentam propriedades mecânicas que variam conforme os parâmetros de deposição (pressão, tempo de deposição, temperatura do substrato, composição e concentração dos gases). Esses parâmetros definem a espessura, o tamanho de grão, a densidade de nucleação, a taxa de crescimento e o grau de impurezas presentes no filme, entre outras coisas. Outros aspectos importantes relacionados a fenômenos de transporte de massa na superfície de deposição também são afetados por esses parâmetros. Assim, propriedades dos filmes policristalinos de diamante CVD tais como dureza, condutividade elétrica e térmica, friabilidade, tenacidade à fratura, translucidez, entre outras, podem ser manipuladas a partir de ajustes nos parâmetros de deposição, conforme a aplicação à qual o filme se destina.

Os Módulos de Young (E) encontrados experimentalmente para filmes de diamante CVD policristalinos são outro exemplo dessa correlação. Luigi Bruno et al. [25] obtiveram $E = 626$ GPa para os seus filmes, R. Ikeda et al. [26] encontraram $E = 928$ GPa. Isso ocorre porque diferentes condições de deposição podem resultar em filmes microestruturalmente e mesmo quimicamente distintos. Estudos sugerem, por exemplo, que existe uma correlação entre a concentração de metano e o Módulo de Young de filmes policristalinos de diamante CVD [27].

A composição dos gases também é um importante parâmetro de controle do filme formado. O oxigênio, por exemplo, é um dos gases utilizados para aumentar a difusividade do carbono [24] na superfície do diamante durante a deposição por CVD. Alguns dopantes também são utilizados para modificar as propriedades dos filmes. O boro [28][29] e o nitrogênio [30][31], por exemplo, são freqüentemente utilizados na obtenção de filmes semicondutores tipo p e tipo n , respectivamente, e na fabricação de filmes termoluminescentes.

A aderência do filme de diamante CVD ao substrato é um dos aspectos de grande

interesse em pesquisas realizadas nesta área. Estudos feitos a partir de ensaios que utilizam indentações produzidas por instrumentos de medida de dureza para provocar a delaminação do filme em substratos de metal duro são relatados por Takeuchi et al. [32]. Trava-Airoldi et al. [33] utilizaram essas indentações para avaliar a aderência de filmes de diamante CVD em substratos de molibdênio. Tang et al. [34] utilizaram curvas de delaminação para estudar a adesão de filmes de diamante CVD depositados sobre metal duro previamente revestido com uma camada de barreira de boreto de cobalto. Olson e Windischmann estudaram a aderência de filmes de diamante CVD em ferramentas de corte de metal duro [22] e seus resultados servirão de base para a discussão específica dos problemas de adesão nesse sistema realizada na seção 2.6.

2.5 Estudos eletroquímicos com diamante CVD

Estudos eletroquímicos de filmes de diamante CVD depositados sobre diferentes substratos vêm sendo desenvolvidos para avaliar diversos aspectos desse tipo de revestimento. A estabilidade química da superfície de filmes de diamante CVD depositados diretamente sobre substratos de Ti6Al4V foi analisada por Corat et al. [35] concluindo que o uso deste sistema como biomaterial é promissor, uma vez que o filme não mostrou sinais de degradação após um longo período exposto a diferentes eletrólitos.

Ensaio de voltametria cíclica foram utilizados por Buijnesters et al. [36] para estudar a permeabilidade do filme de diamante CVD em meio aquoso e a susceptibilidade das ferramentas ao ataque corrosivo, a partir da avaliação da influência de camadas de barreira depositadas entre o filme de diamante e substratos de aço no comportamento eletroquímico de suas amostras. Buijnesters concluiu que o comportamento eletroquímico é dependente da camada de barreira utilizada. Ramesham investigou por voltametria cíclica o comportamento de eletrodos de grafite revestidos com filmes de diamante CVD dopados com boro [37]. Ele concluiu que o revestimento pode ser utilizado em eletrodos para síntese eletroquímica uma vez que os filmes dopados são eletricamente condutores e quimicamente inertes. Ramesham também estudou por voltametria cíclica e impedância eletroquímica os efeitos de diferentes tratamentos (atmosfera rica em nitrogênio a 425 °C e plasma de hidrogênio a 800 °C) em amostras de molibdênio revestidas com diamante CVD [38]. Ele concluiu que as modificações no comportamento eletroquímico das amostras após os tratamentos sugerem qualitativamente

que pode haver uma mudança na afinidade eletrônica característica da superfície de diamante, em função desses tratamentos. Tanto Buijnesters como Ramesham utilizaram um fator de correção da área do eletrodo de trabalho (onde apenas o filme de diamante fica exposto ao eletrólito, sendo o restante da amostra isolado deste). Uma vez que o filme de diamante é constituído de grãos facetados que aumentam a área exposta ao ensaio, eles entenderam que um fator de correção deveria ser adotado. Neste trabalho, entretanto, não foi utilizado qualquer fator de correção, pois o mapeamento da superfície dos filmes necessário para definir esse valor não foi realizado.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica vem sendo usada para estudar o comportamento eletroquímico em diferentes eletrólitos de filmes de diamante CVD, permitindo que modelos sejam propostos para explicar diferentes mecanismos de condução elétrica [39][40][41].

2.6 O problema de adesão entre filme de diamante CVD e substrato de metal duro

A adesão depende do grau de afinidade entre o diamante e o substrato. Porém, outros parâmetros exercem forte influência na adesão. Os mais importantes são:

I. Densidade de nucleação. Se a densidade de nucleação¹ é baixa, como mostra a Figura 2-13, os núcleos ficam separados por uma distância grande ocasionando o surgimento de vazios interfaciais após a coalescência dos grãos.

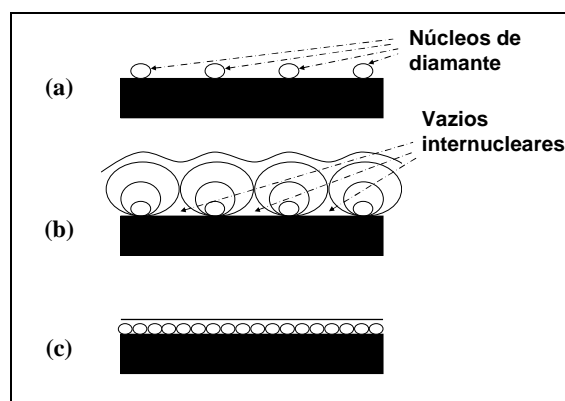


Figura 2-13: Efeitos da densidade de nucleação na interface: (a) baixa densidade de nucleação; (b) vazios entre os grãos após a coalescência; (c) o filme de diamante formado apresenta vazios interfaciais.

¹ Densidade de nucleação é definida como sendo o número de núcleos de diamante formados por unidade de área.

Esses vazios podem ser vistos como defeitos que facilitarão a nucleação e propagação de trincas interfaciais.

II. Diferença entre os coeficientes de dilatação térmica do substrato e do filme. O baixo coeficiente de dilatação térmica do diamante faz com que haja uma diferença considerável entre este e o coeficiente de dilatação térmica do material do substrato. Como o processo de deposição ocorre à aproximadamente 1000°C, o tensionamento térmico na interface filme - substrato é importante. Com isso surgem tensões residuais trativas e compressivas que potencializam a propagação de trincas interfaciais.

III. Distorções na rede cristalina do diamante nas primeiras camadas depositadas. A diferença na morfologia das redes cristalinas do substrato e do filme e a necessidade de acomodar esses diferentes parâmetros, para permitir o crescimento do filme a partir de ligações primárias com o substrato, dão origem a defeitos na rede cristalina e a tensões residuais que são potenciais sítios nucleadores de trincas interfaciais [42].

IV. Retenção de fases fracas. Apesar de haver um crescimento preferencial da fase sp^3 no ambiente de deposição por CVD, outras fases carbonáceas, que apresentam propriedades mecânicas mais pobres (chamadas “fases fracas”), acabam sendo retidas na interface e nos contornos de grão do filme.

V. Remoção do ligante metálico na superfície de deposição. Embora esse não seja um problema de adesão e tampouco um problema genérico da deposição de filmes de diamante CVD (só faz sentido ser citado quando o substrato é um compósito de matriz metálica), no caso deste estudo a referência se faz extremamente necessária. O ataque químico feito para remover a matriz metálica da superfície onde o filme de diamante CVD será depositado origina uma região de baixa tenacidade imediatamente abaixo da interface, como mostra a Figura 2-14. Por ser mais frágil e porosa, esta região pode levar à falha do composto gerado, com partes do filme sendo arrancadas junto com pedaços do substrato. Com isso, a falha da ferramenta de corte em serviço pode ocorrer mesmo que a aderência do filme aos grãos de WC seja muito boa.

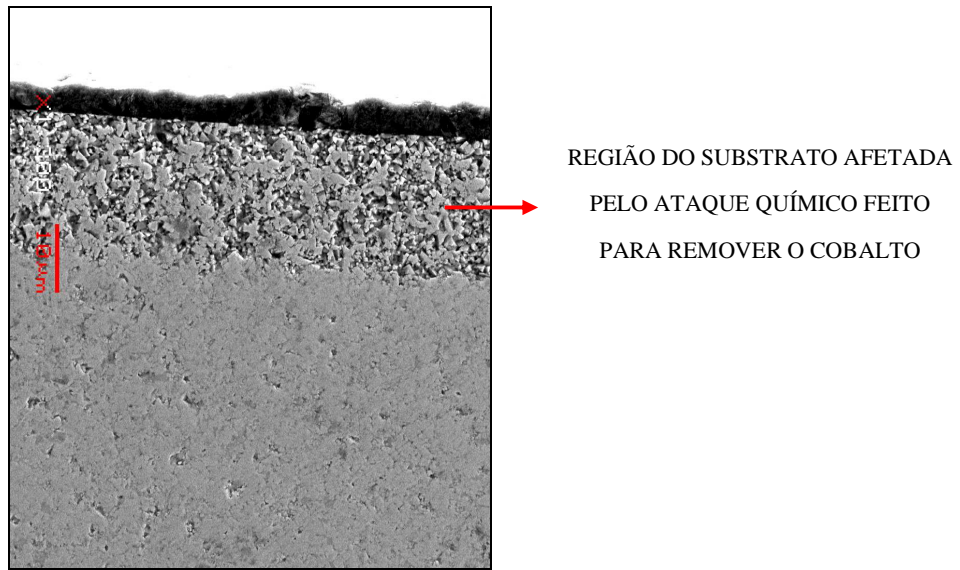


Figura 2-14: Imagem de MEV do perfil de um disco de metal duro, usado no presente trabalho, mostrando o filme de diamante (região mais escura) e a região do substrato afetada pelo ataque químico imediatamente abaixo da interface.

A partir dos parâmetros discutidos acima, é possível identificar três mecanismos principais de falha do sistema filme – diamante:

a) o descolamento do filme provocado pela propagação catastrófica de trincas interfaciais (Figura 2-15);

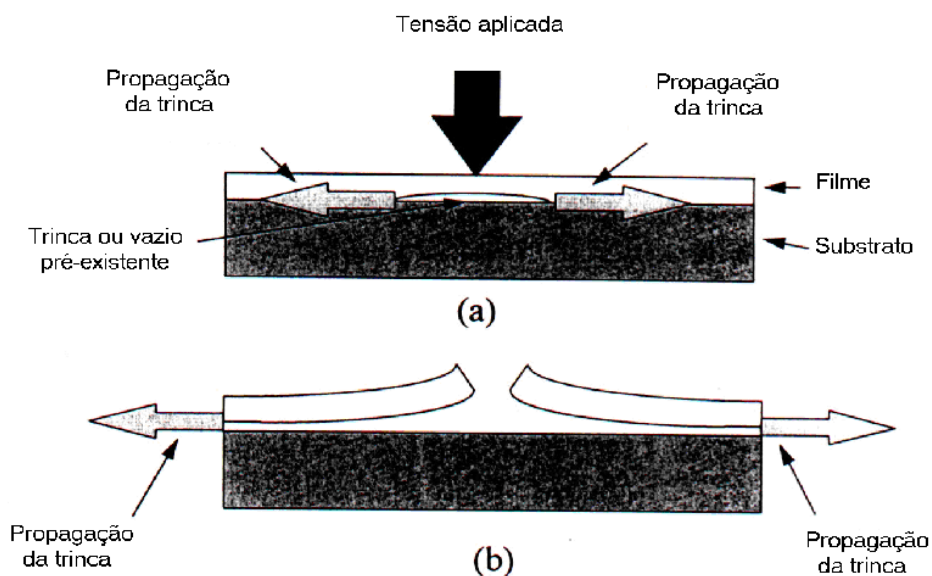


Figura 2-15: Representação esquemática da propagação de uma trinca interfacial: (a) nucleação da trinca a partir de um defeito pré-existente e; (b) propagação da trinca pela interface, causando a delaminação do filme [22].

b) a falha do substrato provocada pela propagação catastrófica de trincas na região afetada pelo ataque químico (Figura 2-16).

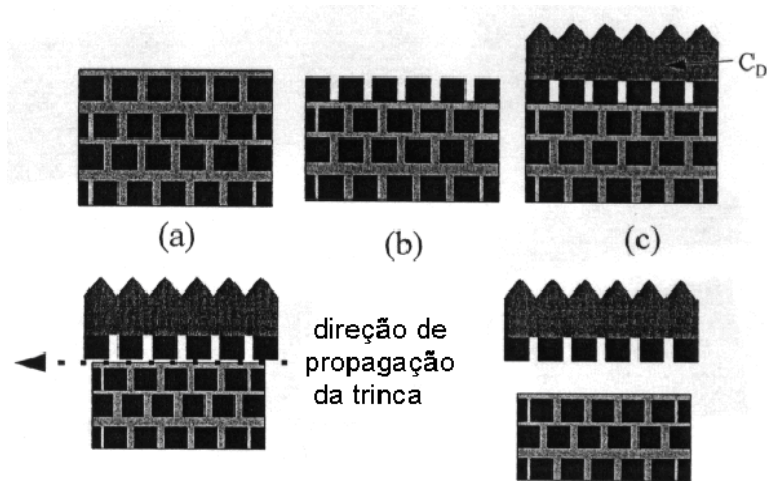


Figura 2-16: Representação esquemática mostrando (a) o metal duro intacto; (b) a remoção do ligante metálico entre os grãos de WC, próximo à interface; (c) a deposição do filme de diamante (C_D), permanecendo, abaixo dele, a região pobre em cobalto que facilitará a propagação de trincas [22].

c) a falha do filme que ocorre a partir da propagação de trincas no próprio filme que são ortogonais à interface. Esse tipo de falha ocorre quando a adesão do filme ao substrato é forte.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

A região de estabilidade termodinâmica do diamante está situada acima de 1,4 GPa à partir da temperatura ambiente. Como mostra o diagrama de equilíbrio do carbono [43], em pressões menores que 1,4 GPa, o grafite é a fase estável do carbono [5]. Apesar da diferença de energia livre entre diamante e grafite ser pequena, a conversão de uma fase em outra é dificultada pela grande energia de ativação existente entre estas duas fases, em virtude da natureza de suas ligações químicas. Essa barreira de energia é responsável pela grande metaestabilidade relativa das fases. Por isso, além da alta pressão para conversão de grafite em diamante, em geral é utilizado outro agente para ativar esta conversão, como alta temperatura e catalisadores metálicos.

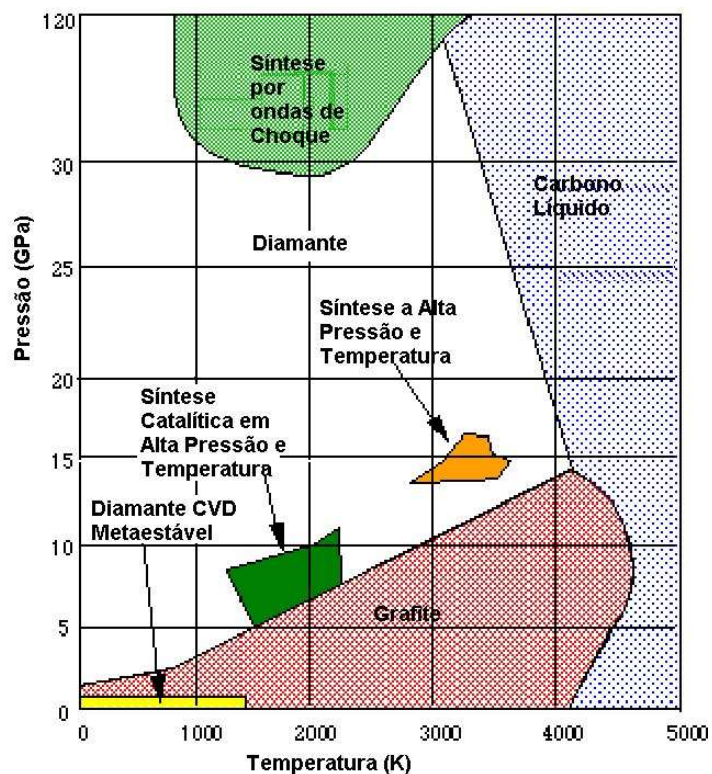


Figura 3-1: Diagrama de equilíbrio do carbono onde algumas reações fora do equilíbrio são destacadas [43].

Em geral são referidas como altas pressões aquelas superiores a 1 GPa. Para fins de comparação, a pressão no centro da Terra é de cerca de 500 GPa, a pressão para fabricação de compactos de diamante policristalinos (PCD) situa-se entre 5 e 8 GPa, e a pressão numa fossa submarina a uma profundidade de 10.000 m é de 0.1 GPa. [44] A faixa de pressão de interesse nesse trabalho é da mesma ordem de grandeza daquelas usadas para síntese de PCD's e nessas condições o diamante mantém-se como a fase estável mesmo a temperaturas elevadas. Isso abre a possibilidade de submeter filmes de diamante CVD a tratamentos térmicos posteriores à sua deposição, minimizando a possibilidade de sua degradação. A partir dessas considerações, foi investigado originalmente nesse trabalho o uso do processamento em APAT como alternativa para aumentar a adesão de filmes de diamante CVD crescidos sobre substratos de metal duro através de um tratamento termobárico em condições nas quais o diamante é a fase termodinamicamente estável. Além da comparação das características de adesão dos filmes antes e depois do processamento em APAT, também foram considerados os efeitos do processamento no que diz respeito aos seguintes aspectos:

- Comportamento do filme frente a um meio corrosivo;
- Presença de outras fases carbonáceas (*fases fracas*);
- Dureza do filme;
- Alterações micro-estruturais no substrato;
- Comportamento frente ao desgaste abrasivo.

A demonstração da eficácia da abordagem proposta em melhorar a adesão de filmes de diamante CVD sobre substratos de metal duro pode ter uma repercussão importante na tecnologia de produção de ferramentas de corte, em particular no incremento da vida útil de um ferramental de valor agregado já relativamente alto. As condições de temperatura e pressão propostas, apesar de não usuais, já são usadas na síntese de diamante e fabricação de PCD's, existindo, portanto uma larga experiência mundial na sua utilização em escala industrial.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Deposição dos filmes de diamante

Pastilhas cilíndricas de metal duro da classe K10 (Tabela 2-1), com 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram recobertas por um filme de diamante CVD. Na etapa de preparação dos substratos de metal duro para a deposição do filme de diamante, foi realizado um polimento por 5 minutos com pasta diamantada de granulometria na faixa de 1 a 2 μm . As amostras polidas foram atacadas com solução de 50%_{vol} HF – 50%_{vol} HNO₃ por 6 minutos, para limpar a superfície de deposição, e solução de 30%_{vol}H₂SO₄ – 70%_{vol}H₂O₂ por 20 segundos, para promover a remoção do cobalto presente na superfície.²

Foram feitas deposições preliminares em um reator HFCVD (plasma ativado por filamento aquecido), utilizando diferentes parâmetros de deposição. Posteriormente foram definidos parâmetros de deposição para obter um padrão de filme reprodutível e que minimizasse efeitos secundários, ligados à variação da espessura do filme e ao tamanho dos grãos de diamante, que pudessem dificultar a interpretação dos dados obtidos. Para tanto foi utilizado um reator (Figura 4-1) MWCVD (plasma ativado por microondas) da marca Astex, modelo AX5400, equipado com uma fonte de potência para geração de microondas na frequência de 2,45 GHz e pirômetro Williamson, série 9000, 2 λ (2,1 e 2,4 μm). Os parâmetros de deposição fixados para este trabalho foram os seguintes:

- a) Vazão volumétrica dos gases: 300 sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto) de H₂, 30 sccm de CH₄ e 3 sccm de O₂;
- b) Potência: 2500 W;
- c) Tempo de deposição: 1,5 a 5 horas;

² Todos os reagentes utilizados têm grau de pureza analítica (P.A.).

- d) Taxa de deposição aproximada com uma amostra no reator: 8 $\mu\text{m}/\text{hora}$;
- e) Taxa de deposição aproximada com seis amostras no reator: 1,3 $\mu\text{m}/\text{hora}$.



Figura 4-1: Reator CVD com plasma ativado por microondas onde foram realizadas as deposições dos filmes de diamante policristalinos utilizados neste trabalho.

4.2 Processamentos em Alta Pressão e Alta Temperatura (APAT)

O sistema de alta pressão usado neste trabalho é constituído de uma prensa capaz de gerar 1000 toneladas-força, e de uma câmara do tipo toroidal (Figura 4-2 e Figura 4-3), que é formada por um par de bigornas de metal duro cintadas com anéis de aço, onde há um recesso central na forma de calota esférica e um sulco periférico (toróide). Este tipo de câmara foi concebido na antiga União Soviética e apresenta simplicidade e baixo custo, quando operada

em pressões adequadas. Na última década a tecnologia de construção dessas câmaras foi estudada pelo LAPMA e, atualmente, tanto a tecnologia para sua construção, como para adaptação de seus componentes para trabalhar com materiais encontrados no país foram dominadas, sendo que todo o processo foi nacionalizado. Essa tecnologia de geração de alta pressão e alta temperatura é especialmente vantajosa devido à simplicidade e baixo custo. Este sistema é uma das técnicas utilizadas industrialmente para a produção de grãos de diamante sintético e dos compactos de diamante PCD's.



Figura 4-2: Fotografia de uma das faces da câmara com a amostra já posicionada (em primeiro plano) e da prensa (ao fundo) utilizada nos processamentos.

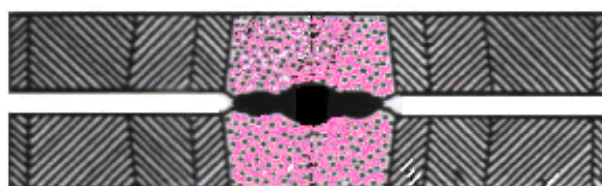


Figura 4-3: Representação esquemática da câmara de bigornas utilizada nos processamentos.

A configuração utilizada no processamento consiste de uma gaxeta na forma de um disco vazado com o perfil da câmara toroidal, um forno de grafite, duas pastilhas cilíndricas de pirofilite e uma câmara cilíndrica de nitreto de boro hexagonal, h-BN, (Figura 4-4) dentro da qual é colocada a amostra a ser processada. A gaxeta (lacre mecânico responsável pelo confinamento da amostra e que auxilia na transmissão de pressão de forma hidrostática para a amostra) é constituída de calcita, dolomita, álcool polivinílico (PVA), alumina e água.



Figura 4-4: (a) Fotografia mostrando (da esquerda para a direita): uma gaxeta, um forno de grafite e uma câmara de h-BN e; (b) Montagem da configuração no instante em que um dos discos de pirofilite é inserido no forno de grafite.

O aquecimento da amostra ocorre pela passagem de corrente elétrica através do cilindro de grafite. A pirofilite é utilizada para reduzir a perda de calor da amostra para o meio, funcionando como os tijolos refratários de um forno elétrico. Ela é queimada a 1000 °C por uma hora para aumentar a sua dureza, reduzindo a sua deformação plástica durante o processamento. O h-BN, material extremamente macio, é responsável por transmitir pressão de forma isostática para a amostra. Durante o processamento, as medidas de temperatura e pressão são feitas de forma indireta. Isso ocorre pela impossibilidade de se fazer medidas confiáveis desses parâmetros nas condições de processamento, pois a amostra encontra-se confinada e sob alta temperatura e alta pressão. Para contornar esse problema, são feitas calibrações para cada um desses parâmetros – uma calibração de pressão e uma calibração de temperatura.

A calibração de pressão, embora seja mais facilmente executada, deve ser feita para cada novo lote de gaxetas, pois cada lote apresenta variações de composição e umidade. Essa calibração é feita com uma configuração semelhante àquela utilizada nos processamentos propriamente ditos (inclusive com uma amostra de metal duro), exceto pelo seccionamento do forno de grafite e pela presença do *calibrante* (material que sofre ao menos uma transformação de fase conhecida com mudança abrupta de resistividade dentro da faixa de pressão do processamento). Durante a execução da calibração de pressão, aumenta-se a força exercida

entre as bigornas (aumentando, assim, a pressão na câmara de reação) e faz-se passar uma corrente constante através do calibrante, usando as duas metades do forno de grafite como eletrodos, como mostra a Figura 4-5. Uma curva da tensão medida em função da força aplicada é, então, levantada. Nos pontos onde as mudanças de fase do calibrante (à temperatura ambiente, uma vez que esse experimento é feito nessas condições de temperatura) ocorrem, há uma variação abrupta na tensão causada pela brusca mudança de resistividade desse material, como mostra a Figura 4-6. A partir dessa calibração, é conhecida a força necessária para que se obtenha a pressão desejada.

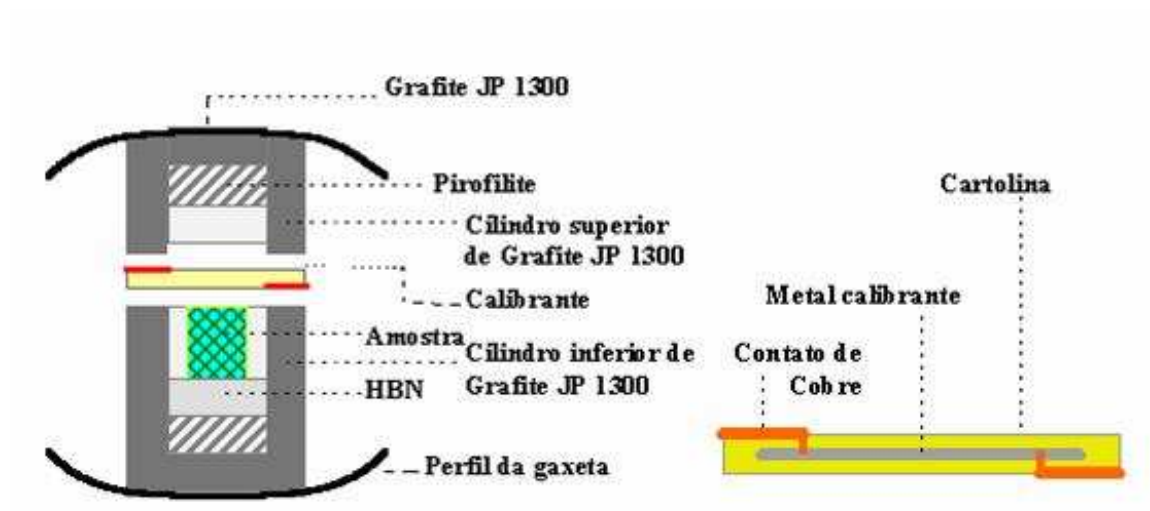


Figura 4-5: (a) Esquema de montagem para a calibração de pressão e; (b) Detalhe do isolamento elétrico do calibrante.

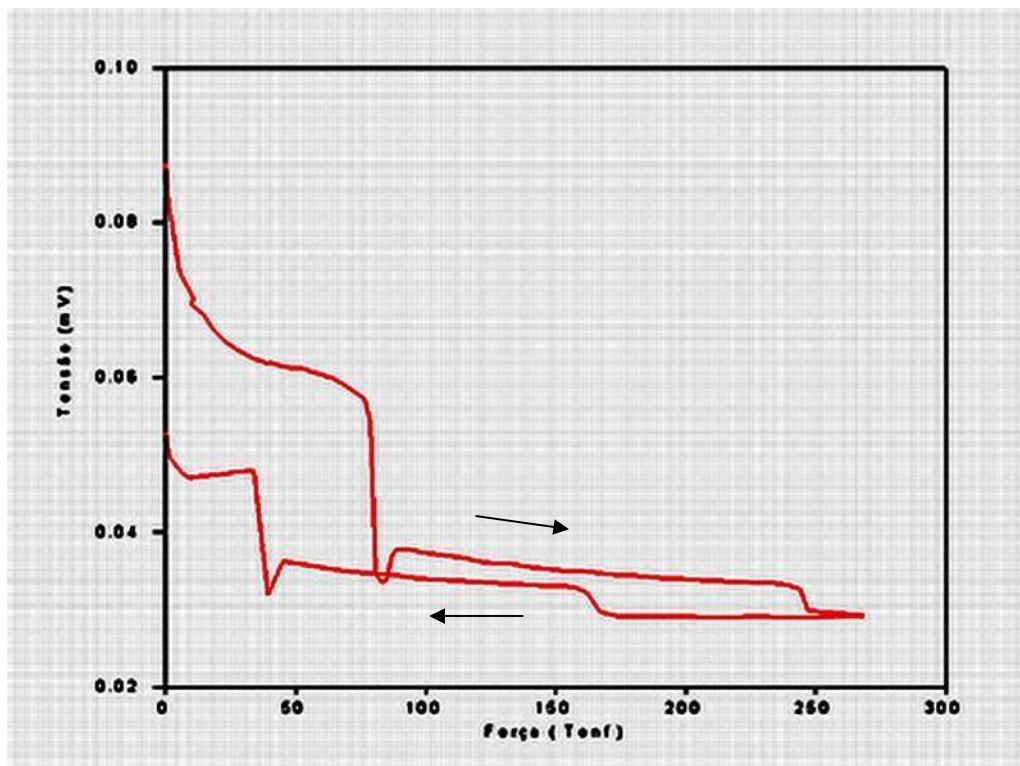


Figura 4-6: Curva de calibração de pressão indicando o ponto em que ocorreu a transformação de fase do calibrante quando do aumento da força (subida) e no momento da descida.

A calibração de temperatura, uma vez feita, pode ser utilizada para todos os experimentos, desde que eles sejam feitos com amostras do mesmo material e com as mesmas dimensões (salvo em casos de alterações para manutenção do sistema, onde haja a necessidade de refazer todas as calibrações). Apesar de ser menos freqüente, esse experimento é mais crítico do que a calibração de pressão, sendo que a possibilidade de falha é significativamente superior nesse caso. Isso porque a temperatura é medida diretamente através do uso de um termopar que atravessa a amostra, e as chances desse dispositivo não sobreviver às condições de processamento são altas. Durante a calibração de temperatura é levantada uma curva da temperatura medida pelo termopar em função da potência elétrica aplicada. A partir dessa curva, é conhecida a potência necessária para gerar uma determinada variação de temperatura na amostra a figura abaixo.

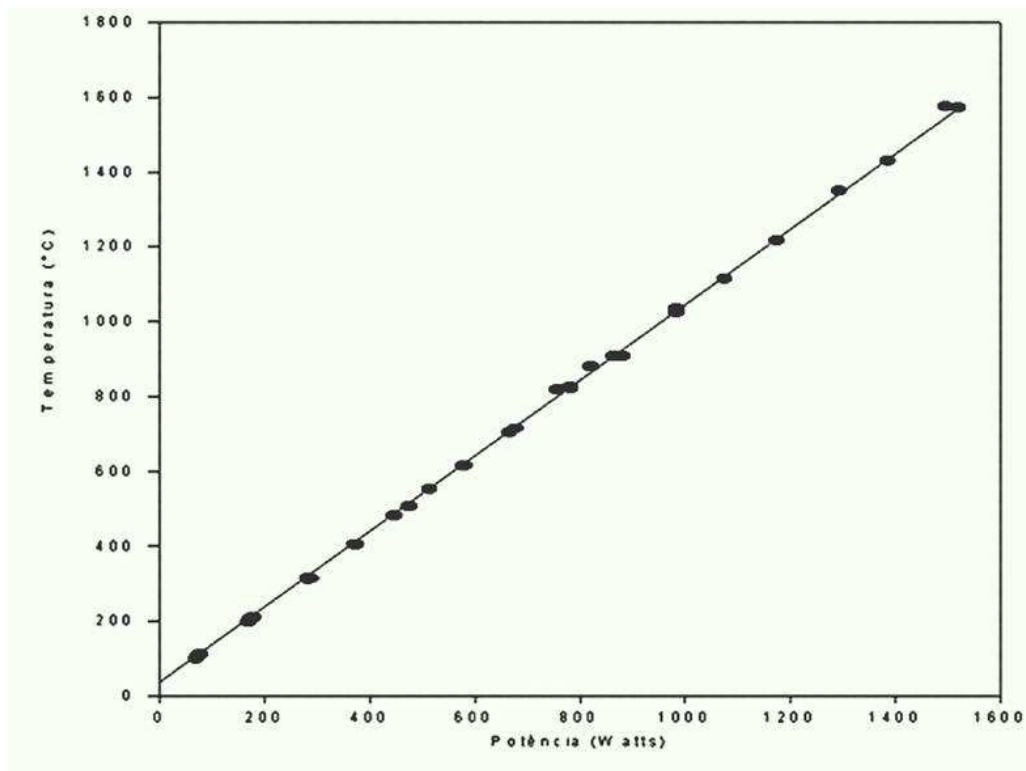


Figura 4-7: Curva de calibração de temperatura.

Nos experimentos a 1000 °C foi utilizado, ainda, um outro artifício para aumentar a confiabilidade, para esta faixa de temperatura, da curva de calibração utilizada. Dois processamentos em alta pressão e alta temperatura foram executados em potências diferentes correspondendo, cada uma delas a uma temperatura escolhida com base na curva de calibração feita anteriormente. Em cada um desses experimentos foram colocadas três lâminas de cobre de 100 μm de espessura, dispostas umas sobre as outras (em contato direto) e a célula de reação foi preenchida com h-BN. O objetivo desse experimento adicional era utilizar o ponto de fusão do cobre a 7,7 GPa (1360 °C [45]) para assegurar que a relação entre a potência aplicada e a temperatura na célula de reação estava correta. No primeiro experimento, a potência aplicada foi de 3400 W (1160 °C segundo a curva de calibração). Após o experimento verificou-se que as lâminas de cobre não fundiram e podiam, inclusive, ser separadas umas das outras sem dificuldade Figura 4-8 (a). No segundo experimento, a potência aplicada foi de 4000 W (1425 °C, segundo a curva de calibração) e o resultado foi a fusão total do cobre Figura 4-8 (b).

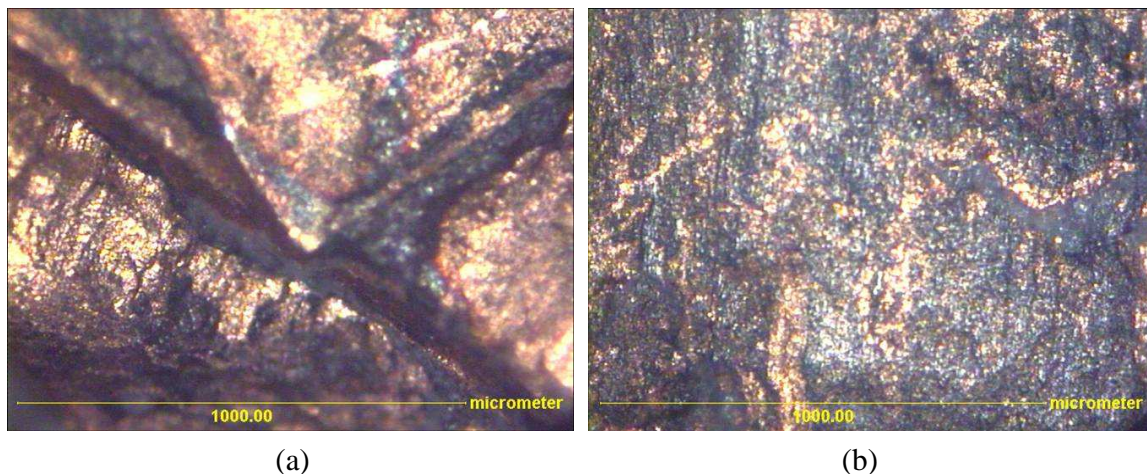


Figura 4-8: Imagem de microscópio óptico (aumento de 50 vezes): a) detalhe das lâminas de cobre empilhadas após o processamento em que a potência aplicada foi de 3400 W; b) detalhe da célula de reação mostrando que houve fusão do cobre, quando a potência aplicada durante o processamento foi de 4000 W.

Após o levantamento das curvas de calibração de pressão e temperatura, os processamentos das pastilhas de metal-duro, recobertas ou não com filmes de diamante CVD, era realizado segundo os seguintes passos:

1. Aumento da força a uma taxa aproximada de 0,4 tonf/s até o valor necessário para a geração de 7,7 GPa;
2. Aumento da potência elétrica a uma taxa aproximada de 2,5 W/s até a potência necessária para atingir a temperatura desejada;
3. Manutenção da potência elétrica durante o tempo de processamento convencionado (10 minutos);
4. Desligamento do sistema elétrico de aquecimento;
5. Diminuição da força após um tempo de espera aproximado de 20 min para resfriamento da câmara de alta pressão.

4.3 Ensaios mecânicos

4.3.1 Ensaio de delaminação

As amostras de metal duro recobertas com filme de diamante CVD passaram por um teste de adesão baseado em impressões de dureza feitas com cargas variadas [34][46]. Neste ensaio foi utilizado um indentador Rockwell do tipo cone de diamante e as cargas aplicadas foram de 15,6 kgf, 31,25 kgf e 62,5 kgf. As indentações produzem um descolamento do filme de diamante em seu entorno, causado pela propagação de uma trinca na interface com o substrato.

Foi utilizado um durômetro analógico de bancada da marca AWPMA para produzir as indentações. A área descolada foi medida a partir de imagens geradas em microscópio óptico (Zeiss – Axiotech). O raio da região delaminada foi medido com auxílio de um sistema de análise digital, que utilizou um programa específico (Bioscan-Optimas; Bioscan Inc.). A partir desses dados foi possível gerar um gráfico do raio da região delaminada (eixo das ordenadas) pela carga aplicada (eixo das abscissas). Essas *curvas de delaminação* possibilitaram investigar as condições de aderência do filme antes e depois dos processamentos em APAT.

4.3.2 Ensaio de desgaste micro-abrasivo

Este ensaio consiste em fazer uma esfera, sobre a qual é gotejada uma suspensão abrasiva (neste caso uma suspensão aquosa de carbetto de silício) girar sobre um mesmo ponto da superfície da amostra (rotação sem translação), como mostra a Figura 4-9(a). O número de voltas da esfera e a força normal sobre a amostra são fornecidos pelo aparelho. A consequência desse movimento é a formação de uma cratera pelo desgaste abrasivo concentrado no ponto de contato entre a esfera e a superfície da amostra (Figura 4-9(b)).

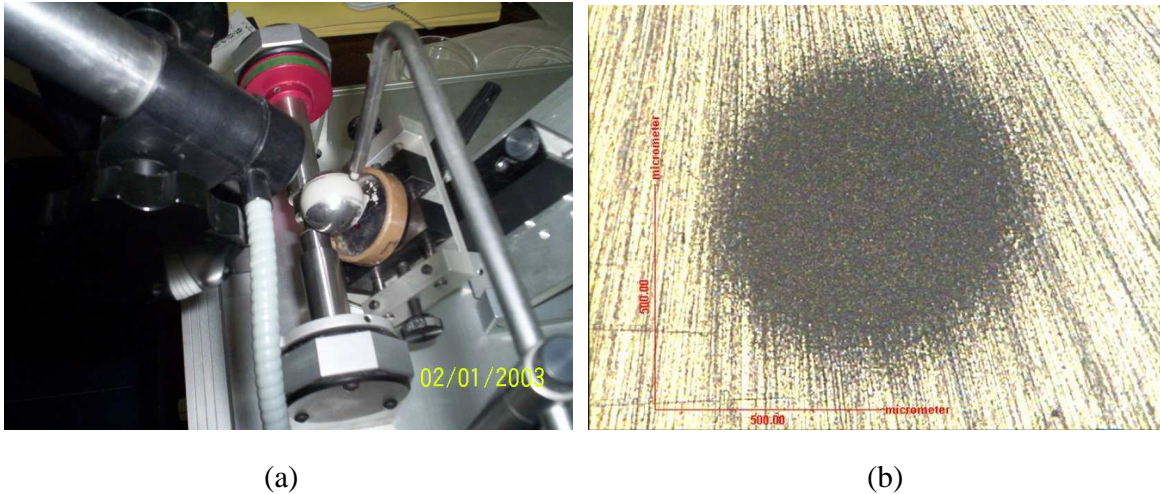


Figura 4-9: (a) Calowear - equipamento onde são feitos os ensaios de desgaste micro-abrasivo e; (b) Imagem feita em microscópio óptico da cratera gerada pelo desgaste abrasivo em uma amostra de metal duro.

O coeficiente de desgaste abrasivo (η) do material é determinado pela inclinação da curva que expressa a dependência do volume de material removido na formação da cratera (ou seja, o volume da própria cratera), normalizado em relação à força normal aplicada, em relação à distância virtualmente percorrida pela esfera de 2,5 centímetros de diâmetro sobre a superfície da amostra (número de voltas multiplicado pelo perímetro da esfera). Se a amostra é homogênea, esse coeficiente é uma constante, mas se há variação na composição, na densidade ou na microestrutura, à medida que a profundidade da cratera aumenta, o coeficiente de desgaste abrasivo varia. As expressões que permitem a determinação desse coeficiente são mostradas no Anexo II.

4.3.3 Ensaio de pino sobre disco

O ensaio de pino sobre disco é uma técnica bastante utilizada para investigar propriedades tribológicas de materiais. O aparato do teste consiste basicamente de um "pino" em contato com um disco em rotação. O teste é realizado sob velocidade angular constante do disco e carga (força normal) constante entre pino e disco. Sendo um ensaio tribológico, o teste leva em consideração o par pino-disco, podendo ser foco da investigação qualquer uma das duas peças ou ambas.

O equipamento usado foi um tribômetro da marca Plint and Partners, modelo TE 79 Multi-axis Tribology mostrado na Figura 4-10. As amostras de metal duro utilizadas como pino têm dureza Vickers de $1650 \pm 50 \text{ Kgf/mm}^2$ ($16,2 \pm 0,5 \text{ GPa}$) [3]. Os discos foram fabricados com alumina Martoxid MR70S, grau de pureza 99,8%, conformados por prensagem e sinterizados a 1600°C durante 2 horas. Os discos têm espessura de 2 a 3 mm e diâmetro de 42,00 mm. A dureza Vickers dos discos é de 1740 Kgf/mm^2 ($17,1 \text{ GPa}$). A frequência de rotação utilizada foi de 120 rpm, a carga aplicada foi de 20 N, o raio médio (raio entre o centro do disco em rotação e o centro da amostra, ou seja, do pino) foi de 15,00 mm.

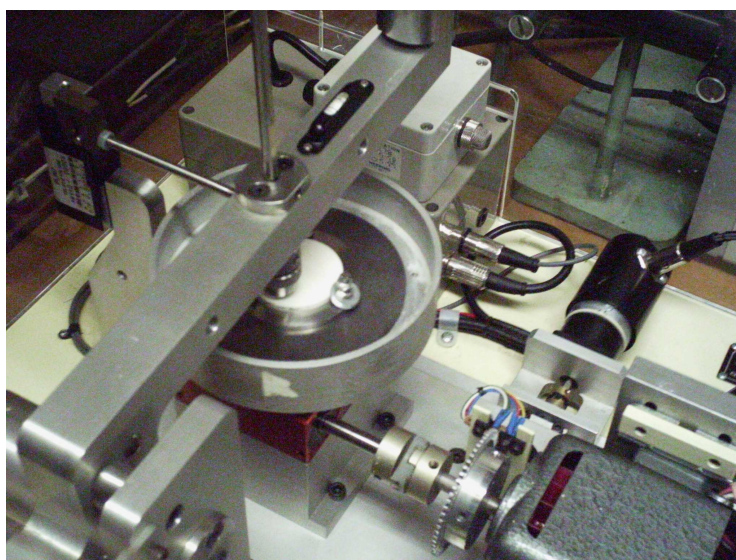


Figura 4-10: Tribômetro - equipamento onde são feitos os ensaios de pino sobre disco.

As amostras de metal duro foram utilizadas como pino e foi avaliado o desgaste abrasivo do par pino-disco. O tempo de cada ensaio foi de 90 minutos. Os parâmetros avaliados foram: coeficiente de atrito em função do tempo de ensaio, perda de massa dos discos após o ensaio e análise por microscopia eletrônica e óptica. Os ensaios foram feitos primeiramente a seco (sem uso de fluido) e, posteriormente, foram repetidos em presença do fluido catiônico - NaCl / KCl,³ encontrado nas operações de perfuração de poços de petróleo pela empresa Petróleo Brasileiro S/A - PETROBRÁS. Nessa etapa, o fluido foi incorporado a uma vazão volumétrica

³ Cedido pelo Laboratório de Fluidos da Petrobrás
Boletim 37, 07/04/2006

de 1,5 mL/min. Em cada uma das duas etapas (a seco e com fluído) os pinos utilizados foram corpos de prova de metal duro em três circunstâncias:

1. Corpo de prova não revestido com filme de diamante (metal duro virgem);
2. Corpo de prova revestido com diamante CVD;
3. Corpo de prova revestido com diamante CVD e processado a 7,7 GPa e 500°C.

Após os ensaios, as amostras foram submetidas a uma limpeza em uma solução de água deionizada e álcool etílico em um aparelho de ultra-som por 20 minutos.

4.3.4 Testes instrumentados de dureza

Os testes instrumentados de dureza (**HIT** - *Hardness Instrumented Tests*) são amplamente utilizados na avaliação de propriedades mecânicas de materiais revestidos, uma vez que a baixa carga aplicada permite que sejam obtidas profundidades de indentação pequenas (da ordem de nanômetros). Isso permite que sejam investigadas propriedades do composto, mesmo em filmes finos. Para realização deste ensaio, são utilizados penetradores com geometrias conhecidas, sendo eles constituídos em geral de diamante. Os parâmetros utilizados (como taxa de aplicação de carga e profundidade máxima de penetração) são definidos previamente a partir da avaliação de parâmetros conhecidos da amostra, que definirão, por exemplo, a carga máxima a ser aplicada. A medida inicia após o contato do penetrador com a amostra, sendo aplicada uma carga mínima, para identificação do ponto inicial. Após a definição deste ponto, a aplicação de carga é realizada de forma dinâmica, ou seja, a aplicação e remoção da carga são realizadas de acordo com o número de passos ou tempo definido, gerando os valores de dureza e módulo de elasticidade instantâneos e uma curva de carga e descarga como a apresentada na Figura 4-11.

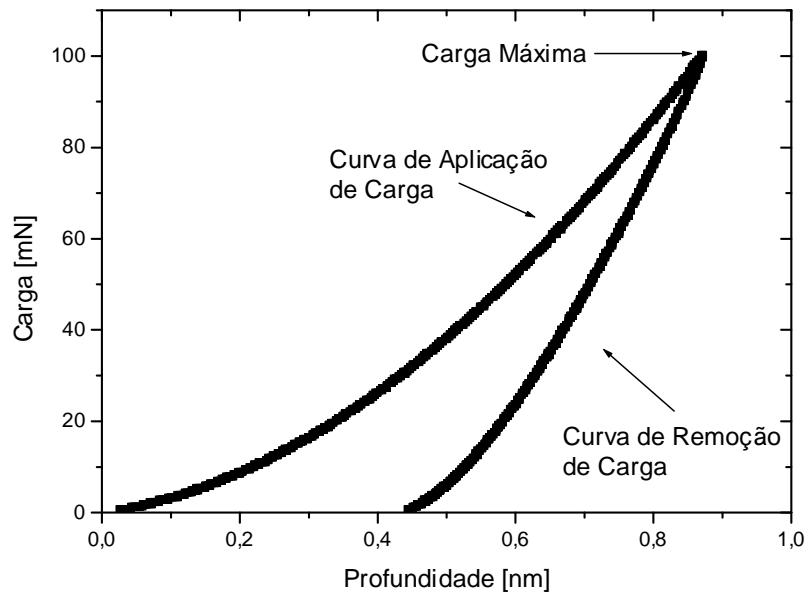


Figura 4-11: Curva de carga e descarga obtida no teste instrumentado de dureza (HIT).

A partir desta curva é possível verificar os valores de dureza continuamente durante todo ciclo de aplicação de carga, devido a sensores de profundidade e carga presentes no equipamento e também à geometria do penetrador já conhecida.

Possíveis alterações microestruturais no filme de diamante CVD após os processamentos em APAT também foram avaliadas a partir deste ensaio. Os testes instrumentados de dureza foram realizados em um equipamento da marca Fischerscope HV100, utilizando um indentador Vickers. Os ensaios foram realizados no Laboratório do Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da PUC-RS. Foram realizados ensaios utilizando duas cargas máximas. Inicialmente a carga máxima aplicada foi de 1 N e, para fazer uma análise das propriedades do filme na região mais superficial, foram realizados ensaios com carga de 0,5 N. O intervalo de tempo utilizado em cada ensaio foi de 40 segundos de carga e 40 segundos de descarga. Foram realizadas cinco medidas válidas por amostra para cada uma das cargas máximas aplicadas. Os valores de dureza foram calculados seguindo a norma ISO 14577 [47].

4.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos possibilitam avaliar o grau de exposição da interface filme - substrato ao meio. Eles foram utilizados com o intuito de investigar até que ponto o filme de diamante funciona como revestimento protetor, qual é o grau e o tipo de permeabilidade que ele apresenta e até que ponto o processamento em APAT é capaz de modificar as características do filme enquanto revestimento protetor contra a corrosão. Foram utilizados dois ensaios neste estudo: voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro como mostra a Figura 4-12 (a). As amostras foram embutidas em resina poliéster, sendo apenas o filme de diamante exposto ao eletrólito (Figura 4-12 (c)). A área da superfície das amostras exposta ao eletrólito foi de 25,5 mm².

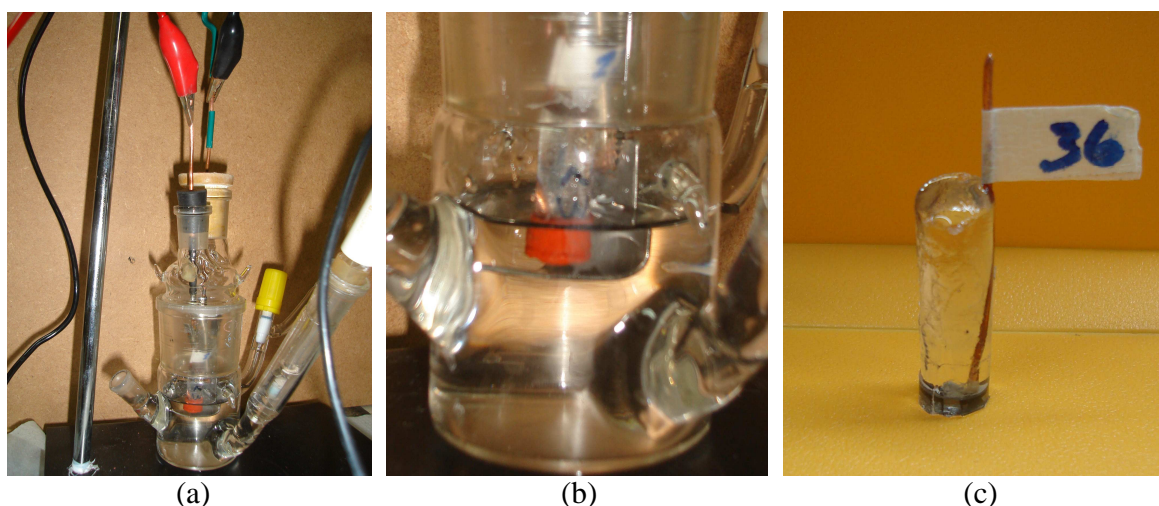


Figura 4-12: Configuração utilizada nos ensaios de voltametria cíclica. (a) Célula de vidro montada com os três eletrodos (ET, CE e ER); (b) Detalhe da configuração mostrando o ET e o CE; (c) Detalhe de um corpo de prova (ET).

4.4.1 Voltametria Cíclica

Um material que sofre corrosão em uma dada solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como “potencial de corrosão” (E_c). Este é o potencial assumido pelo material (eletrodo de trabalho - ET) com relação a um eletrodo de

referência (ER) e também é designado como *potencial em circuito aberto*. O conhecimento do potencial de corrosão pode fornecer informações valiosas tanto na aplicação de técnicas de proteção contra a corrosão como nas investigações de processos corrosivos [48].

O estudo do comportamento eletroquímico de um material em um potencial diferente do E_c (em geral, nas imediações deste) é feito através da aplicação de um potencial externo por meio de um potenciostato. Este equipamento permite que o potencial desejado seja estabelecido entre o ET e um contra eletrodo (CE) e faz o monitoramento da corrente de polarização. Desta maneira pode-se obter curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente medida no aparelho.

Quando o potencial aplicado é igual ao E_c , a corrente detectada pelo potenciostato é nula, pois a corrente anódica I_a é completamente neutralizada pela corrente catódica I_c , como mostra a equação abaixo.

$$\Delta I = I_a - |I_c| = 0$$

De forma análoga, quando a polarização é anódica tem-se:

$$\Delta I = I_a - |I_c| > 0$$

E quando a polarização é catódica:

$$\Delta I = I_a - |I_c| < 0$$

O potenciostato registra, assim, a *curva diferença* entre as curvas de polarização anódica e catódica. Se mais reações estiverem envolvidas, o equipamento irá registrar uma curva correspondente à soma algébrica das curvas de polarização de cada reação, de forma que:

$$\Delta I = \sum I_j,$$

onde $I_j = I_a > 0$ para curvas anódicas e $I_j = I_c < 0$ para curvas catódicas.

Na Figura 4-13 é mostrada uma representação esquemática do aparato para se proceder ao levantamento das curvas de polarização.

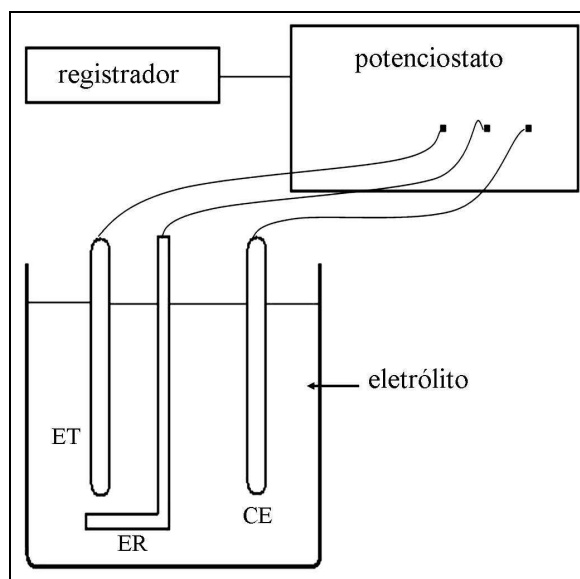


Figura 4-13: Representação esquemática do aparato utilizado no ensaio de voltametria cíclica.

Foram realizadas varreduras de potencial (um ciclo por amostra) com taxa de 5 mV/s e a faixa de potencial estudada foi de -0,750 V a 1 V. Como eletrodo de referência foi utilizado um Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) e o contra-eletrodo utilizado foi uma placa de aço inoxidável. O equipamento utilizado para aplicar o potencial externo e monitorar os dados foi um potenciostato da marca AUTOLAB.

4.4.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Esta técnica de análise, também conhecida como método de impedância AC, apresenta diversas vantagens sobre as técnicas de corrente contínua, destacando-se as seguintes [48]:

- a) Utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo;
- b) Possibilidade de determinar a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada em uma mesma medida.

O aparato experimental necessário para se realizar as medidas de impedância eletroquímica é mostrado na Figura 4-14. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo computador e aplicada no eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo *detector de resposta em frequência* e armazenada no computador.

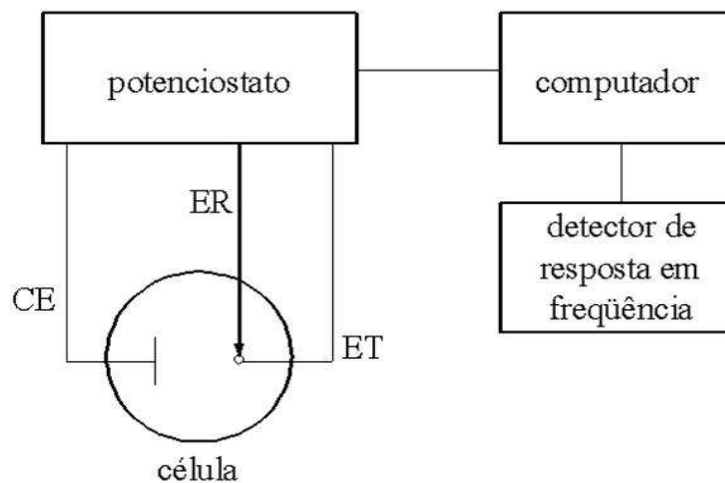


Figura 4-14: Representação esquemática do aparato experimental necessário para realizar as medidas de impedância eletroquímica.

A interface metal – eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente ao mostrado na (Figura 4-15). A tensão senoidal aplicada em uma célula eletroquímica e a corrente de resposta podem ser matematicamente expressas respectivamente por:

$$\Delta E = \text{sen } \omega t$$

$$\Delta I = \text{sen } (\omega t + \theta)$$

Nas equações acima E expressa a tensão, I é a corrente, ω é a frequência angular, t é o tempo e θ é a diferença de fase.

A impedância terá uma natureza complexa (componentes real e imaginária) sendo sua representação de Nyquist mostrada na (Figura 4-15). A magnitude de Z será dada pela equação:

$$|Z| = |\Delta E| / |\Delta I|$$

Em uma célula eletroquímica, a análise do plano complexo tem por objetivo descobrir quais são as combinações de elementos elétricos equivalentes presentes no eletrodo de trabalho. Esta investigação é feita pela modelagem dos dados experimentais da variação de frequência.

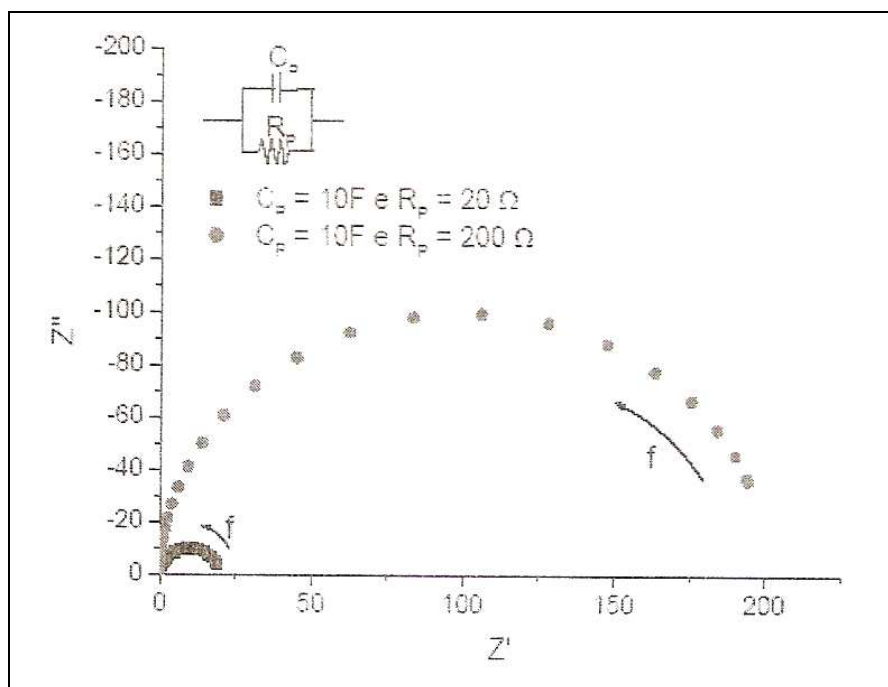


Figura 4-15: Diagrama de Nyquist de um capacitor resistor (circuito com resistores de 20 e 200 Ω e capacitor de 10 F) [49].

Os ensaios de EIE foram executados na faixa de frequência de 0,001 Hz a 100 kHz, a partir de uma corrente alternada cuja amplitude da tensão foi de 10 mV. A superfície das amostras foi mantida imersa no eletrólito (NaCl 0,5 M) durante 120 horas, ao longo das quais foram realizadas quatro medidas. O eletrodo de referência e o contra-eletrodo utilizados foram os mesmos dos ensaios de voltametria cíclica (ECS e eletrodo de aço inoxidável, respectivamente) Os ensaios foram realizados na célula de vidro mostrada na Figura 4-12 (a). As amostras foram embutidas em resina poliéster, sendo apenas o filme de diamante exposto ao eletrólito (Figura 4-12(c)).

4.5 Espectroscopia Raman

O efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz incidente que, após o processo de interação com o meio espalhador, pode apresentar frequências maiores ou menores que a original. Classicamente e de forma simplificada, o efeito Raman pode ser visto como a interação do campo elétrico da radiação incidente com os átomos de um meio espalhador, gerando um momento de dipolo induzido nesses átomos. A diferença de

freqüência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, que está relacionada à freqüência de vibração dos átomos do meio espalhador, constitui o chamado deslocamento Raman que normalmente é expresso em termos de diferença de números de onda [cm^{-1}] [12]. Maiores detalhes a respeito da técnica podem ser encontrados na referência [50].

A espectroscopia Raman é utilizada extensivamente na literatura para identificar as diferentes formas do carbono. O diamante apresenta um pico bem definido em torno de 1332 cm^{-1} , enquanto que o grafite policristalino apresenta duas bandas, uma em torno de 1330 cm^{-1} e outra em torno de 1580 cm^{-1} . No caso de filmes de diamante policristalinos, como os produzidos por CVD, a técnica pode ser utilizada para caracterizar o nível de tensão acumulada no filme e a qualidade dos filmes depositados, a partir da análise de possíveis deslocamentos das bandas e de suas larguras.

A técnica foi utilizada neste trabalho para avaliar a qualidade dos filmes antes e depois do processamento em APAT e a existência de outras estruturas carbonáceas além do diamante (presença de fases fracas). A possível dissolução dessas estruturas com o processamento em APAT também foi avaliada e os resultados são discutidos na seção *6.3 Dissolução das fases carbonáceas fracas*. O equipamento utilizado para essa medida foi uma microsonda Raman construída pela equipe do LAPMA em que é usado um laser de He-Ne como fonte de excitação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados, obtidos através dos procedimentos experimentais discutidos no capítulo anterior, serão apresentados separadamente neste capítulo. Para cada procedimento experimental foram comparadas amostras antes e depois do processamento em APAT. No caso de ensaios destrutivos ou daqueles que cobrem uma ampla região da superfície da amostra (ensaios eletroquímicos, ensaio de desgaste micro-abrasivo e ensaio de pino sobre disco) foram comparadas duas amostras do mesmo lote (pertencentes à mesma batelada de revestimento por CVD).

5.1 Ensaio de delaminação

Os resultados do ensaio de delaminação são muito sensíveis às características microestruturais do substrato e do filme, topografia da superfície e da interface filme – substrato e profundidade da região afetada pelo ataque químico feito para remover o cobalto da superfície de deposição. Amostras recobertas com filmes de diferentes espessuras (de 5 a 40 μm) foram ensaiadas antes e depois dos processamentos em APAT. Embora todas elas tenham mostrado o mesmo comportamento no que diz respeito aos efeitos do processamento em APAT na aderência dos filmes, os fatores citados no início deste parágrafo desaconselharam um tratamento coletivo dos resultados de delaminação coletados, uma vez que a dispersão em torno de um valor médio de área delaminada (para indentações feitas com a mesma carga) seria muito alta. Desta forma, as amostras foram analisadas individualmente, isto é, o ensaio foi realizado antes e depois do processamento e seus resultados foram comparados para cada amostra, como mostram as micrografias a seguir.

Na Figura 5-1 são mostradas duas impressões de dureza feitas durante ensaios de delaminação, com uma carga de 31,25 kgf, na mesma amostra, antes e depois do processamento em APAT. O descolamento do filme causado pela impressão feita

anteriormente ao processamento é visivelmente maior que a região delaminada após o processamento. Esses resultados são discutidos abaixo de maneira mais detalhada, a partir da análise dos gráficos do raio da região delaminada em função da carga aplicada.

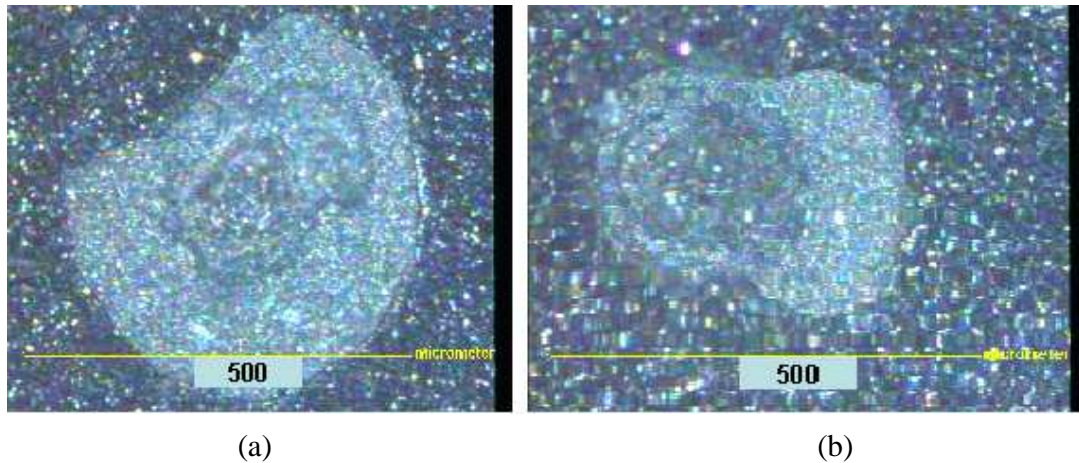


Figura 5-1: Delaminação causada por impressões de dureza feitas na mesma amostra e com a mesma carga (31,25 kgf), (a) Antes e; (b) Após o processamento em APAT.

Processamento a 7,7 GPa e 500 °C

A partir dos resultados dos ensaios de delaminação apresentados no Figura 5-2 é possível notar o efeito do processamento a 7,7 GPa e 500 °C pela redução do raio da região delaminada em torno da impressão de dureza. Esse efeito fica mais evidente quando são aplicadas cargas mais elevadas, pois elas provocam um maior descolamento do filme. A redução no raio da região delaminada foi de aproximadamente 20% para a carga de 62,5 Kgf.

A espessura dos filmes nas amostras referentes aos resultados mostrados nos gráficos de delaminação apresentados a seguir é de 5 μm . Amostras recobertas com filmes ainda mais espessos também apresentaram o mesmo comportamento. As barras de erro representam a incerteza na medida do raio de uma única região delaminada. Isso ocorre pela impossibilidade de fazer-se mais de uma impressão com a mesma carga para uma dada amostra.

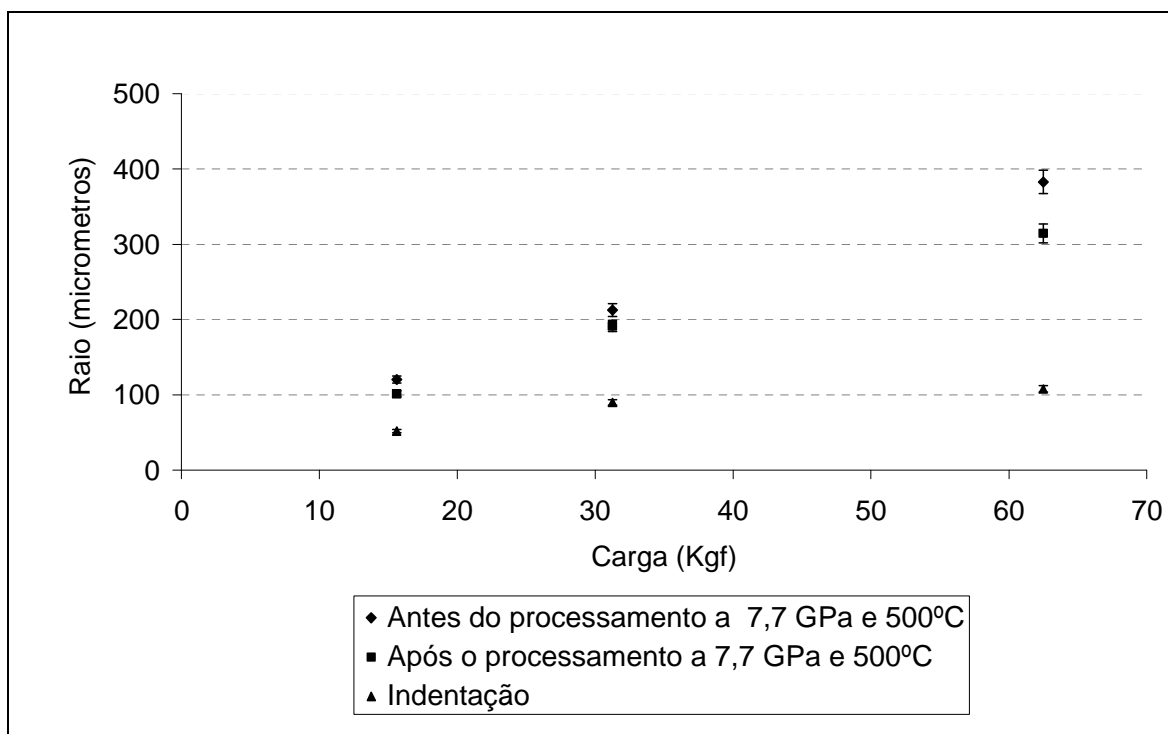


Figura 5-2: Curvas de delaminação do filme de diamante para uma amostra processada a 500°C e 7,7 GPa, antes e depois do processamento. Os raios das indentações Rockwell são incluídos como referência.

Processamento a 7,7 GPa e 1000 °C

O comportamento das amostras processadas a 1000°C, no que diz respeito à aderência do filme ao substrato é mostrado na Figura 5-3. A redução do raio da região delaminada nos ensaios feitos após o processamento a 7,7 GPa e 1000°C (aproximadamente 45% para a carga de 62,5 Kgf) é significativamente maior que nas amostras processadas a 7,7 GPa e 500°C (aproximadamente 20% para a mesma carga).

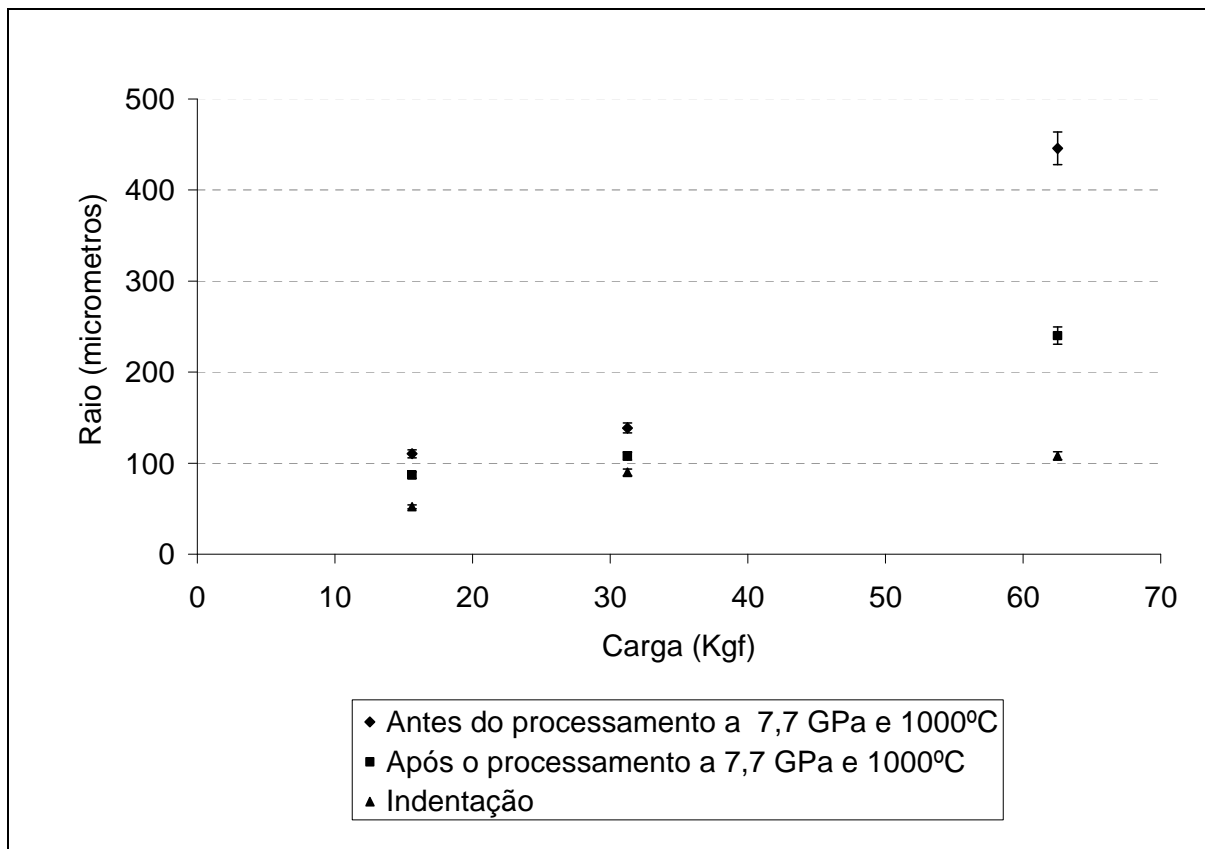


Figura 5-3: Curvas de delaminação do filme de diamante para uma amostra processada a 1000°C e 7,7 GPa, antes e depois do processamento. Os raios das indentações Rockwell são incluídos como referência.

5.2 Ensaio de desgaste micro-abrasivo

Este ensaio foi utilizado para avaliar o efeito do processamento em APAT na região do substrato afetada pelo ataque químico. Os ensaios foram feitos apenas na superfície do substrato. Não foi avaliada aqui a resistência ao desgaste do revestimento (filme de diamante).

Foram ensaiados corpos de prova de metal duro em quatro circunstâncias:

1. Corpo de prova que não recebeu ataque químico (amostra de metal duro sem qualquer tratamento superficial);
2. Corpo de prova que sofreu ataque químico;
3. Corpo de prova que sofreu ataque químico e foi processado a 500°C e 7,7 GPa;
4. Corpo de prova que sofreu ataque químico e foi processado a 1000°C e 7,7 GPa.

Os resultados desses ensaios são mostrados na

Figura 5-4. O valor representado no eixo das ordenadas é o volume da cratera dividido pela força normal aplicada pela esfera na superfície. Essa força é medida por uma célula de carga do próprio aparelho e o volume da cratera é calculado a partir do diâmetro medido da cratera (b) e do diâmetro da esfera usada (D). O valor no eixo das abscissas corresponde à distância virtualmente percorrida pela esfera sobre a superfície da amostra. Os coeficientes de desgaste, correspondentes à inclinação de uma reta ajustada aos pontos experimentais, são mostrados ao lado de cada curva. O coeficiente de desgaste da amostra atacada e processada a 500°C não é mostrado, uma vez que seu comportamento não permitiu que este fosse calculado com confiabilidade a partir do número de pontos tomados (não foi possível fazer mais do que cinco medidas válidas na mesma amostra).

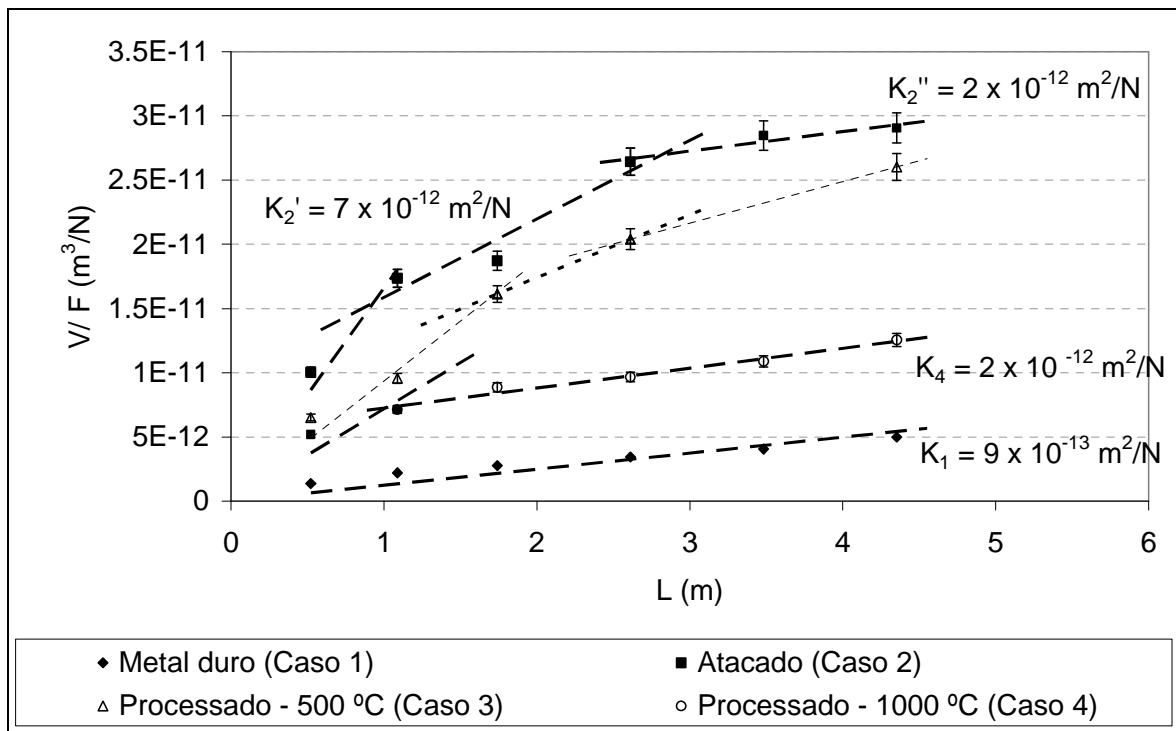


Figura 5-4: Curvas de desgaste micro-abrasivo para as amostras de metal duro em diferentes condições e seus respectivos coeficientes de desgaste abrasivo.

O esquema mostrado na Figura 5-5 ajuda a entender o que está sendo investigado nesse ensaio. Para as distâncias de deslizamento da esfera escolhidas, a profundidade da cratera é menor que a profundidade da região afetada pelo ataque químico. A profundidade dessa região fica na faixa de 15 a 20 μm . A Tabela 5-1 mostra que a profundidade das maiores crateras geradas não chegam a ultrapassar essa faixa. A esfera fica, então, em contato somente com a região do substrato afetada pelo ataque químico feito para remover o Co (exceto no caso 1). Como essa região não é homogênea, isto é, quanto mais próximo à superfície maior a exposição ao ataque químico, é de se esperar que haja um gradiente de concentração de fase metálica que se traduz em um coeficiente de desgaste variável. Esse comportamento é mais pronunciado na amostra atacada que não foi processada em APAT (caso 2).

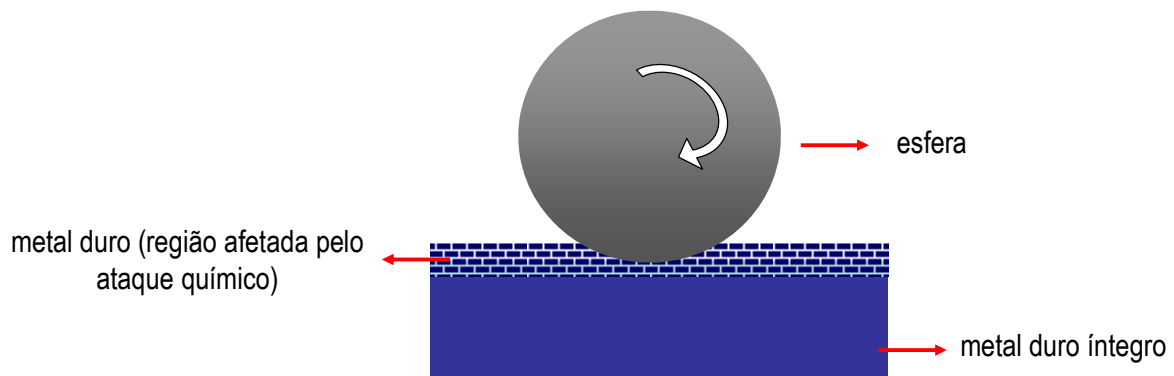


Figura 5-5: Representação esquemática da formação da cratera a partir do deslizamento da esfera sobre uma amostra de metal duro que recebeu ataque químico para remoção do Co presente na superfície.

Tabela 5-1: Profundidade das crateras geradas nos ensaios de desgaste micro-abrasivo para a maior distância de deslizamento da esfera.

Amostra	Distância de deslizamento	Profundidade da cratera [μm]
Metal duro	4,353	5,747
Atacado	4,353	16,782
Atacado e processado (500°C)	4,353	14,456
Atacado e processado (1000°C)	4,353	9,397

Na amostra de metal duro que sofreu ataque químico e foi posteriormente processada a 7,7 GPa e 500°C (caso 3), apesar de persistir o comportamento não linear da curva este foi atenuado indicando um princípio de recuperação da região atacada. Na amostra de metal duro que sofreu ataque químico e foi posteriormente processada a 7,7 GPa e 1000°C (caso 4) o coeficiente de desgaste passou a ser constante quando $L > 1$ metro (a profundidade da cratera gerada foi de $\sim 8 \mu\text{m}$), o que indica recuperação consistente da região afetada pelo ataque químico (homogeneização).

Algumas informações importantes foram reunidas a partir da análise do conjunto de resultados obtidos:

- a. A ordem crescente dos coeficientes de desgaste é: y_1, y_2'' e y_4, y_2' ;
- b. A remoção do cobalto reduziu a tenacidade da região afetada pelo ataque químico, causando sensível aumento do coeficiente de desgaste abrasivo nas proximidades da superfície da amostra no caso 2;
- c. O coeficiente de desgaste varia fortemente com o aumento da profundidade da região medida no caso 2, indicando que o ataque produz uma zona não homogênea cuja fragilidade aumenta nas proximidades da superfície;
- d. O processamento em APAT determinou redução significativa do coeficiente de desgaste abrasivo nas regiões próximas à superfície do metal duro atacado quimicamente;
- e. O processamento a 7,7 GPa e 1000°C determinou o comportamento linear da curva para $L > 1$ metro, o que indica uma maior homogeneização da região afetada pelo ataque químico;

- f. O desgaste abrasivo é mais severo nas amostras de metal duro atacadas e processadas em APAT (casos 3 e 4) do que no caso 1 (amostra de metal duro não atacada), o que indica que a recuperação da região afetada pelo ataque químico foi parcial.

5.3 Ensaio de pino sobre disco

Este ensaio foi utilizado para demonstrar que a capacidade de desbaste de uma ferramenta de corte pode ser sensivelmente modificada com a deposição de um filme de diamante CVD na sua superfície de trabalho. O comportamento da ferramenta revestida frente às solicitações do ensaio ilustra a capacidade do filme de diamante CVD de manter-se íntegro em serviço. No entanto, como os tempos de ensaio não foram suficientemente longos para causar a falha do filme o ensaio não foi utilizado como parâmetro de comparação entre amostras processadas e não processadas em APAT.

As trilhas geradas durante o ensaio nos discos de alumina são mostrados na Figura 5-6 (ensaio a seco) e na Figura 5-7 (ensaio na presença do fluído catiônico).

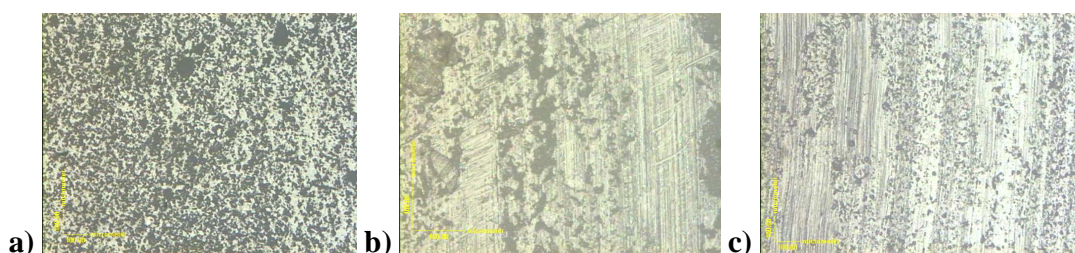


Figura 5-6: Micrografias de microscópio óptico feitas em campo escuro das trilhas geradas nos discos de alumina durante os ensaios de pino sobre disco a seco: (a) Amostra de metal duro virgem; (b) Amostra revestida com diamante CVD e; (c) Amostra revestida e processada em APAT (500°C).

Variação de massa dos discos de alumina:⁴

i. Ensaio a seco:

- Metal duro virgem: $\Delta m = 0,2 \text{ mg}$;
- Corpo de prova (CP) revestido com diamante CVD: $\Delta m = - 0,8 \text{ mg}$;
- CP revestido com diamante CVD e processado em APAT: $\Delta m = - 0,8 \text{ mg}$.

⁴ A convenção utilizada na apresentação dos resultados de variação de massa é a seguinte:

$\Delta m > 0 \Rightarrow$ Aumento de massa; $\Delta m < 0 \Rightarrow$ Diminuição de massa.

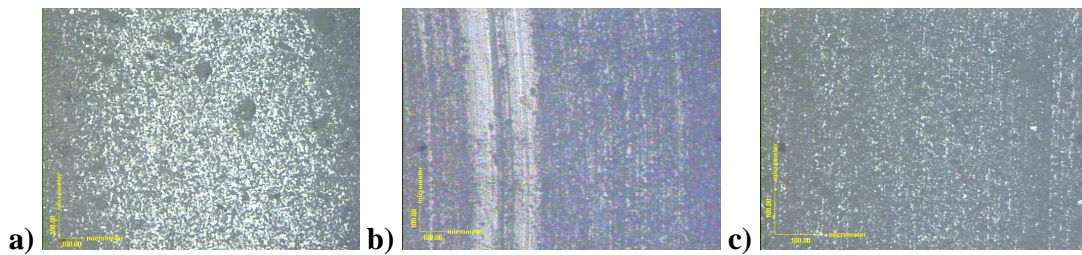


Figura 5-7: Micrografias de microscópio óptico feitas em campo escuro das trilhas geradas nos discos de alumina durante os ensaios de pino sobre disco na presença do fluido catiônico: (a) Amostra de metal duro virgem; (b) Amostra revestida com diamante CVD e; (c) Amostra revestida e processada em APAT (500°C).

ii. Ensaios em presença do fluido catiônico:

- Metal duro virgem: $\Delta m = 0,1 \text{ mg}$;
- CP revestido com diamante CVD: $\Delta m = - 110,2 \text{ mg}$;
- CP revestido com diamante CVD e processado em APAT: $\Delta m = - 118,6 \text{ mg}$.

Os resultados obtidos para os pinos de metal duro virgem (aumento da massa do disco após o ensaio) já eram esperados, uma vez que a dureza da alumina é maior que a dureza do metal duro. Por outro lado, os pinos revestidos foram efetivos em remover material dos discos de alumina.

O filme de diamante suportou as solicitações do ensaio sem falhar, mantendo-se aderido ao substrato de metal duro mesmo após a etapa de limpeza em ultra-som. O pequeno desgaste dos filmes ocorreu sem que houvesse delaminação independentemente de terem sido processados em APAT. As fotomicrografias mostradas abaixo (Figura 5-8 e Figura 5-9) evidenciam tal fato. Nelas também é possível perceber que há um plano definido pela ação abrasiva na área de contato entre o filme de diamante e o disco de alumina (a superfície do filme foi aplainada durante o ensaio), apesar de não ter sido identificada uma variação significativa da massa do pino.

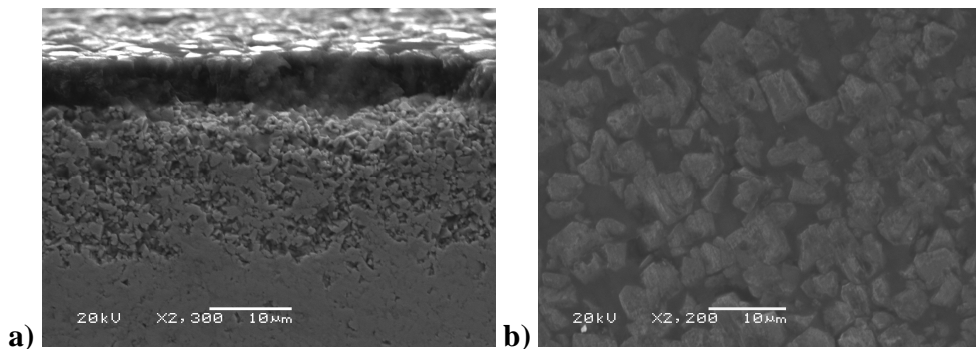


Figura 5-8: Fotomicrografias de MEV feitas na amostra processada a 7,7 GPa e 500°C após o ensaio a seco: (a) vista em corte e; (b) vista de topo.

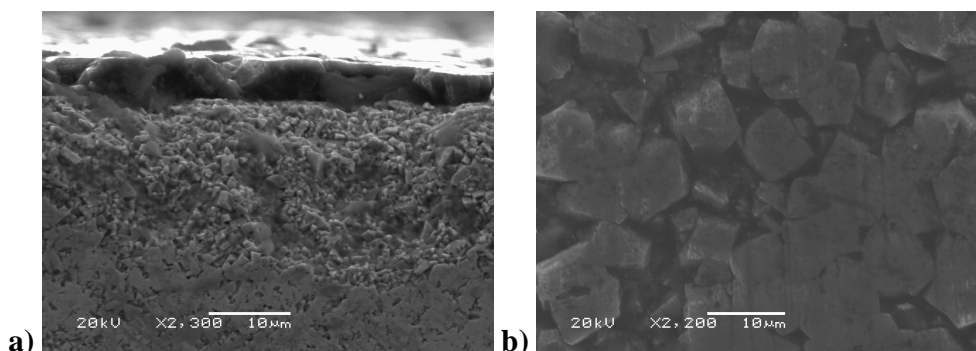


Figura 5-9: Fotomicrografias de MEV feitas na amostra não-processada após o ensaio a seco: (a) vista em corte e; (b) vista de topo.

A principal diferença observada entre os resultados dos ensaios a seco e com fluído foi o aumento significativo da perda de massa do disco de alumina nos ensaios com fluído. O fluído permitiu a manutenção das condições de desgaste durante o período de ensaio, mantendo um padrão de desgaste constante, o que também deve ser responsável pela homogeneidade das trilhas geradas no disco de alumina (Figura 5-7).

5.4 Testes instrumentados de dureza

A tabela abaixo é referente aos resultados do ensaio com carga máxima de 1 N. Ela mostra o valor médio de dureza e o desvio padrão das medidas feitas no metal duro sem revestimento, no metal duro recoberto com filme de diamante de 5 µm e no metal duro recoberto com filme de diamante da mesma espessura (amostras depositadas no mesmo lote) e processado a 7,7 GPa e 1000°C.

Tabela 5-2: Resultados dos ensaios de dureza feitos com carga máxima de 1 N.

Amostra	Dureza [GPa]	Desvio Padrão	Profundidade máx. (μm)
Metal duro	17,8	0,6	1,53
Metal duro / filme de diamante	37,8	3,2	1,19
Metal duro / filme de diamante - processado em (1000°C)	50,6	4,2	1,12

O valor de dureza determinado para a amostra revestida e não-processada é significativamente menor do que o medido para a amostra processada a 1000°C. A análise das curvas de carga e descarga das três amostras ensaiadas mostradas abaixo revela o comportamento mais plástico do metal duro não-revestido em relação às amostras revestidas (pode-se perceber uma diferença maior entre as curvas de carga e descarga na Figura 5-10).

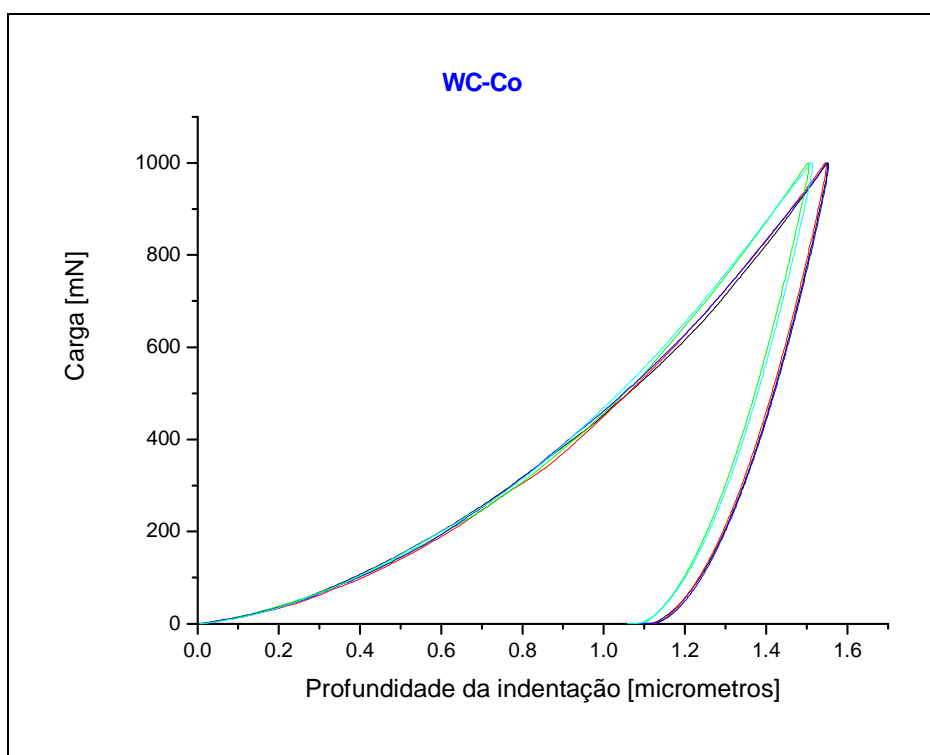


Figura 5-10: Curva de carga e descarga do metal duro para o ensaio com carga máxima de 1 N.

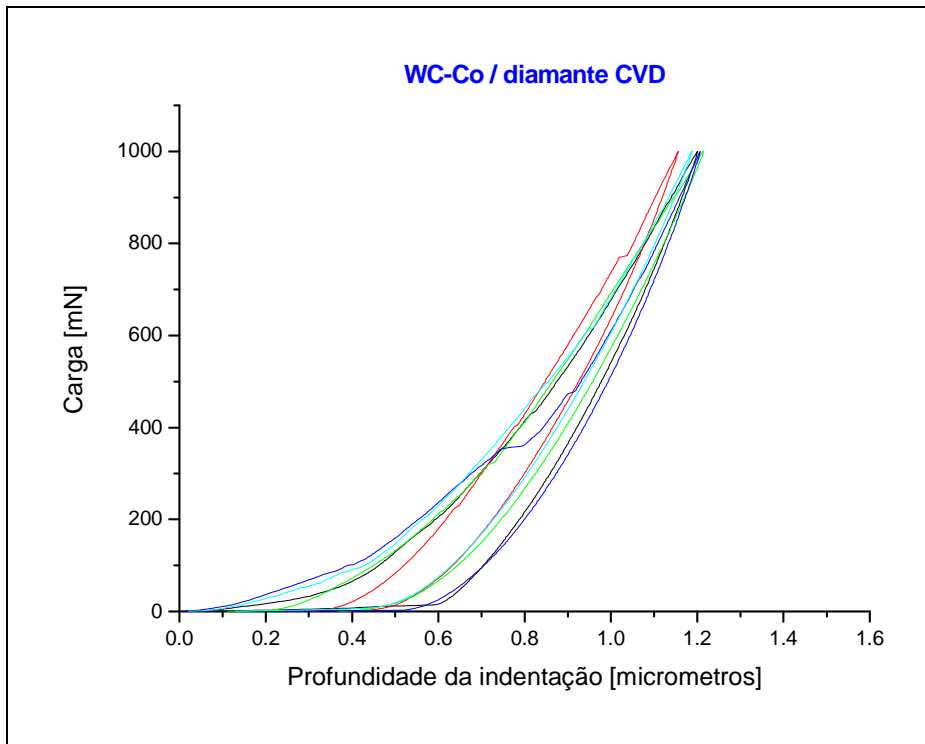


Figura 5-11: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD, para o ensaio com carga máxima de 1 N.

Para as amostras recobertas com filme de diamante (Figura 5-11 e Figura 5-12), as curvas mostram que, embora a rigidez das duas amostras seja muito parecida (conforme análise da declividade da curva de descarga), o comportamento durante o carregamento não foi o mesmo. Além de uma menor declividade da curva de carga, na amostra recoberta e não processada (Figura 5-11) alguns eventos fizeram com que repetidas vezes e em diferentes cargas houvesse um aumento abrupto na profundidade de penetração do indentador. Tais eventos praticamente não são percebidos nas curvas geradas a partir dos ensaios da amostra processada em APAT (Figura 5-12).

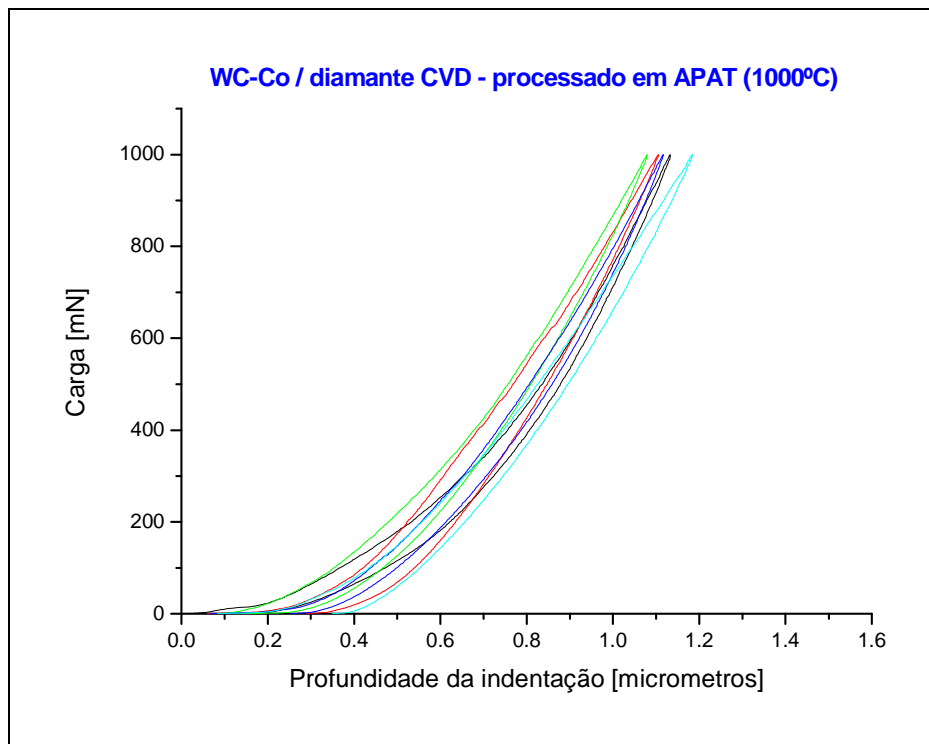


Figura 5-12: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD e processado em APAT, para o ensaio com carga máxima de 1 N.

Para melhor interpretar esses resultados (em particular identificar as contribuições do filme e do substrato) foram realizados ensaios com carga máxima de 0,5 N. A tabela abaixo confronta os resultados destes ensaios com aqueles feitos com carga máxima de 1 N.

Tabela 5-3: Resultados dos ensaios de dureza feitos nas amostras revestidas, com carga máxima de 0,5 N comparados com os resultados anteriores (carga máx. de 1 N).

Amostra	Carga máx de 1 N			Carga máx de 0,5 N		
	Dureza [GPa]	Desvio Padrão	Profundidade máx. (μm)	Dureza [GPa]	Desvio Padrão	Profundidade máx. (μm)
Metal duro/ filme de diamante	37,8	3,2	1,19	25,2	3,1	0,84
Metal duro/ filme de diamante - processado em (1000°C)	50,6	4,2	1,12	48,3	3,5	0,75

Na amostra processada em APAT a dureza se manteve inalterada (dentro da incerteza estimada). Porém, na amostra como depositada houve considerável redução no valor de dureza medido, indicando que os efeitos que levam ao aumento de dureza após o processamento em APAT estão relacionados fundamentalmente com modificações ocorridas na microestrutura do filme de diamante CVD e não no substrato de metal duro. Além disso, os pontos que indicam aumento abrupto na profundidade de penetração do indentedor (degraus na curva de carga) na amostra não processada são ainda mais pronunciados (Figura 5-13) com carga máxima de 0,5 N. Novamente esses efeitos são de menor magnitude na amostra que sofreu processamento em APAT (Figura 5-14). O evento que possivelmente está associado a este efeito é a propagação de micro-trincas geradas no filme pela carga aplicada. A presença de outras fases carbonáceas no filme de diamante e de defeitos (tais como porosidade) que tenham sido eliminados durante o processamento em APAT são causas possíveis para a propagação dessas trincas. O processamento em APAT mostrou-se efetivo em melhorar a homogeneidade do filme de diamante CVD.

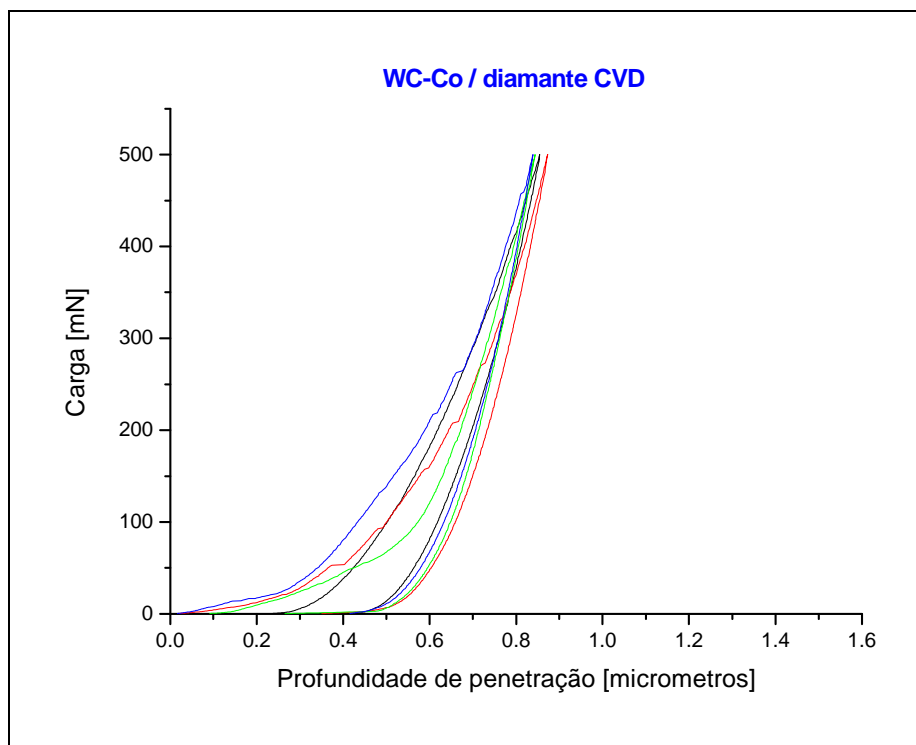


Figura 5-13: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD, para o ensaio com carga máxima de 0,5 N.

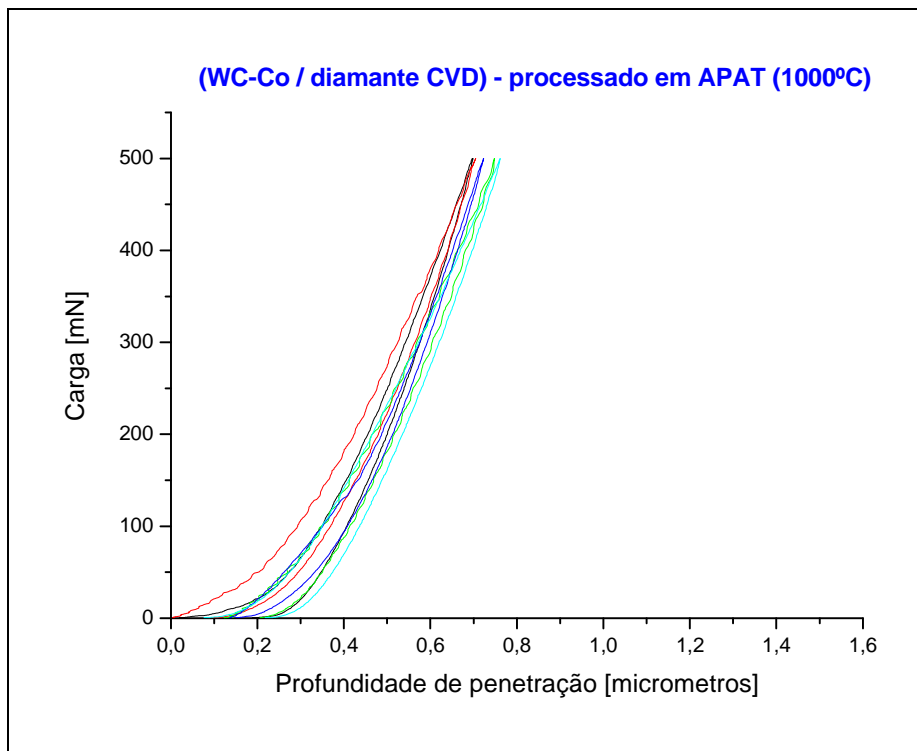


Figura 5-14: Curva de carga e descarga do metal duro revestido com filme de diamante CVD e processado em APAT (1000 °C), para o ensaio com carga máxima de 0,5 N.

5.5 Ensaio eletroquímicos

Estes ensaios foram realizados como uma última etapa do estudo proposto, para avaliar o grau de exposição ao meio da interface filme – diamante e os mecanismos de condução elétrica através do filme.

Foram realizados ensaios eletroquímicos em corpos de prova de três tipos:

- A. Metal duro;
- B. Metal duro revestido com filme de diamante CVD;
- C. Metal duro revestido com filme de diamante CVD e processado a 7,7 GPa e 1000 °C.

A espessura do filme de diamante das amostras ensaiadas é de 5 µm. O eletrólito escolhido foi NaCl 0,5 M. A Tabela 5-4 mostra os valores dos potenciais de corrosão para os corpos de prova ensaiados. Foram utilizadas quatro amostras de cada tipo nos ensaios de voltametria cíclica e uma de cada tipo nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Tabela 5-4: Potencial de corrosão das amostras utilizadas nos ensaios eletroquímicos.

Amostra	E_c [mV]	Desvio Padrão
A	-370	6
B	-228	13
C	-333	11

Os potenciais de corrosão mostram que a deposição do filme de diamante reduz a atividade eletroquímica das amostras em relação à atividade do substrato ($E_c^A < E_c^B$). Porém, os corpos de prova recobertos com filme de diamante e processados em APAT (C) apresentaram um deslocamento do E_c no sentido anódico, em relação aos corpos de prova do tipo B ($E_c^A < E_c^C < E_c^B$).

5.5.1 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas referentes aos ensaios em corpos de prova dos tipos A, B e C são mostrados a seguir. O voltamograma da Figura 5-15 mostra que, na amostra A, a densidade de corrente se mantém próxima de zero até o potencial aplicado se aproximar do E_c^A (-370 mV). A partir desse ponto começa a se desenvolver uma corrente anódica que eleva o valor da densidade de corrente gradativamente. Na varredura na direção positiva (direção anódica) a densidade de corrente apresenta dois pontos de máximo (em $V = 415$ mV e $V = 615$ mV) que podem estar relacionados ao potencial redox do cobalto. O valor da densidade de corrente nesses pontos é respectivamente $3,66$ mA/cm² e $3,81$ mA/cm². O aumento da densidade de corrente no final da varredura (quando o potencial se aproxima de 1,0 V) está relacionado à evolução de oxigênio. Na varredura catódica a curva retorna por baixo (densidades de corrente inferiores às desenvolvidas na varredura anódica) e a densidade de corrente volta a ser aproximadamente nula ao cruzar o E_c^A , o que pode indicar que o potencial externo aplicado não causou alterações significativas no comportamento eletroquímico da amostra.

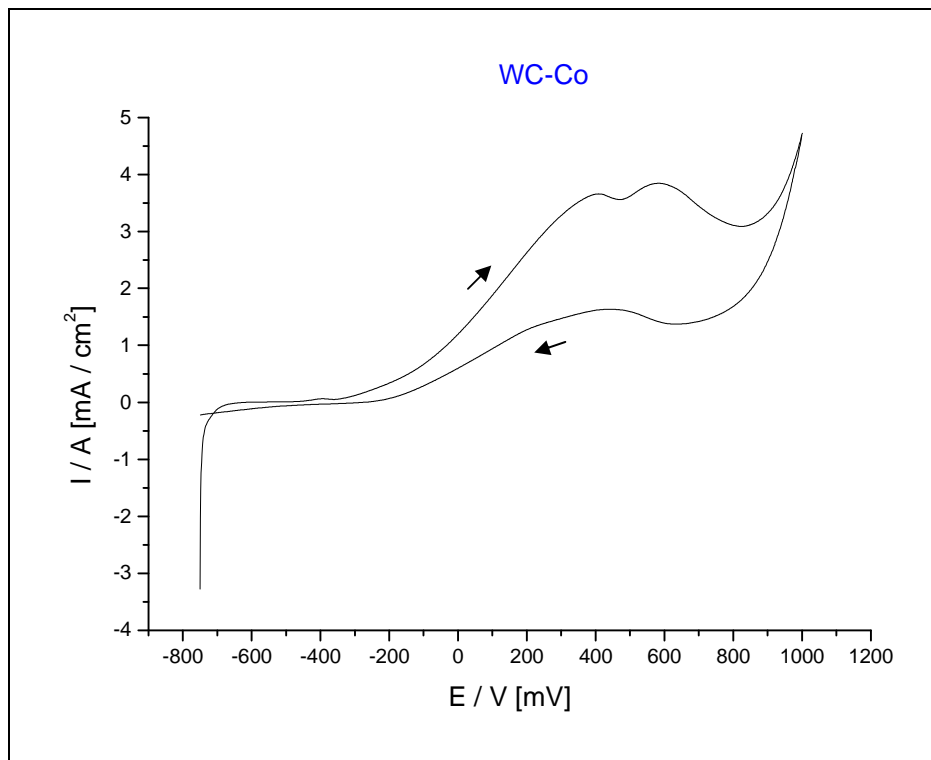


Figura 5-15: Voltamograma de amostra de metal duro – corpo de prova A (NaCl 0,5 M).

O voltamograma da amostra B é mostrado na Figura 5-16. A densidade de corrente registrada é muito inferior àquela registrada durante a varredura da amostra A, mostrando que o recobrimento com filme de diamante CVD reduz significativamente a atividade eletroquímica da amostra. A curva retorna por cima no início da varredura catódica, o que indica princípio de corrosão localizada, ainda que incipiente. Porém a densidade de corrente volta a cair rapidamente, o que pode indicar que houve uma certa passivação da superfície, bloqueando os caminhos elétricos existentes.

No voltamograma da amostra C mostrado na Figura 5-17, o formato da curva é similar ao mostrado no voltamograma da amostra A. As densidades de corrente também são da mesma ordem daquelas registradas para o metal duro (A). Esse é um indicativo de que a permeabilidade elétrica do filme foi fortemente afetada pelo processamento em APAT (a condução elétrica através do filme aumentou significativamente).

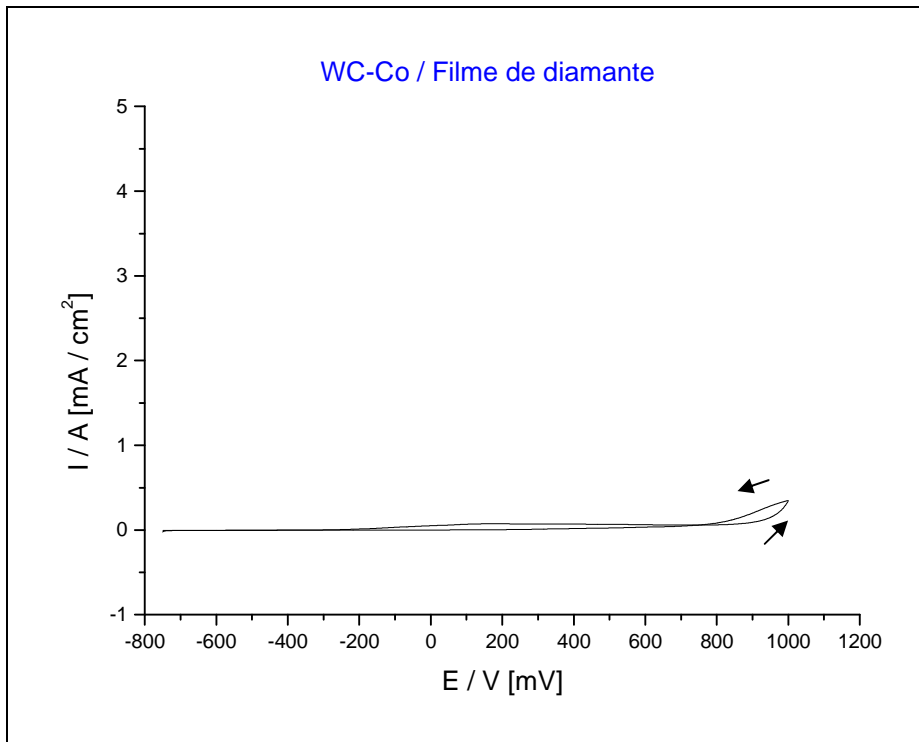


Figura 5-16: Voltamograma de amostra de metal duro recoberta com filme de diamante CVD corpo de prova B – (NaCl 0,5 M).

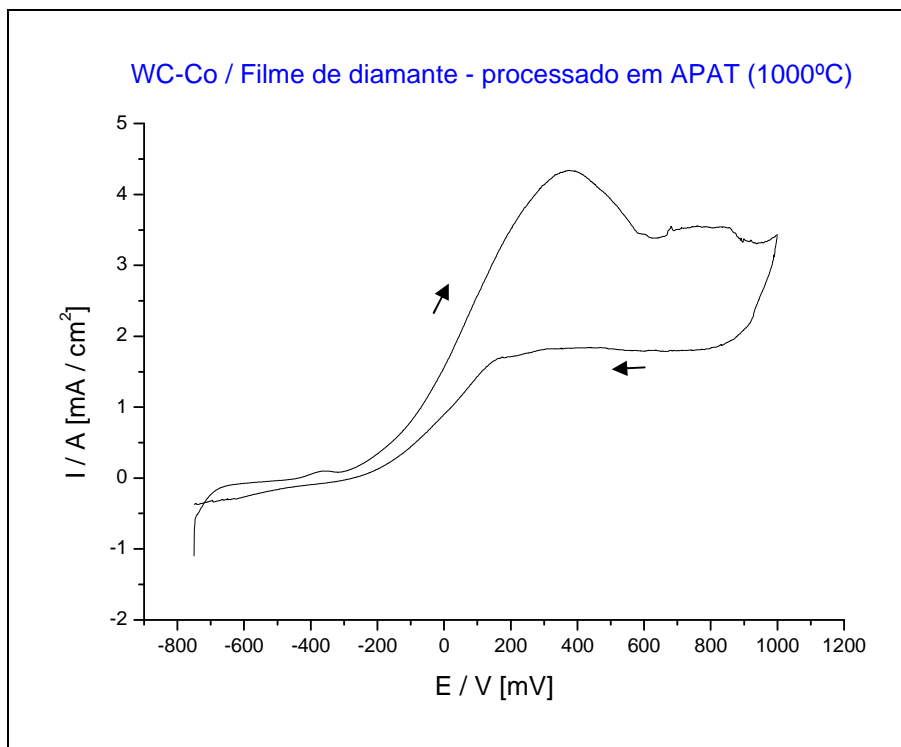


Figura 5-17: Voltamograma de amostra de metal duro recoberta com filme de diamante CVD e processado a 7,7 GPa e 1000°C – corpo de prova C (NaCl 0,5 M).

5.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist referentes aos ensaios de EIE realizados nas amostras dos tipos A, B e C são mostrados a seguir. A resistência da amostra de metal duro aumentou com o tempo de ensaio Figura 5-18, ao contrário do que ocorreu com as amostras referentes aos casos B (Figura 5-19) e C (Figura 5-20). Este fato pode estar relacionado com o recobrimento parcial da superfície da amostra de metal duro por produto de corrosão do cobalto.

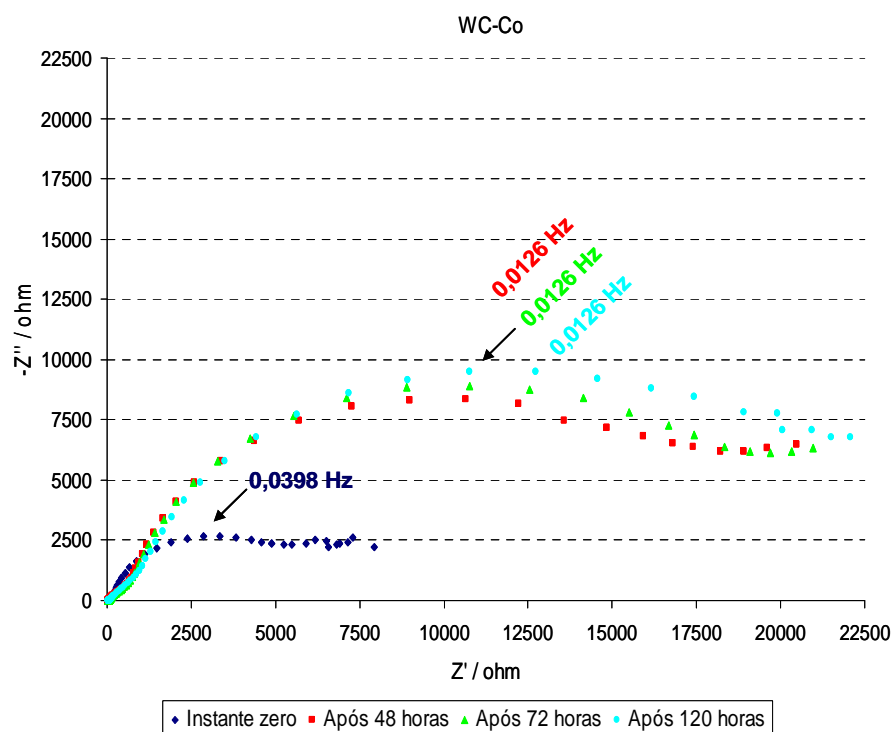


Figura 5-18: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio de EIE realizado na amostra de metal duro (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz)..

A resistência da amostra de metal duro é significativamente menor que a resistência das amostras recobertas com filme de diamante CVD. Além disso, a resistência da amostra de metal duro recoberta com filme de diamante (caso B) é significativamente maior que a resistência amostra processada em APAT (caso C).

Os resultados dos ensaios nos corpos de prova referentes aos casos B e C reforçam os indícios referidos na seção 5.5.1 a partir dos resultados das voltametrias cíclicas. A resistência elétrica do filme é reduzida significativamente com o processamento em APAT o que indica que há uma série de eventos ocorridos durante o processamento da amostra em APAT que afetam a permeabilidade do filme.

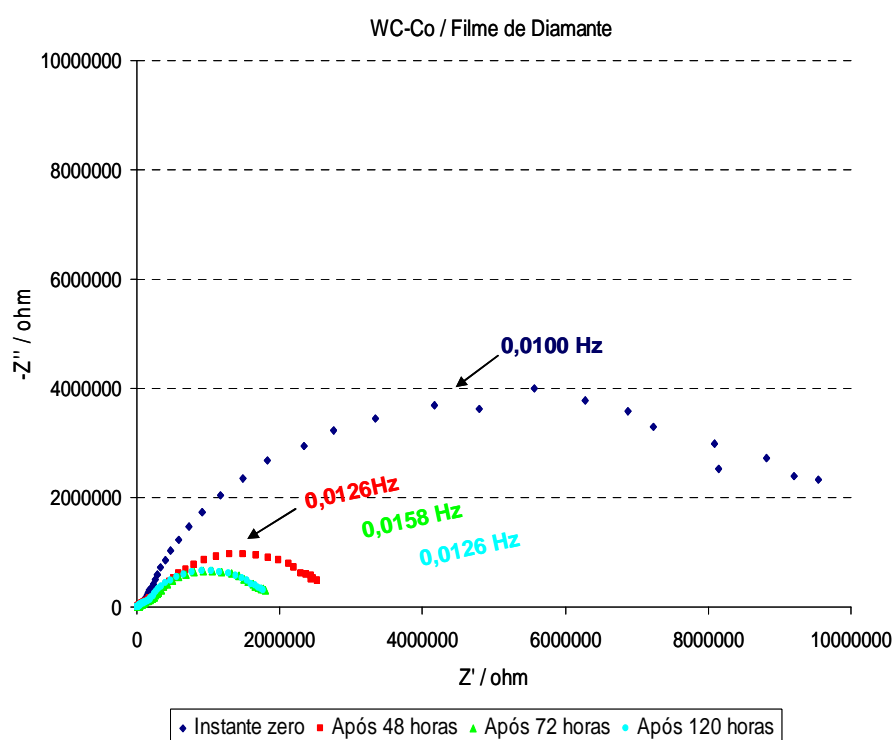


Figura 5-19: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio realizado na amostra recoberta com filme de diamante CVD (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz).

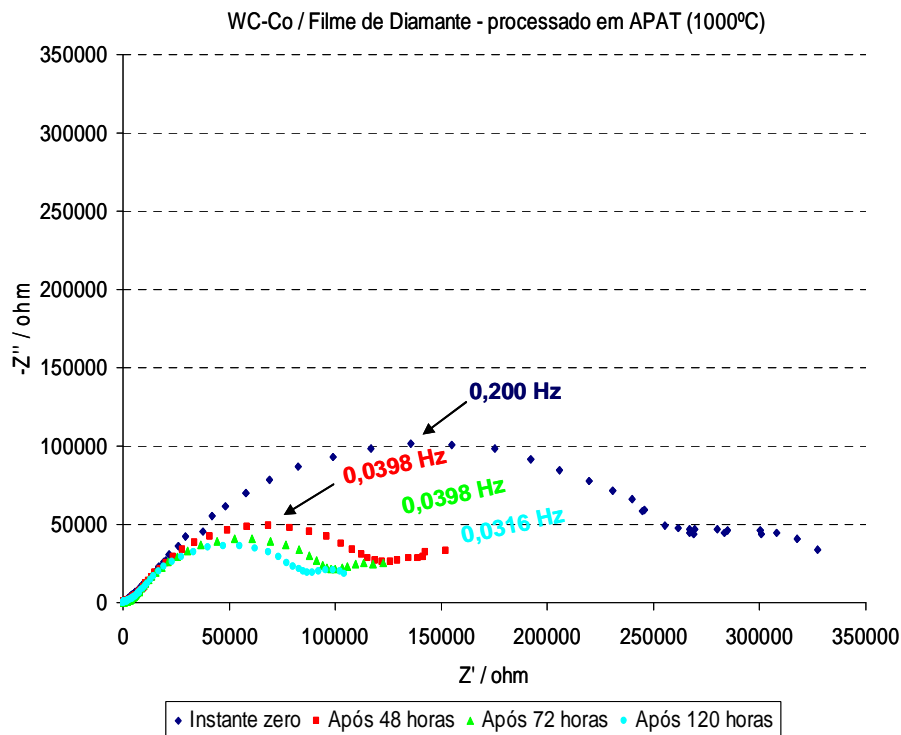


Figura 5-20: Diagramas de Nyquist referentes ao ensaio na amostra recoberta com filme de diamante CVD e processada a 7,7 GPa e 1000 °C (NaCl 0,5 M; 0,001 Hz a 100 kHz).

Foram feitas imagens em microscópio óptico das amostras após os ensaios de EIE. A Figura 5-21 mostra as micrografias (da superfície exposta ao eletrólito) da amostra de metal duro antes e depois do ensaio de EIE.

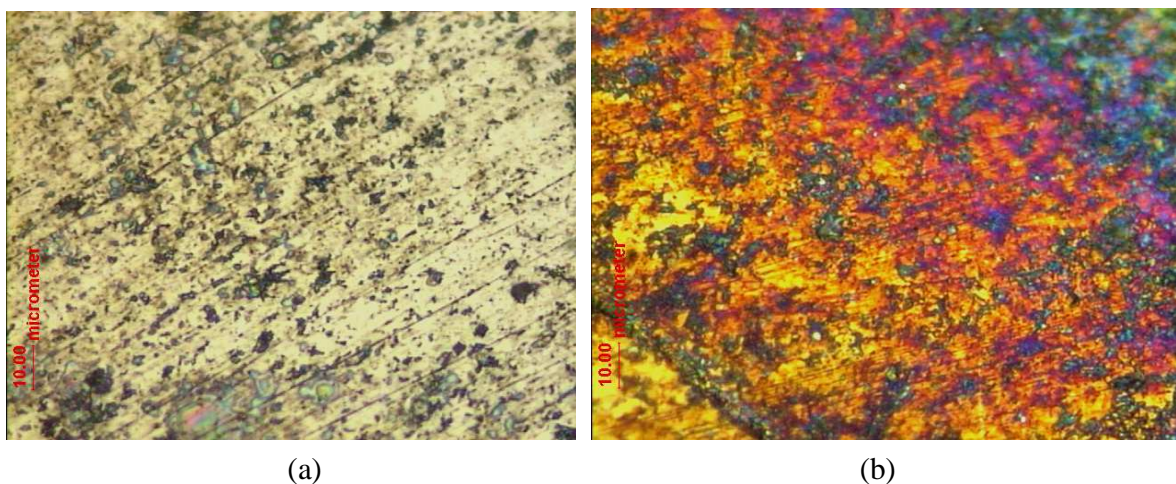


Figura 5-21: Imagens de microscópio óptico do corpo de prova de metal duro (aumento de 500 vezes): (a) antes do ensaio de EIE; (b) depois do ensaio de EIE.

As manchas sobre a superfície da amostra, visíveis após o ensaio, são provavelmente produto de corrosão do cobalto, reforçando a hipótese de que o aumento da resistência elétrica da amostra com a evolução do ensaio tenha sido causado por este produto de corrosão.

As micrografias da amostra recoberta com filme de diamante (corpo de prova B) não revelaram qualquer modificação na superfície do filme. Na Figura 5-22 são mostradas as imagens feitas após o ensaio no corpo de prova C. São visíveis nessas imagens pites de corrosão na superfície do filme (Figura 5-22 (a)). No centro de cada um dos pites há uma erupção, em cujo topo o filme está fraturado. Os pites são circundados por uma mancha de cor semelhante às encontradas na superfície de metal duro. Esse é um indício de provável infiltração de cobalto no filme durante o processamento em APAT.

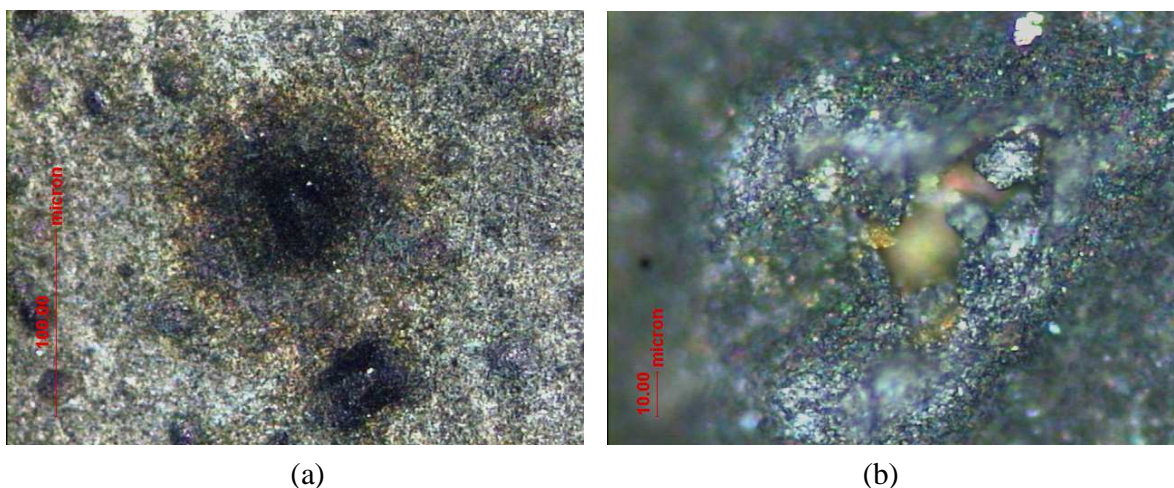


Figura 5-22: Imagens de microscópio óptico do filme de diamante CVD do corpo de prova processado a 7,7 GPa e 1000 °C, após o ensaio de EIE: (a) pites de corrosão circundados por mancha (provável produto de corrosão do cobalto) – aumento de 200 vezes; (b) detalhe da erupção no centro do pite – aumento e 500 vezes.

Se houve infiltração de cobalto no filme de diamante através de defeitos pré-existent, isso explicaria o aumento da condutividade elétrica dos filmes após o processamento em APAT. As erupções podem ter sido causadas pela infiltração do eletrólito no filme nos pontos onde o cobalto alcançou a superfície ou chegou próximo dela, causando a evolução do produto de corrosão. Desta forma, as erupções seriam causadas pelo aumento de volume provocado pela oxidação do cobalto.

6 DISCUSSÃO INTEGRADA DOS EFEITOS DO TRATAMENTO EM APAT

6.1 Recuperação da região do substrato afetada pelo ataque químico

O ataque químico para eliminar o cobalto da superfície de deposição cria uma região de baixa tenacidade imediatamente abaixo da interface (seção 2.6). A recuperação desta região é muito importante, uma vez que a falha do substrato nessa região torna sem efeito todos os esforços em aumentar a adesão na interface.

A Figura 6-1 mostra duas micrografias da mesma amostra, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, onde é possível notar a reinfilação ainda incipiente da fase metálica na região atacada, promovendo o início da sua recuperação após o processamento a 7,7 GPa e 500°C. A Figura 6-2 mostra a mesma comparação para uma amostra processada a 7,7 GPa e 1000°C. A recuperação da região afetada pelo ataque químico é mais nítida.

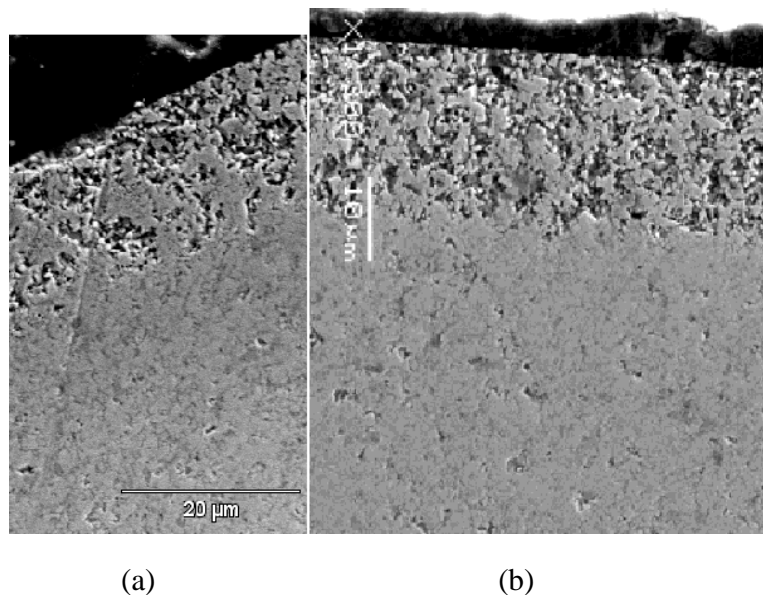


Figura 6-1: Micrografias por MEV feitas: (a) após o processamento a 7,7 GPa e 500° C e; (b) antes do processamento.

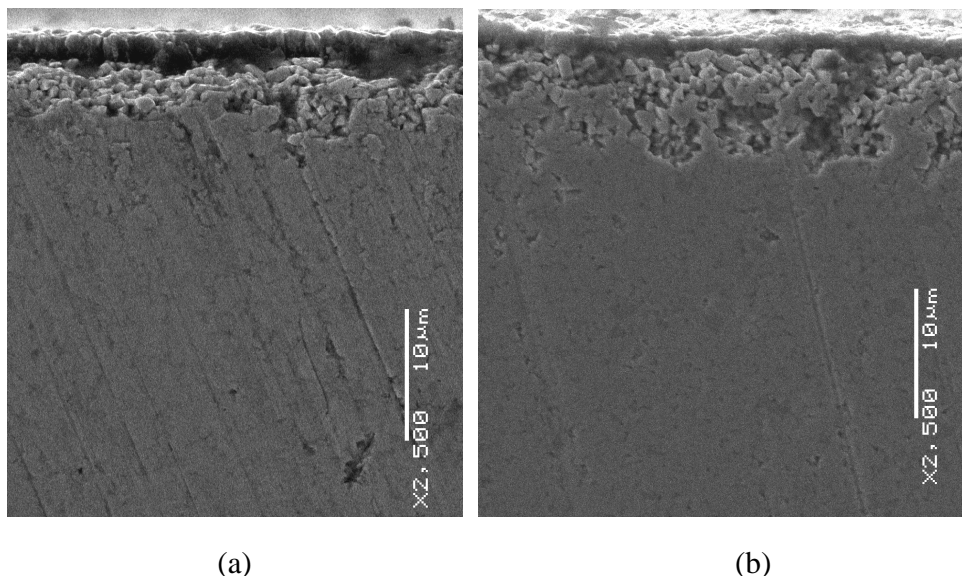


Figura 6-2: Fotomicrografias de MEV feitas: (a) após o processamento a 7,7 GPa e 1000 °C e; (b) antes do processamento.

Os resultados dos ensaios de desgaste micro-abrasivo apresentados na seção 5.2 mostram que a homogeneização desta região como consequência do processamento em APAT é acompanhada da restituição das propriedades do substrato nas proximidades da interface.

É importante ressaltar que a espessura desta região afetada pelo ataque químico feito para remover a fase metálica não foi objeto de estudo do trabalho aqui descrito, podendo ela ser ainda reduzida através de um ataque químico menos agressivo. Nesse caso, o processamento em APAT poderia ter um efeito ainda mais decisivo na recuperação do substrato.

6.2 Aumento do travamento mecânico do filme ao substrato

A Figura 6-3 mostra um detalhe do filme onde há indícios de interpenetração entre filme e substrato após o processamento em APAT. Nenhuma das imagens feitas antes do processamento mostra este grau de interpenetração na interface. O travamento mecânico, provocado por essa interpenetração, pode aumentar significativamente a adesão do filme ao substrato, reduzindo a probabilidade de falha em serviço da ferramenta.

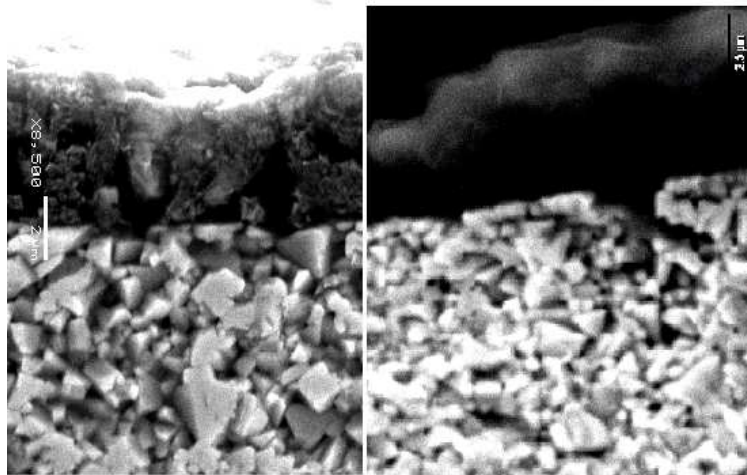


Figura 6-3: Fotomicrografias de MEV da interface filme / diamante: (a) de uma amostra antes do processamento e; b) de uma amostra processada em APAT, com indício de travamento mecânico provocado pelo processamento.

6.3 Dissolução das fases carbonáceas fracas

As fases fracas, discutidas na seção 2.6 podem ser dissolvidas durante o processamento em APAT, uma vez que este é feito em condições onde a fase termodinamicamente estável é o diamante. Se isso ocorre, as ligações entre filme e substrato podem ser alteradas, com a formação de ligações primárias C-W ou C-C na interface, levando a uma maior aderência. Além disso, o filme se tornaria mais homogêneo e poderiam ser reforçadas as ligações entre grãos de diamante.

Análises feitas com auxílio de uma microsonda Raman em uma amostra de metal duro recoberta com filme de diamante são mostradas na Figura 6-4, que apresenta quatro espectros Raman feitos na mesma amostra nas seguintes situações:

1. Antes do processamento em APAT, com tempo de exposição ao *laser* de 20 segundos;
2. Antes do processamento em APAT, com tempo de exposição ao *laser* de 300 segundos;
3. Após o processamento em APAT, com tempo de exposição ao *laser* de 20 segundos;
4. Após o processamento em APAT, com tempo de exposição ao *laser* de 300 segundos.

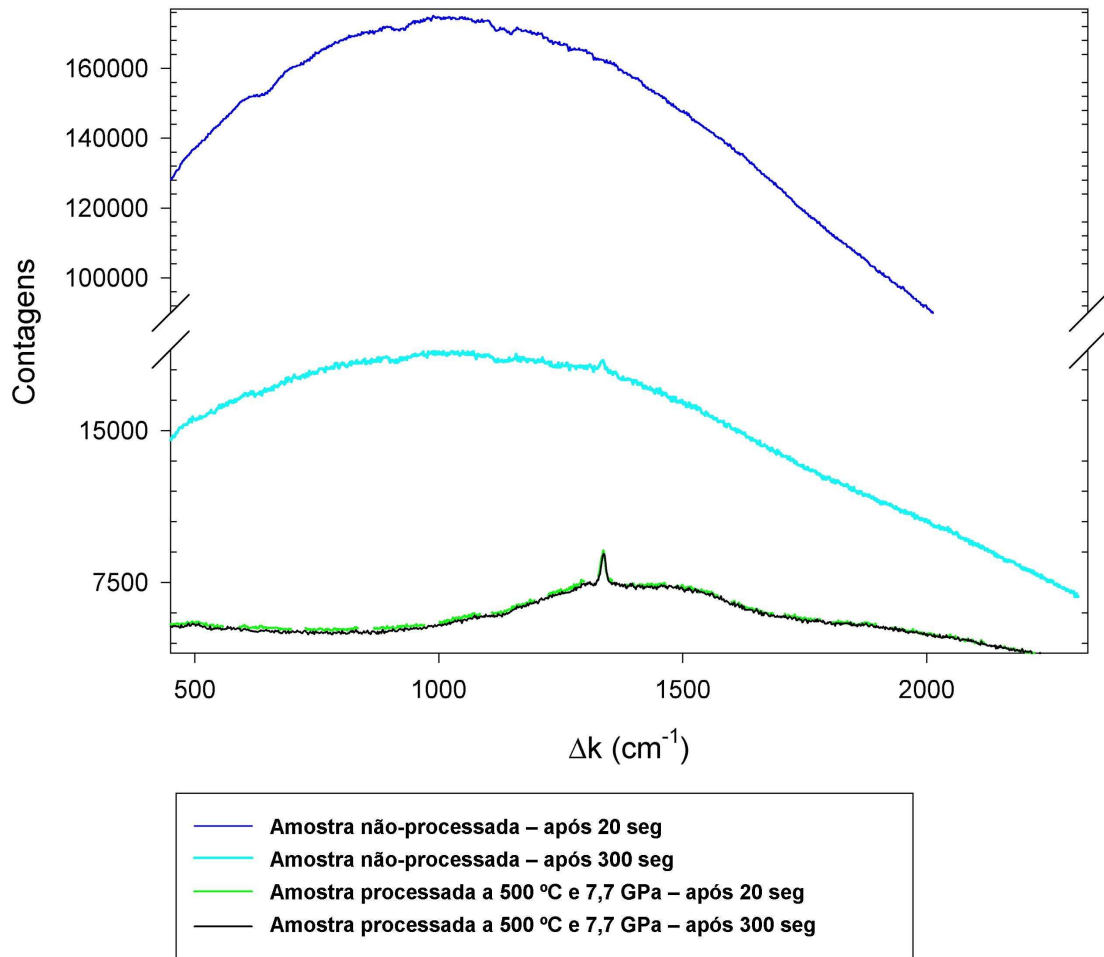


Figura 6-4: Espectro Raman de um filme de diamante CVD, mostrando o aparecimento do pico do diamante após aquecimento localizado do filme e os efeitos do processamento em altas pressões e altas temperaturas.

Nesta figura é possível notar um efeito sobre o espalhamento de fundo do espectro (*background*), associado ao aumento do tempo de exposição do filme ao *laser*. Nos espectros referentes às situações 2, 3 e 4, o pico próximo a 1332 cm^{-1} é o pico característico das ligações C-C sp^3 (típicas do diamante). A redução do ruído de fundo, notada quando se compara o espectro da situação 2 com o da situação 1, se deve ao aquecimento da amostra no ponto de

incidência do *laser*. Isso pode ser um indício de que as fases fracas presentes nesse ponto – e que causam o aumento do ruído de fundo por não serem fases ordenadas – são volatilizadas, expondo os cristais de diamante.

Ainda na Figura 6-4, os espectros da amostra após o processamento em APAT mostram uma redução ainda maior do espalhamento de fundo, chegando a uma diminuição de contagem de aproximadamente 20 vezes em relação ao espectro da situação 1 e de aproximadamente 2 vezes em relação ao espectro da situação 2. Como consequência dessa redução no ruído de fundo na análise pós-processamento, o pico característico do diamante aparece bem definido nesses espectros. Nota-se também que os espectros gerados nas situações 3 e 4 são coincidentes, o que mostra que as fases voláteis presentes anteriormente não são observadas após o processamento em APAT.

É importante salientar que o efeito apresentado neste experimento se repetiu nas amostras processadas a 7,7 GPa e 1000°C, como era de se esperar.

6.4 Aumento da tenacidade do filme de diamante

Apesar de não ter sido feita uma medida direta desta propriedade, existe uma série de indicativos nos resultados obtidos que apontam para uma melhora da tenacidade dos filmes de diamante:

1. Defeitos pré-existentes no filme foram provavelmente eliminados pelo processamento em APAT, conforme foi discutido a partir dos testes instrumentados de dureza (seção 5.4). Isso eliminaria mecanismos de geração e propagação de microtrincas.
2. Os resultados dos ensaios eletroquímicos (seção 5.5) indicam que o processamento em APAT induziu a infiltração de cobalto no filme de diamante.
3. Como discutido na seção 6.3, existem fortes evidências que fases voláteis foram significativamente eliminadas pelo processamento em APAT.

6.5 Mecanismo integrado de alteração das propriedades de metal duro recoberto com diamante CVD

Defeitos pré-existentes no filme (porosidade, regiões de contornos de grão, fases voláteis) permitem a infiltração do cobalto no filme de diamante CVD durante o processamento em APAT. A presença da fase metálica onde antes existiam porosidades somada à eliminação de fases fracas de C e a uma provável recuperação de defeitos e aumento da conexão entre os grãos de diamante provocam uma sensível melhora nas propriedades mecânicas do filme de diamante. Adicionalmente, a aplicação de alta pressão provoca um cravamento do filme sobre a superfície do substrato. Isso, após a recuperação do substrato pela reinfiltração de Co, irá produzir uma interface com pontos de ancoramento mecânico do filme em um substrato ressinterizado. A combinação desses efeitos leva a um incremento significativo da adesão do filme ao substrato e a uma redução da fragilidade tanto do filme como da região do substrato próxima à interface. Como consequência o processamento em APAT é efetivo em dificultar os três principais mecanismos de falha do sistema filme - substrato discutidos na seção 2.6.

7 CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de delaminação mostram de maneira consistente o aumento na adesão provocado pelo processamento em APAT. Há uma sensível recuperação da região afetada pelo ataque químico feito para eliminar o cobalto da superfície de deposição. A ressinterização desta região é consequência da reinfilação de cobalto do interior do substrato para as proximidades da interface com o filme, como mostrado nas micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura antes e depois dos processamentos em APAT. Este fenômeno tem influência direta no desempenho do revestimento, podendo ser um dos principais responsáveis pela melhora da resistência ao desgaste das ferramentas recobertas com filme de diamante CVD processadas em APAT. As imagens de MEV mostraram, ainda, indícios de que o processamento em APAT aumentou o travamento mecânico entre filme e substrato, reduzindo a probabilidade de falha pela propagação de trincas interfaciais.

Os ensaios de desgaste micro-abrasivo executados no substrato sem filme de diamante confirmam a recuperação parcial da região afetada pelo ataque químico como consequência do processamento em APAT. Houve uma sensível redução no coeficiente de desgaste abrasivo em regiões próximas à superfície após o processamento a 1000°C e uma recuperação consistente da região atacada, uma vez que o coeficiente de desgaste abrasivo voltou a ser constante. Tal fato evidencia que essa região foi recuperada de forma homogênea (ainda que a recuperação não tenha sido total), ou seja, a recuperação atinge até mesmo as regiões do substrato mais próximas da interface com o filme.

Os resultados dos ensaios de pino sobre disco revelaram que um ajuste adequado dos parâmetros de deposição e de tratamento prévio da superfície antes da deposição pode fazer com que a técnica de deposição de diamante por CVD seja capaz de gerar filmes aderidos ao substrato de metal duro a ponto de suportar longos períodos de solicitação em serviço sem falhar.

Importantes modificações microestruturais no filme de diamante foram evidenciadas

pelos resultados dos testes instrumentados de dureza e dos ensaios eletroquímicos. Houve significativo aumento da dureza medida nos filmes após o processamento a 7,7 GPa e 1000°C. Além disso, existem indícios de aumento da tenacidade do filme que pode ter sido provocada pelo preenchimento de defeitos pré-existentes a partir da infiltração de cobalto no filme com o processamento em APAT. A hipótese de infiltração do cobalto no filme como consequência da aplicação de altas pressões e altas temperaturas é reforçada pelos resultados dos ensaios eletroquímicos.

8 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Três parâmetros muito importantes devem ser ajustados para que os efeitos do processamento em APAT sejam maximizados:

1. Controle da espessura da região do substrato afetada pelo ataque químico. Essa espessura depende do tempo de exposição à solução ácida utilizada para remover o cobalto. Sendo reduzida a espessura dessa região, a recuperação do substrato próximo à interface será facilitada.
2. Otimização da temperatura e tempo de processamento em APAT.. A faixa de temperatura disponível no sistema utilizado vai até aproximadamente 2000°C. A produção de compactos de diamante policristalinos (PCD's) é realizada em temperaturas da ordem de 1450°C [51]. Os resultados dos processamentos investigados demonstram a eficiência da técnica em temperaturas inferiores a essa e permite que temperaturas mais elevadas (na faixa de 1000°C a 1500°C) sejam testadas sem que a viabilidade econômica do processamento em APAT seja afetada.
3. Verificação da eficiência de pressões de processamento mais baixas. A pressão utilizada no processamento em APAT provavelmente pode ser reduzida. Esse é um aspecto que pode ter uma influência crucial nos custos da técnica e no volume máximo de processamento. Estudos no LAPMA usando uma abordagem similar para promover a brasagem de filmes de diamante CVD auto-sustentados em ferramentas de corte de metal duro, mostraram que mesmo pressões de processamento de 2,5 GPa podem ser efetivas [44].

Além disso, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho, o desenvolvimento dos seguintes estudos tornou-se bastante interessante:

- a) Investigar as modificações microestruturais impostas pelos processamentos em APAT no filme de diamante (análise qualitativa e quantitativa das fases presentes antes e depois dos processamentos);
- b) Investigar filmes de diamante CVD mais finos para obter resultados a respeito do alívio das tensões residuais discutidas na seção 2.6;
- c) Investigar os efeitos das condições de deposição e dos parâmetros de processamento em APAT sobre o alcance de infiltração de cobalto no filme de diamante;
- d) Realizar ensaios de usinagem de diferentes tipos de materiais, variando parâmetros como velocidade de corte e uso ou não de fluido de refrigeração.

ANEXO I – O carbono

Elemento químico pertencente à família 14 da tabela periódica, o carbono tem número atômico 6 (6 prótons e 6 elétrons) e número de nêutrons que varia de 4 a 10. Seu raio atômico é um dos menores, como mostra a tabela abaixo. Os únicos isótopos estáveis são os que apresentam 6 e 7 nêutrons (^{12}C e ^{13}C , respectivamente), sendo o carbono-12 o mais comum. Os outros cinco isótopos são radioativos e têm meia-vida que varia de décimos de segundo a milhares de anos. Sua configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$ (quatro elétrons de valência na camada L) e o primeiro potencial de ionização é 11,26 eV [6].

Tabela 8-1: Raio atômico de alguns elementos químicos. Os elementos não mostrados nesta tabela apresentam raio atômico maior. [6]

Elemento	Raio atômico (nm)
H	0,046
He	0,176
Li	0,152
Be	0,114
B	0,046
C	0,077
N	0,071
O	0,060
F	0,050

A partir de 1961 a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) passou a utilizar a massa do seu isótopo mais abundante (^{12}C) como base para determinar a unidade de massa atômica – 1 u.m.a. equivale a 1/12 da massa do carbono-12. O carbono-14, isótopo radioativo com maior meia-vida (5730 anos), é utilizado para datação de compostos carbonáceos, sendo de grande importância na arqueologia, paleontologia e outras áreas da ciência. O carbono-13, isótopo estável de menor abundância, é utilizado para produzir

evidências a respeito da origem do carbono de um determinado material a partir da razão $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ que ele apresenta [6].

A importância histórica do carbono não se limita ao fato desse elemento possuir isótopos com aplicações tão relevantes e ser a base da química orgânica. Ele possui, também, um grande número de formas alotrópicas com propriedades de interesse tecnológico. Grafite, diamante, DLC, carbono vítreo, fibras de carbono, negro de fumo, nanotubos e fulerenos são variantes polimórficas de propriedades tão variadas quanto são suas aplicações no mundo contemporâneo. O diamante, por estar no foco desse trabalho, recebe um capítulo especial e não será alvo de considerações no presente capítulo. As outras variantes polimórficas serão aqui descritas de forma concisa.

Grafite

Forma cristalina mais estável do carbono nas condições normais de temperatura e pressão, o grafite é constituído de átomos com hibridização sp^2 , na qual cada átomo está ligado a três outros a 120° (Figura 8-1), formando uma rede hexagonal com ligações ainda mais fortes que as do diamante, muitas vezes chamada de plano grafeno. Esses planos são ligados por forças de van der Waals – ligações consideravelmente fracas quando comparadas às ligações dos planos grafenos, o que faz do grafite uma fase extremamente anisotrópica. As camadas são empilhadas em seqüência alternada (ABAB...) de modo que o centro dos anéis de um plano fica sob o vértice dos anéis do plano seguinte, como mostra a figura abaixo.

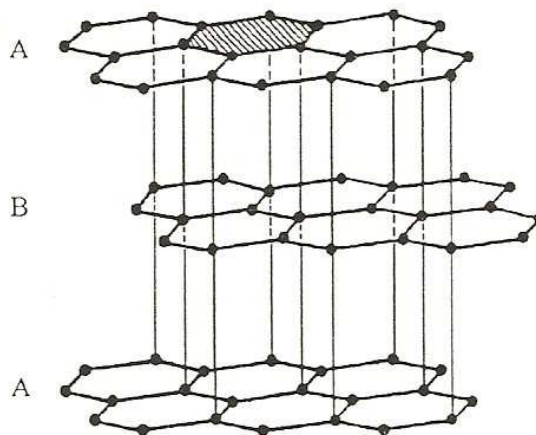


Figura 8-1: Estrutura e empilhamento dos planos de grafite. [16]

Carbono Vítreo

Estrutura de difícil grafitação obtida pela pirólise de materiais orgânicos. Consiste de um emaranhado de tiras de estrutura gráfica (Figura 8-2) com quase a totalidade de suas ligações com hibridização sp^2 . A estrutura apresenta baixa reatividade, pois as tiras se interconectam, reduzindo o número de extremidades livres.

Fulerenos

Em 1985 foi obtida pela primeira vez, através de evaporação de grafite por laser pulsado em atmosfera de hélio, a molécula de C_{60} – uma molécula com estrutura tridimensional semelhante a uma bola de futebol, com 60 átomos de carbono localizados nos vértices de um poliedro constituído de 12 pentágonos e 20 hexágonos regulares. A família dos fulerenos é mostrada na Figura 8-2. A fullerita é uma fase cristalina cúbica de face centrada, onde cada ponto de rede é representado por um fullereno C_{60} .

Cebolas

As estruturas *onion-like* (como cebolas) são formadas por camadas fullerênicas dispostas de forma concêntrica e sobreposta. A estrutura é formada pelo fechamento de planos grafenos curvos, que ocorre como parte do processo de grafitação do diamante. [52]

Nanotubos

Os nanotubos de carbono são estruturas cilíndricas unicamente formadas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , cuja forma corresponde a um plano grafeno enrolado. Essas estruturas descobertas por S. Iijima em 1991 despertaram grande interesse por suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas [53]. Os nanotubos podem ser formados por uma camada ou por camadas múltiplas, como mostra a Figura 8-2.

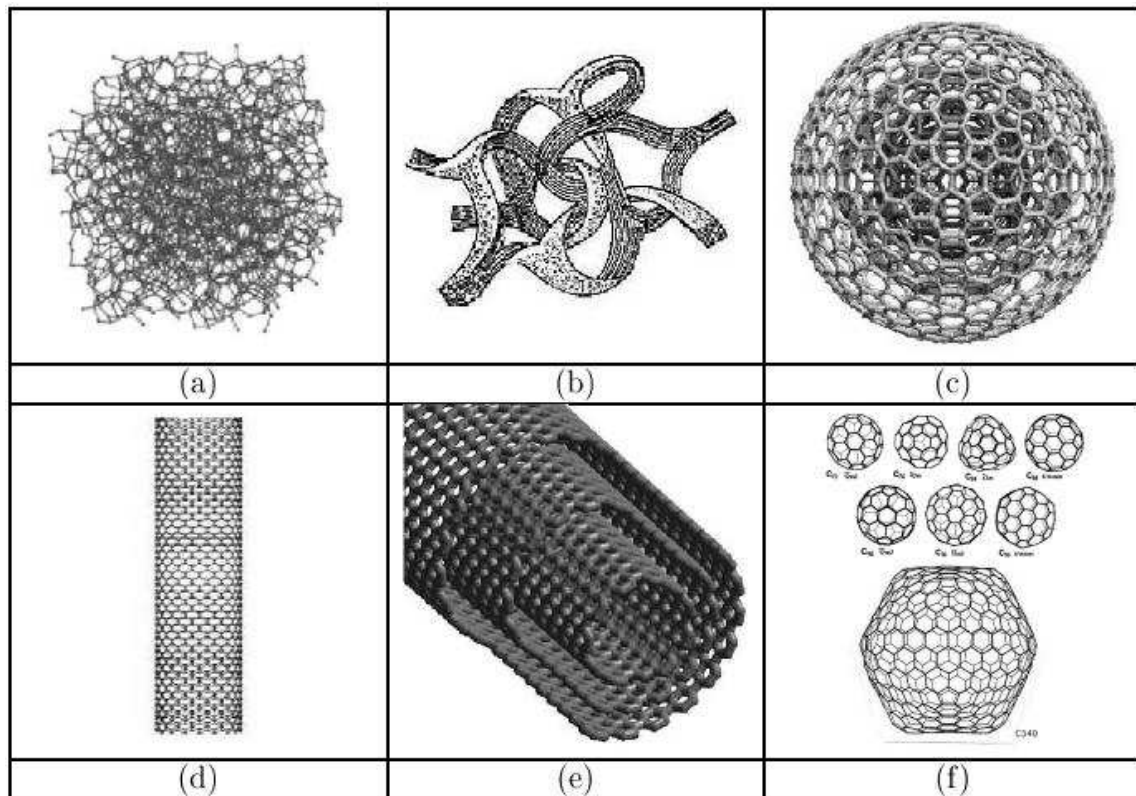


Figura 8-2: Variações polimórficas que não aparecem no diagrama de fases termodinamicamente estáveis do carbono. (a) Carbono amorfo; (b) Carbono vítreo; (c) Cebolas; (d) Nanotubos de camada única; (e) Nanotubos de múltiplas camadas e (f) Fulerenos.

Existem, ainda, outras variações alotrópicas do carbono que não aparecem no diagrama de equilíbrio, tais como o DLC (*Diamond-like Carbon*).

ANEXO II – Cálculos referentes ao ensaio de desgaste micro-abrasivo

Sejam:

d: diâmetro da esfera

L: distância de deslizamento da esfera

L': distância de deslizamento virtual no R'

L'': distância de deslizamento do eixo

n: número de revoluções da esfera

n': número de revoluções do ciclo virtual

n'': número de revoluções do eixo

F_N: força normal sobre a amostra

K: coeficiente de desgaste

b: diâmetro da cratera gerada

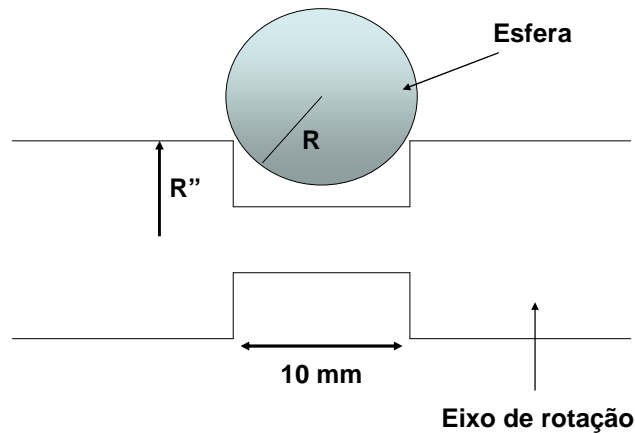


Figura 8-3: Representação esquemática do eixo de rotação que impulsiona o movimento da esfera sobre a amostra.

$$L = n \cdot \pi d$$

$$L' = L''$$

$$n' (2\pi R') = n'' (2\pi R'')$$

$$\text{Com } n = n' \rightarrow n = n'' (2\pi R'') / (2\pi R') = n'' (R'' / R')$$

$$\Rightarrow L = \pi \cdot d \cdot n'' (R'' / R')$$

$$\text{e } d^2 / 4 = R'^2 + 25$$

$$\Rightarrow R' = ((d^2 / 4) - 25)^{1/2}$$

$$\text{então } L = (\pi \cdot R'' \cdot n'' \cdot d) / ((d^2 / 4) - 25)^{1/2}$$

$$\text{com } R'' = 6,35 \text{ mm}$$

$$L = (19,95 \cdot n'' \cdot d) / ((d^2 / 4) - 25)^{1/2}$$

Cálculo do coeficiente abrasivo

Para um dado material, um modelo simples para o desgaste abrasivo, que é equivalente à bem conhecida equação de Archard [54], leva a:

$$L \cdot F_N = V / K \quad (1)$$

onde V é o volume da cratera;

e para $b \ll d$

$$L \cdot F_N \approx (1 / K) (\pi \cdot b^4 / 32d) \quad (2)$$

Um simples rearranjo dos termos da equação (2) leva à equação utilizada para calcular o coeficiente de desgaste:

$$K = \pi \cdot b^4 / 32L \cdot F_N \cdot d \quad (3)$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] BALZARETTI, N. M.; PEREIRA, A. S.; CAMERINI, R. V.; SANTOS, S. I.; JORNADA, J. A. H.; Bonding CVD Diamond to WC-Co by High Pressure – High Temperature Processing; *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 987; 2007.
- [2] BALZARETTI, N. M.; JORNADA, J. A. H.; PEREIRA, A. S.; CAMERINI, R. V.; SANTOS, S. I.; High Pressure - High Temperature Processing of CVD Diamond Films; *Diamond and Related Materials Research*; Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, Inc; 2008.
- [3] FERRARESI, D.; *Fundamentos da Usinagem dos Metais*; Ed. Edgard Blucher; São Paulo; 1979.
- [4] ROBINSON, G. M.; JACKSON, M. J.; WHITFIELD, M. D.; A Review of Machining Theory and Tool Wear With a View to Developing Micro and Nano Machining Processes; *Journal of Material Science*; 42 2002 – 2015; 2007.
- [5] CALLISTER, W. D.; *Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução*; Ed. LTC; Rio de Janeiro; 2000.
- [6] PIERSON, H. O.; *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*; Ed. Noyes Publications; New Jersey; 1993.
- [7] YAGHI, O. M.; O'KEEFFE, M.; OCKWIG, N. W.; CHAE, H. K.; EDDAOUDI, M.; KIM, J.; Reticular Synthesis and the Design of New Materials; *Nature* 423 705 – 714; 2003.
- [8] DAVIES, R. F.; *Diamond Films and Coatings*; Nova Jersey; 1993.
- [9] HALL, H. T.; Ultrahigh Pressure Research; *Science*, 128, 445-449; 1958.
- [10] SUNG, J. C.; SUNG, M.; SUNG, E.; Diamond Growth on an Array of Seeds: The Revolution of Diamond Production; *Thin Solid Films* 498 212 – 219; 2006.
- [11] SUNG, C. M.; TAI, M. F.; Reactivities of Transition Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis Under High Pressure; *Journal of Metals and Hard Materials* 15 237 – 256; 1997.

- [12] LUCCHESI, M. M.; Crescimento de Filmes de Diamante CVD Auto-sustentados em Substratos de ZrO₂ Parcialmente Estabilizada; Dissertação de Mestrado; Porto Alegre; 2002.
- [13] HIRMKE, J.; SCHWARZ, S.; ROTTMAIR, C.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R.F.; Diamond Single Crystal Growth in Hot Filament CVD; *Diamond & Related Materials* 15 536–541; 2006.
- [14] TUVÈ, C.; ANGELONE, M.; BELLINI, V.; BALDUCCI, A.; DONATO, M.G.; FAGGIO, G.; MARINELLI, M.; MESSINA, G.; MILANI, E; MORGADA, M. E.; PILLON, M.; POTENZA, R.; PUCCELLA, G.; RUSSO, G.; SANTANGELO, S.; SCOCCIA, M.; SUTERA, C.; TUCCIARONE, A.; VERONA-RINATI, G.; Single Crystal Diamond Detectors Grown by Chemical Vapor Deposition; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 570 299–302; 2007.
- [15] ANGUS, J. C.; HAYMAN, C. C.; *Low-pressure Metastable Growth of Diamond and “Diamondlike” Phases*; *Science* 241 913 – 921; 1988.
- [16] FRITZEN, C. L.; Estudo da Nucleação do Diamante Obtido por Deposição Química de Vapor. Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Física, UFRGS, Porto Alegre; 1996.
- [17] SPITSYN, B. V.; BOULIOV, L. L.; DERYAGIN, B. V.; Vapor Growth of Diamond on Diamond and Other Surfaces; *Journal of Crystal Growth* 52 219 – 226; 1981.
- [18] MATSUMOTO, S; SATO, Y.; KAMO, M.; Growth of Diamond Particles From Methane-hydrogen Gas; *Journal of Material Science* 17 3106 – 3112, 1982.
- [19] SANTOS, S. I.; Síntese de Diamante e sua Nacionalização; Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, UFRGS, Porto Alegre; 1997.
- [20] JORNADA, J. A. H.; BALZARETTI, N. M.; PEREIRA, A. S.; Peça Diamantada e Processo para sua Produção - Privilégio de Invenção PI 0401449-9; 2004.
- [21] FRITZEN, C. L.; LUCCHESI, M. M.; ZORZI, J. E.; JORNADA, J. A. H.; BALZARETTI, N. M.; PEREIRA, A. S.; Processo de Preparação de Filme de Diamante Auto-sustentado e Filme de Diamante Assim Produzido - Privilégio de Invenção PI 0206618-1; 2002.
- [22] OLSON, J. M.; WINDISCHMANN H.; The Development of High-Performance CVD Coated Cutting Tool Inserts; *Diamond Films and Technology*; 1998.

- [23] PORTER, D. A.; *Phase Transformations in Metals and Alloys*; Ed. Chapman & Hall; Londres; 1991.
- [24] KAWARADA, H.; Hydrogen-terminated Diamond Surfaces and Interfaces; *Surface Science Reports* 26 205-259; 1996.
- [25] BRUNO, L.; PAGNOTTA, L.; POGGIALINI, A.; Elastic Characterization of CVD Diamond by Static and Dynamic Measurements; *Journal of the European Ceramic Society*; 26 2419 – 2425; 2006.
- [26] IKEDA, R.; HAYASHI, M.; YONEZU, A.; OGAWA, T.; TAKEMOTO, M.; Fracture Observation of Polycrystalline Diamond Film Under Indentation Test; *Diamond and Related Materials* 13 2024 – 2030; 2004.
- [27] WINDISCHMANN, H; GRAY, K. J.; Stress Measurement of CVD Diamond Films; *Diamond and Related Materials* 4 837 – 842; 1995.
- [28] BENABDESSELAM, M.; IACCONI, P.; BRIAND, D.; LAPRAZ, D.; GHEERAERT, E.; DENEUVILLE, A.; Characterisation by Thermoluminescence of Boron Doped Polycrystalline Diamond Films; *Diamond and Related Materials* 9 56 – 60; 2000.
- [29] NESLADEK, M.; MARES, J. J.; TROMSON, D.; MER, C.; BERGONZO, P.; HUBIK, P.; KRISTOFIK, J.; Superconductivity and Low Temperature Electrical Transport in B-doped CVD Nanocrystalline Diamond; *Science and Technology of Advanced Materials* 7 S41–S44; 2006.
- [30] DESCAMPS, C.; TROMSON, D.; GUERRERO, M. J.; MER, C.; RZEPKA, E.; NESLADEK, M.; BERGONZO, P.; Nitrogen-doped Diamond: Thermoluminescence and Dosimetric Applications; *Diamond and Related Materials* 15 833 – 837; 2006.
- [31] MA, K. L.; ZHANG, W. J.; ZOU, Y. S.; CHONG, Y. M.; LEUNG, K. M.; BELLO, I.; LEE, S. T.; Electrical Properties of Nitrogen Incorporated Nanocrystalline Diamond Films; *Diamond and Related Materials* 15 626 – 630; 2006.
- [32] TAKEUCHI, S.; KOJIMA, M.; TAKANO, S.; KANDA, K.; MURAKAWA, M.; Adhesion Strength of Multi-layered Diamond Films on WC–Co Alloy Substrate; *Thin Solid Films* 469–470 190–193; 2004.
- [33] TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J.; SANTOS, L. V.; DINIZ, A. V.; MORO, J. R.; LEITE, L. F.; Very Adherent CVD Diamond Film on Modified Molybdenum Surface; *Diamond and Related Materials* 11 532 – 535; 2002.
- [34] TANG, W.; WANG, S.; LU, F.; Preparation and Performance of Diamond Coatings on

- Cemented Carbide Inserts with Cobalt Boride Interlayers; *Diamond and Related Materials* 9 1744–1748; 2000.
- [35] CORAT, E. J.; AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; Wettability and Corrosion Tests of Diamond Films Grown on Ti6Al4V Alloy; *Surface and Coatings Technology* 194 271–275; 2005.
- [36] BUIJNSTERS, J. G.; SUBBA, R.; SHANKAR, P.; VAN ENCKEVORT, W. J. P.; SCHERMER, J. J.; GEBERT, A.; TER MEULEN, J. J.; Pitting Corrosion Behaviour of Diamond Coated Tool Steel; *Surface and Coatings Technology* 191 119–126; 2005.
- [37] RAMESHAM, R.; Voltammetric Studies at the Polycrystalline Diamond Grown Over a Graphite Electrode Material; *Thin Solid Films* 339 82–87; 1998.
- [38] RAMESHAM, R.; Effect of Annealing and Hydrogen Plasma Treatment on the Voltammetric and Impedance Behavior of the Diamond Electrode; *Thin Solid Films* 315 222–228; 1998.
- [39] RAMESHAM, R.; Determination of Flatband Potential for Boron Doped Diamond Electrode in 0.5 M NaCl by AC Impedance Spectroscopy; *Thin Solid Films* 322 158–166; 1998.
- [40] LATTO, M. N.; RILEY, D. J.; MAY, P. W.; Impedance Studies of Boron-doped CVD Diamond Electrodes; *Diamond and Related Materials* 9 1181–1183; 2000.
- [41] GIRIJA, K.G.; BETTY, C.A.; Modeling of Current Transport in Hot Filament CVD Diamond Films; *Diamond and Related Materials* 13 1812–1815; 2004.
- [42] UEDA, K.; KASU, M.; TALLAIRE, A.; MAKIMOTO; High-pressure and High-Temperature Annealing Effects on CVD Homoepitaxial Diamond Films; *Diamond and Related Materials* 15 1789 – 1791; 2006.
- [43] BUNDY, F. P.; The P, T Phase and Reaction Diagram for Elemental Carbon, 1979. *Journal of Geophysical Research B*, Washington, v. 85, n. 12, p. 6930-6936; 1980.
- [44] SANTOS, S. I.; Adesão de Filme Auto-sustentado de Diamante CVD em Metal-duro; Teste de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMat, UFRGS, Porto Alegre; 2004.
- [45] TONKOV, O. Y.; *High Pressure Phase Transformations*; Ed. Gordon and Breach Science Publishers, Filadélfia; 1992.
- [46] ALI, N.; CABRAL, G.; TITUS, E.; OGWU, A. A.; GRACIO, J.; Characterization of Diamond Adhesion on Micro-grain WC-Co Substrates Using Brinell Indentations and

- Micro-Raman Spectroscopy; *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 6661–6674; 2004.
- [47] ISO 14577; Metallic Materials – Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters; Part 1: Test method; 2002.
- [48] WOLYNEC, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Ed. USP; São Paulo, 2003.
- [49] NEAT, R. J.; *Leicester Polytechnic*; Ed. Leicester 220; 1988.
- [50] SKOOG, D. A.; HOOLER, J. F.; NIEMAN, T. A.; *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing; 1992.
- [51] SHIN, T. J.; OH, J. O.; OH K. H.; LEE, D. N.; The Mechanism of Abnormal Grain Growth in Polycrystalline Diamond During High Pressure-High Temperature Sintering; *Diamond and Related Materials*, 13 488 – 494; 2003.
- [52] QIAO, Z.; LI, J.; ZHAO, N.; SHI C.; NASH, P.; Graphitization and Microstructure Transformation of Nanodiamond to Onion-like Carbon; *Scripta Materialia*, 54 225 – 229; 2005.
- [53] BONADIMAN, R.; LIMA, M. D.; DE ANDRADE, M. J.; BERGMANN, C. P.; Production of Single and Multi-walled Carbon Nanotubes Using natural Gas as a Precursor Compound; *Journal of Material Science* 41 7288 – 7295; 2006.
- [54] GEE, M. G.; GANT, A.; HUTCHINGS, I.; BETHKE, R.; SCHIFFMAN, K.; VAN ACKER, K.; POULAT, S.; GACHON, Y.; VON STEBUT, J.; Progress Towards Standardisation of Ball Cratering; *Wear* 255 1–13; 2003.