



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15262-TDI/1345

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INTERFACE DE
BORETO PARA A DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD
SOBRE CARBONETO DE TUNGSTÊNIO**

Elilton Rodrigues Edwards

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo
José Corat, aprovada em 15 de abril de 2008

Registro do documento original:

<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.31.20.03>

INPE
São José dos Campos
2008

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

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

Membros:

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

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

Dr^a Inez Staciari Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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

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

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15262-TDI/1345

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE INTERFACE DE
BORETO PARA A DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD
SOBRE CARBONETO DE TUNGSTÊNIO**

Elilton Rodrigues Edwards

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Evaldo
José Corat, aprovada em 15 de abril de 2008

Registro do documento original:

<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.31.20.03>

INPE
São José dos Campos
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E92e Edwards, Elilton Rodrigues.

Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante CVD sobre carboneto de tungstênio/ Elilton Rodrigues Edwards. – São José dos Campos: INPE, 2008.

189p. ; (INPE-15262-TDI/1345)

1. Interface. 2. Diamante-CVD. 3. Boretação. 4. Termofusão. 5. Carboneto de tungstênio. I. Título.


CDU (620.1)

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

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

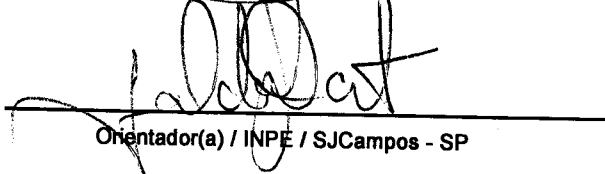
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Doutor(a) em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi



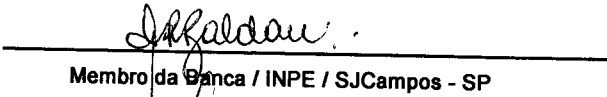
Presidente / INPE / SJCampos - SP

Dr. Evaldo José Corat



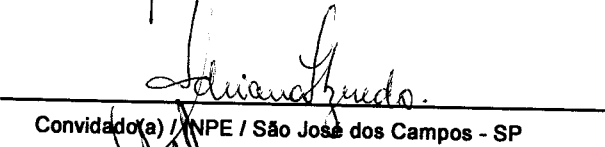
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Baldan



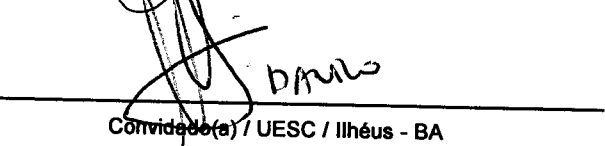
Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Adriana Faria de Azevedo



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

Dr. Danilo Maciel Barquete



Convidado(a) / UESC / Ilhéus - BA

Aluno (a): Eililton Rodrigues Edwards

São José dos Campos, 15 de Abril de 2008

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS por ter disponibilizado a infraestrutura necessária para a execução desta Tese de Doutorado. À CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado e a FAPESP pelo suporte técnico.

À Maria do Carmo de Andrade Nono e Chen Ying An da Pós- Graduação, pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Evaldo José Corat, pela orientação, apoio e confiança na realização deste trabalho.

Ao Dr. Vladimir de Jesus Trava-Airoid, chefe do grupo DIMARE, pelo apoio na realização desse trabalho.

À Dra Neidênei Gomes Ferreira e Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela amizade durante esse tempo de doutoramento.

Ao amigo Dr.Fernando Cruz Barbieri pela ajuda no início desse trabalho de doutoramento.

À Maria Lúcia Brizon pelas imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS - INPE.

Ao Eng. Sérgio Accattini da empresa Saint.Gobain de Vinhedos-SP pelo fornecimento dos pós para as boretações.

À empresa Durit-Bahia, pelo fornecimento de amostras.

À empresa Villares-Pindamonhagaba pelo fornecimento de amostras.

Aos colegas de sala, Adriana, Erica Cristina, Divani, Claudia, Sandra, Willian e Léo.

Aos colegas do Dimare pela agradável convivência durante todo esse tempo.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método de preparação de uma interface para crescimento de diamante-CVD aderente em substrato de carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto (WC-Co). Esse método consiste na termodifusão reativa de boro na superfície do WC-Co. Este processo de boretção usa uma mistura de pós contendo B_4C , KBF_4 , C e SiC, é feita em um cadinho de aço inoxidável, a uma temperatura de $1000^\circ C$, por 5h. A camada boretada formada por este processo tem espessura em torno de 5 a $7 \mu m$, e seu componente principal é a fase ternária CoW_2B_2 . Esta fase é estável nas condições de crescimento de diamante e mostra-se eficiente em bloquear a migração de cobalto para a superfície. Sem a presença de cobalto livre na superfície pode-se obter filmes de diamante CVD com elevada aderência. Após a boretção foi feito o crescimento de diamante usando um reator de filamento quente com uma mistura de gases contendo 2% de CH_4 em H_2 a uma pressão de 50 Torr., e filamentos de tungstênio na temperatura de $2200^\circ C$ com a temperatura do substrato na faixa de $850-900^\circ C$. Os substratos de WC-Co, as camadas boretadas e os filmes de diamante obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X. A qualidade dos filmes de diamante obtidos foi caracterizada por espectroscopia Raman e sua aderência foi estimada por indentação com ponta Rockwell C, com carga variável.

STUDY OF THE FORMATION OF INTERFACE OF BORETO FOR DEPOSITION OF DIAMOND CVD ON CARBIDE OF TUNGSTEN.

ABSTRACT

This work developed a preparation method of an interface for adherent CVD diamond deposition on tungsten carbide sintered with cobalt (WC-Co). This method consists on reactive boron thermodiffusion on WC-Co surface. This boronizing process uses a powder mixture of B_4C , KBF_4 , C e SiC, it is performed in a stainless steel crucible, at $1000^\circ C$ for 5h. The boride layer formed have thickness around 5-7 μm and its main component is the ternary phase CoW_2B_2 . This phase is stable at the CVD diamond growth conditions and it efficiently blocks cobalt migration to surface. Without free cobalt on surface it is possible to obtain CVD diamond films with high adherence. The diamond growth was performed using a hot filament reactor with a gas mixture containing 2% of CH_4 in H_2 in a pressure of 50 Torr, a tungsten filament with temperature of $2200^\circ C$ and substrate temperature of $850-900^\circ C$. The WC-Co substrates, the boride layer and the CVD diamond films were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction. The CVD diamond quality was characterized by Raman spectroscopy and its adherence were estimated by indentation with a Rockwell C tip at variable load.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Diamante.	21
2.1.1	Processo de deposição de diamante CVD.	22
2.1.2	Mecanismo de crescimento de diamante CVD.	24
2.1.3	Interação do substrato com a fase gasosa de crescimento de diamante.	26
2.1.4	Interação na interface substrato/diamante.	26
2.2	Deposição de diamante sobre o WC-Co.	27
2.3	Substrato de WC-Co.	30
2.3.1	Natureza dos carbonetos refratários	30
2.3.2	Natureza do ligante: Cobalto	31
2.3.3	Relações de fase no W-C-Co.	32
2.3.4	Histórico	32
2.3.5	Sistema binário W-C	33
2.3.6	Sistema binário Co-C.	35
2.3.7	Sistema binário Co-W.	36
2.3.8	Sistema Ternário de W-C-Co.	37
2.3.9	Diagrama de fases do sistema Co-W-B.	37
2.4	Processo de boretação.	38
2.4.1	Características gerais do boro.	38
2.4.2	Química da interface no processo de boretação do WC-Co.	40
2.4.3	Difusão de boretos em camadas metálicas.	41
2.4.4	Controle da profundidade do boreto.	42
3	METODOLOGIA	45
3.1	Materiais	45
3.2	Preparação das amostras para a termodifusão.	46
3.3	Pós para o processo de boretação do substrato.	49
3.4	Limpeza das amostras após boretação.	50

3.5	Corrosão química no substrato antes da boretção.	51
3.6	Semeadura do substrato para deposição de diamante.	51
3.7	Reatores de filamento quente para deposição de diamante.	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.	55
4.1	Preparação da interface do substrato de carboneto de tungstênio.	56
4.2	Corrosão no substrato de carboneto de tungstênio.	66
4.3	Corrosão no substrato de carboneto de tungstênio com TiC.	79
4.4	Deposição de diamante-CVD no WC-Co.	80
4.5	Deposição de diamante CVD sobre amostras apenas boretadas.	82
4.6	Deposição de diamante CVD sobre amostras corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ e boretadas.	84
4.7	Deposição de diamante CVD sobre amostras que foram boretadas e em seguida corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$	85
4.8	Deposição de diamante CVD sobre amostras corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ e boretadas.	87
4.9	Testes de aderência do filme de diamante nos substratos.	88
5	CONCLUSÕES	97
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>	
2.1	Esquema geral do processo de deposição de filme de diamante a partir de uma fase gasosa pelo método CVD.	23
2.2	Possível mecanismo de crescimento de diamante CVD numa face {110}	24
2.3	Ilustração de modificação na superfície do carboneto de tungstênio para deposição de diamante com: (A)Corrosão superficial; (B)Formação de intercamaada e (C) Boretção.	30
2.4	Diagrama de fases do sistema binário do Co-WC.	34
2.5	Diagrama de fases do sistema binário W-C.	35
2.6	Diagrama de fases do sistema binário Co-C.	36
2.7	Diagrama de fases do sistema binário Co-W.	37
2.8	Diagrama de fase ternário do W-C-Co na temperatura de $1000^{\circ}C$	38
2.9	Diagrama de fase ternário do Co-W-B na temperatura de $1000^{\circ}C$	39
2.10	Micrografia de uma amostra do aço AISI D2 boretada	42
2.11	Taxa de crescimento versus temperatura do aço boretado.	44
3.1	Broca de WC-Co, grau ISO K10, com 10 mm de diâmetro cortada em fatias com 2 mm de espessura usando equipamento de corte com disco de diamante, modelo 650 da fabricante SBT (South By Technolog. Inc).	46
3.2	(A) Micrografia da superfície polida de uma amostra da broca de WC-Co com grãos de WC pequenos; (B) Micrografia da superfície polida de uma amostra do inserto de WC-Co com aditivo de TiC com grãos de WC grandes e alta concentração de TiC.	47
3.3	(A)Espectro de difração de raios-X da amostra da broca de WC-Co com grãos de WC pequenos; (B) Espectro de difração de raios-X da amostra do inserto de WC-Co com aditivo de TiC com grãos de WC grandes e alta concentração de TiC.	48
3.4	Amostra de carboneto de tungstênio com diâmetro de 10 mm e espessura de 2 mm após polimento e limpeza, antes da boretção.	49
3.5	Cadinho de aço inoxidável 304 com altura de 60 mm (ou 50 mm), diâmetro interno de 28 mm e espessura de parede de 3 mm.	50
3.6	Reator de filamento quente para deposição de diamante com um único filamento de tungstênio com diâmetro de $250\mu m$ enrolado em forma de espiral com 4 a 6 voltas	53
3.7	Reator de filamento quente para deposição de diamante em que foram usados 6 filamentos de tungstênio esticados com $85\mu m$ de diâmetro.	54

4.1	Carboneto de tungstênio com cobalto após termodifusão com 3 % B_4C , 5% KBF_4 , 5% C , 87% SiC na temperatura de 1000^0 e no tempo de 5h. A camada superficial refere-se ao cobalto que migrou para a superfície do substrato.	56
4.2	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com 3% B_4C + 0% KBF_4 + 5% C + 92% SiC	58
4.3	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com 1% B_4C + 2% KBF_4 + 5% C + 92% SiC	59
4.4	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com 1% B_4C + 3% KBF_4 + 5% C + 91% SiC	60
4.5	Aumento da fase CoW_2B_2 com o aumento da concentração do agente ativador.	61
4.6	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada (e carbonetada) na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 1% B_4C + 3% KBF_4 + 10% C + 86% SiC	62
4.7	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 70% B_4C + 15,5% KBF_4 + 1,5% La_2O_2 + 13% Na_2CO_3	63
4.8	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC	64
4.9	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 3% B_4C + 1% KBF_4 + 5% C + 91% SiC e (B) Difratograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de 750^0C	67
4.10	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 3% B_4C + 3% KBF_4 + 5% C + 89% SiC e (B) Difratograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de 750^0C	68
4.11	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co-TiC: (A) boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 1% B_4C + 2% KBF_4 + 5% C + 92% SiC e (B) A mesma amostra após a deposição de diamante na temperatura de 750^0C	69
4.12	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de 1000^0C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo 1% B_4C + 1% KBF_4 + 5% C + 93% SiC e (B) Difratograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de 750^0C	70

4.13	Difratograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 20\%C + 76\% SiC$ e (B) Difratograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de $750^{\circ}C$	71
4.14	Superfície do substrato de WC-Co corroída com corrosão ácida de $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e limpeza no ultra-som antes da boretção.	73
4.15	Secção transversal da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e posterior boretção com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h. (A)região com WC, (B)região fragilizada, (C) região boretada.	73
4.16	Secção transversal da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 min. e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ (2:3:8) por 3 min. e posterior boretção com uma mistura de pós com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5h.	75
4.17	Difratograma de raios-X da amostra que foi atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ por 5 min. e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ por 3 min. e posterior boretada com uma mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5h.	75
4.18	Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$) por 1 minuto e boretada com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h.	76
4.19	Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$) por 2 minuto e boretada com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h.	76
4.20	Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$) por 3 minuto e boretada com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h.	77
4.21	Varição da profundidade da camada corroída com a profundidade da camada boretada versus o tempo de corrosão.	78
4.22	Secção transversal da amostra boretção com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h e posteriormente atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minutos.	79
4.23	Superfície do substrato de WC-Co após: (A) Boretção com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ e limpa no ultra-som; (B)Superfície do substrato de WC-Co após corrosão ácida com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minuto.	80

4.24	Superfície do substrato de WC-Co com TiC após: (A) Boretção com 15%B ₄ C + 10%KBF ₄ + 5%C + 70% na temperatura de 1000 ⁰ C no tempo de 5 horas e limpa no ultra-som; (B) corrosão ácida usando H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (2:8) por 1 minuto. (região clara, refere-se ao WC; região escura, refere-se ao TiC.)	81
4.25	Superfície do WC-Co após crescimento de diamante. Parte do filme de diamante delaminou durante o resfriamento. A barra de 70μm corresponde ao aumento de 500x; 16μm = 2000x; 7μm = 5000x; 4μm = 10.000x.	83
4.26	Interface da amostra após corrosão ácida com H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (2:8) por 5 minutos, boretção com 15%B ₄ C + 10%KBF ₄ + 5%C + 70%SiC e crescimento de diamante.	84
4.27	Interface da amostra de WC-Co que foi boretada com 15%B ₄ C + 10%KBF ₄ + 5%C + 70%SiC na temperatura de 1000 ⁰ C por 5h ; atacada com H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (2:8) por 1 minuto e em seguida crescimento de diamante por 5h.	86
4.28	Interface da amostra de WC-Co com TiC que foi boretada com com 15%B ₄ C + 10%KBF ₄ + 5%C + 70%SiC na temperatura de 1000 ⁰ C por 5h ; corroída com H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (2:8) por 1 minuto e em seguida crescimento de diamante por 5h.	86
4.29	Grafico do espectro Raman da amostra de WC-Co após o crescimento diamante por 5h.	87
4.30	Grafico do espectro Raman da amostra de WC-Co com aditivo de TiC após o crescimento diamante por 5h.	88
4.31	Interface da amostra após corrosão ácida com H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ (2:8) por 5 minutos e corrosão alcalina com KOH + K ₃ [Fe(CN) ₆] + H ₂ O (2:3:20) por 3 minutos; boretção com 15%B ₄ C + 10%KBF ₄ + 5%C + 70%SiC e crescimento de diamante.	89
4.32	Indentação com carga de 20Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	91
4.33	Indentação com carga de 60Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	92
4.34	Indentação com carga de 80Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	93
4.35	Indentação com carga de 40Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	94
4.36	Indentação com carga de 60Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	94
4.37	Indentação com carga de 80Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.	95

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Propriedades do metal duro selecionado	31
4.1 Boretação do WC-Co com TiC com a concentração de B_4C fixa em 3	57
4.2 Boretação do WC-Co com TiC com a concentração de B_4C fixa em 1	59
4.3 Boretação do WC-Co com a concentração de B_4C e KBF_4 fixas.	61
4.4 Condições de crescimento de diamante	85

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho consiste no desafio de se encontrar uma interface adequada a aderência de diamante em carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, conhecido como metal duro. Esse material é largamente usado na fabricação de ferramentas de corte para aplicações industriais, o que justifica o grande interesse tecnológico no estudo e pesquisas de filmes de diamante aderente nesse material.

Atualmente a tecnologia de Deposição Química a partir da fase Vapor de filmes finos de diamante CVD (do inglês Chemical Vapor Deposition) é bem estabelecida; no entanto o desenvolvimento de uma interface, para deposição de diamante, nos carbonetos de tungstênio sinterizados com cobalto apesar de já ter algumas alternativas comerciais, necessita ainda de estudos para obter resultados mais satisfatórios e repetitivos.

Nos últimos anos, os principais estudos sobre o desenvolvimento das técnicas de deposição de diamante levaram a um amplo entendimento dos parâmetros de deposição com excelente controle dos filmes. Esses filmes podem ser depositados sobre diversos materiais como janelas ópticas, eletrodos para eletroquímica e ferramentas. No caso de revestimentos em ferramentas de carbonetos de tungstênio, há de se encontrar uma interface mais adequada a essa deposição, tema desse trabalho.

A deposição de diamante é relativamente restrita a metais que formam carbonetos estáveis e com baixa difusibilidade de carbono no seu interior. Mesmo nos metais que possuem essa característica, uma importante limitação para a obtenção de filmes aderentes é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica, comparado com o diamante, que podem gerar elevadas tensões residuais entre o filme e o substrato. Para contornar esse problema têm sido empregados métodos de modificação de superfície, para a formação de camadas, que tenham propriedades intermediárias entre o filme e o substrato.

No caso dos carbonetos sinterizados, essas camadas intermediárias objetivam evitar a presença de átomos de cobalto na superfície. O cobalto - elemento ligante dos carbonetos de tungstênio sinterizados - possui efeito negativo para o processo de crescimento de diamante CVD, tanto dissolvendo átomos de carbono da fase gasosa, em função do sub-nível atômico 3d incompleto, quanto catalisando a formação de ligações sp^2 típicas da grafite, em detrimento da ligação sp^3 típica do diamante.

Além disso, durante o processo de resfriamento, são geradas tensões na interface entre o substrato de carboneto cementado e o filme de diamante devido à diferença de coeficiente de dilatação térmica entre os dois materiais. Entre o WC-Co e o diamante a diferença dos coeficientes de expansão térmica é apenas moderada, mas sua redução é sempre bem

vinda para um melhor desempenho do processo.

São várias as dificuldades a serem superadas para deposição de filmes diamante aderente e de boa qualidade nesses substratos. A literatura mostra diversas alternativas para o controle da migração do cobalto para a superfície do substrato durante o processo de crescimento de diamante; o que será apresentado na revisão bibliográfica. Dentre elas podemos citar, por exemplo, a corrosão para retirada do excesso de cobalto superficial e deposição de outros materiais na superfície do substrato para funcionar como barreira, no entanto essas técnicas apresentaram resultados limitados.

Recentes trabalhos de pesquisas mostraram que a técnica de boretação apresentou bons resultados na formação de camadas de boretos, para impedir a migração de cobalto para superfície, o que também será apresentado na revisão bibliográfica. Nesse processo foram usados pós de SiC, KBF_4 , B_4C e grafite com concentrações de massas pré-estabelecidas. Entretanto, não há na literatura um entendimento a cerca de como esses processos ocorrem, assim como também não há informações das concentrações usadas de cada um desses componentes no processo termodifusional.

Impedindo a migração do cobalto para a superfície pode-se reduzir ou eliminar a dissolução de átomos de carbono, da fase gasosa, com o cobalto do substrato. Dessa forma pode-se fornecer um sítio químico ativo entre o boro e o carbono proveniente do meio reativo, assim como também formar ligações químicas entre o tungstênio do carboneto cementado e o carbono ativo, dando maior aderência ao filme de diamante.

Dessa forma, o presente projeto de doutoramento foi proposto dentro da linha de pesquisa em deposição de diamante CVD de filmes finos e auto-sustentado no grupo de pesquisa de Diamante e Materiais Relacionado - DIMARE do Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LAS do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, a fim de se estabelecer um entendimento a cerca da formação dessa interface. Os carbonetos cementados não são materiais susceptíveis ao crescimento de diamante e se inserem dentro da linha de pesquisa do grupo DIMARE para o estabelecimento de interfaces adequadas ao crescimento de diamante.

O estudo experimental foi feito através da modificação química da superfície do substrato, obtido de uma broca de carboneto de tungstênio com cobalto, por um processo de difusão superficial de boro, para servir como interface para deposição de diamante.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diamante.

A palavra diamante do grego "adamas" significa "impossível dominar". Ele é encontrado principalmente no sul da África e em algumas regiões do Canadá, Rússia, Austrália e no Brasil. O diamante é usado em várias aplicações devido as suas excelentes propriedades; no entanto suas aplicações são restritas devido ao elevado custo. Dessa forma, a fim de tentar obter diamante sintético, foram iniciadas pesquisas industriais para se obter diamante em laboratório. Em 1953 foi produzido o primeiro diamante sintético pela AESA - uma grande fábrica de componentes elétricos de Estocolmo na Suécia e em 1954 foi possível sintetizar o diamante a partir da grafite submetendo-o a pressões acima de 60.000 atmosferas e a temperatura acima de 2000K. Nesse mesmo ano, foi feito o primeiro relato da obtenção de diamante a partir da fase vapor (CVD) com pressões inferiores a uma atmosfera e a temperatura inferior a 1200K (ANGUS; HAYMAN, 1988).

A utilização do diamante em aplicações industriais se deve às suas excelentes propriedades físicas peculiares que o tornam o material com as propriedades mais extremas de todos os materiais, tais como: maior dureza (90 GPa), baixo coeficiente de expansão térmica ($0,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), menor compressibilidade ($8,3 \times 10^{-13} \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$), maior condutividade térmica a temperatura ambiente ($2 \times 10^3 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$), dentre outras propriedades. Essas propriedades tornam o diamante insuperável em aplicações industriais de ferramentas de usinagem e abrasão de materiais não ferrosos. O uso industrial deste tipo de ferramenta tornou-se uma realidade com o surgimento da produção artificial de diamante pelo processo de alta pressão e alta temperatura ("High Pressure-High Temperature- HPHT). No entanto, o uso prático do diamante na engenharia e na pesquisa tornou-se dispendioso e escasso. Na indústria de abrasivos o diamante obtido pela técnica HPHT tem grande aplicação, devido a ser produzido apenas na forma de pós.

Com o recente desenvolvimento da técnica de deposição de filmes de diamante CVD em uma variedade de substratos, tornou-se possível a exploração destas propriedades em diversas aplicações industriais, tornando o diamante um material promissor nas aplicações de engenharia. Apesar do grande desenvolvimento alcançado e das vantagens das aplicações do diamante, sua utilização ainda encontra grandes obstáculos para disseminação e popularização devido ao alto custo de produção do diamante sintético. Os esforços dos pesquisadores em reduzir esses custos tem tornado um dos grandes desafios nos últimos anos. Apesar do interesse científico e econômico em se promover o crescimento do diamante em grandes áreas, não se encontram na literatura científica muitas referências sobre esse assunto. Na verdade, a tecnologia no desenvolvimento de diamante em grandes áreas é

cercada por sigilos e segredos industriais.

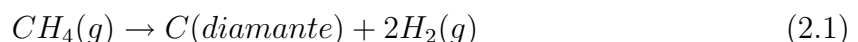
O desenvolvimento de uma tecnologia de crescimento de diamante em grandes áreas é um dos limites a ser superado na engenharia dos materiais. Seu desenvolvimento acabaria por reduzir custos, uma vez que promovendo o crescimento em grandes áreas, o diamante poderia ser fracionado permitindo sua utilização a um custo menor nas aplicações industriais, como em ferramentas de corte e abrasivos de materiais, além de possibilitar novas aplicações para a sociedade.

2.1.1 Processo de deposição de diamante CVD.

O crescimento de diamante, pelo processo de deposição química a partir da fase vapor (CVD) e a baixas pressões, teve grande interesse ao longo dos anos (SPEAR; DISMUKES, 1994). Esse processo utiliza condições de temperaturas e pressão sob as quais a grafite é a forma mais estável, no entanto fatores cinéticos permitem que o diamante cristalino seja produzido por reação típica de crescimento de diamante.

Juntamente com o metano, uma grande variedade de substâncias contendo carbono, incluindo outros hidrocarbonetos saturados e insaturados como álcoois, haletos e monóxido de carbono, tem sido usados como gás precursor. Um típico processo consiste em reagir gases a baixas pressões os quais são ativados por plasma ou filamento quente (SPEAR; DISMUKES, 1994).

O hidrogênio desempenha papel importante no crescimento de diamante suprimindo a nucleação e o crescimento de estrutura grafítica insaturada. O hidrogênio molecular diminui drasticamente a nucleação espontânea e a deposição de grafite durante o crescimento do diamante, mas não é suficiente para suprimir completamente o crescimento da grafite. O carbono como grafite, eventualmente nucleada na superfície, pode impedir o crescimento do diamante e a remoção desses depósitos é feita pelo hidrogênio atômico, permitindo assim a sequência do crescimento de diamante. A reação global de produção de diamante é (BARQUETE, 2002; SPEAR; DISMUKES, 1994).



cujas etapas intermediárias são descritas a seguir. Inicialmente, é necessário produzir hidrocarboneto ativado ou radicais livres (CH_3 , CH_2 , CH) a partir da dissociação de hidrocarbonetos em temperaturas relativamente baixas. O limite superior para a temperatura do substrato é da ordem de $1200^{\circ}C$, temperatura onde corre a grafitação dos núcleos de diamante. Como a taxa de dissociação térmica do metano, a temperaturas

inferiores a 1200°C , é muito baixa, torna-se necessário um processo de ativação adicional, que é obtida pela reação do hidrogênio atômico com o metano (BARQUETE, 2002).

De forma genérica, a implementação do processo de crescimento de diamante CVD é ilustrado esquematicamente na Figura 2.1, que considera a utilização de um sistema metano-hidrogênio, onde uma mistura dos gases reagentes é introduzida em um reator, sendo submetida a um processo de ativação para reagir na fase gasosa e produzir as formas de carbono precursoras, que são transportadas até a superfície de crescimento, com o qual reagem para formar o diamante.

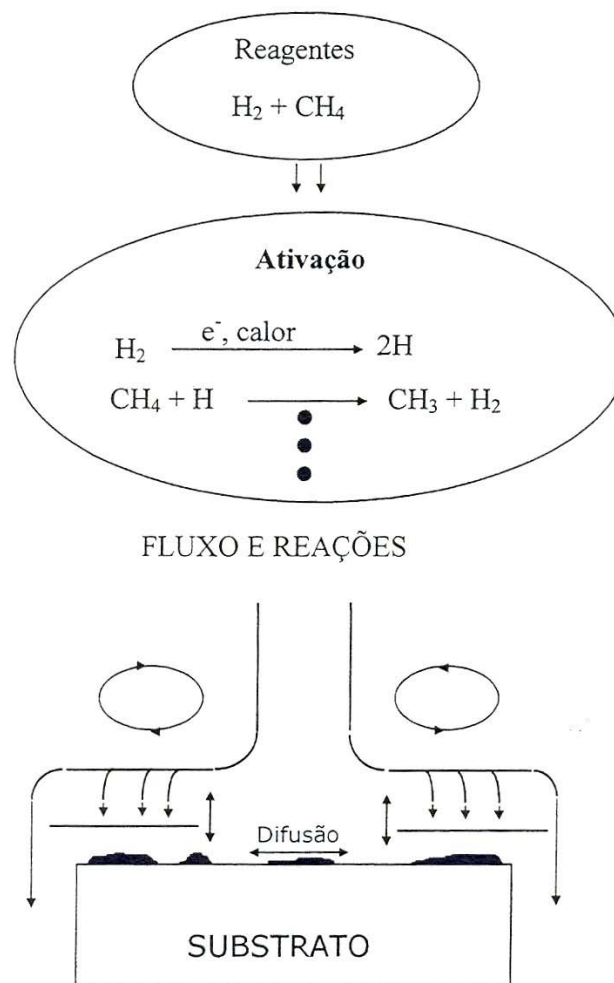


Figura 2.1 - Esquema geral do processo de deposição de filme de diamante a partir de uma fase gasosa pelo método CVD.

Fonte: Adaptada de Ashfold et al. (1994).

A deposição de diamante a partir da fase gasosa envolve a conversão da fase contendo o espécime carbono em diamante e o entendimento dessas reações é a chave do processo

CVD. Essas reações têm sido usadas para se entender o espécime químico presente na fase gasosa e para medir a temperatura da fase gasosa em inúmeros reatores CVD ([SPEAR; DISMUKES, 1994](#)). O item a seguir apresentará um esquema de um possível mecanismo de crescimento de diamante.

2.1.2 Mecanismo de crescimento de diamante CVD.

A [Figura 2.2](#) mostra um possível mecanismo de crescimento de diamante em que os átomos de hidrogênio estão diretamente relacionados com a formação de radicais contendo carbono. Esse fato é importante porque as moléculas estáveis de hidrocarbonetos não reagem com o diamante para produzir o seu crescimento. Além disso, os átomos de hidrogênio preenchem as ligações pendentes dos carbonos da superfície de crescimento, evitando que ocorra a reconstrução de uma superfície tipo grafite ([BARQUETE, 2002](#)).

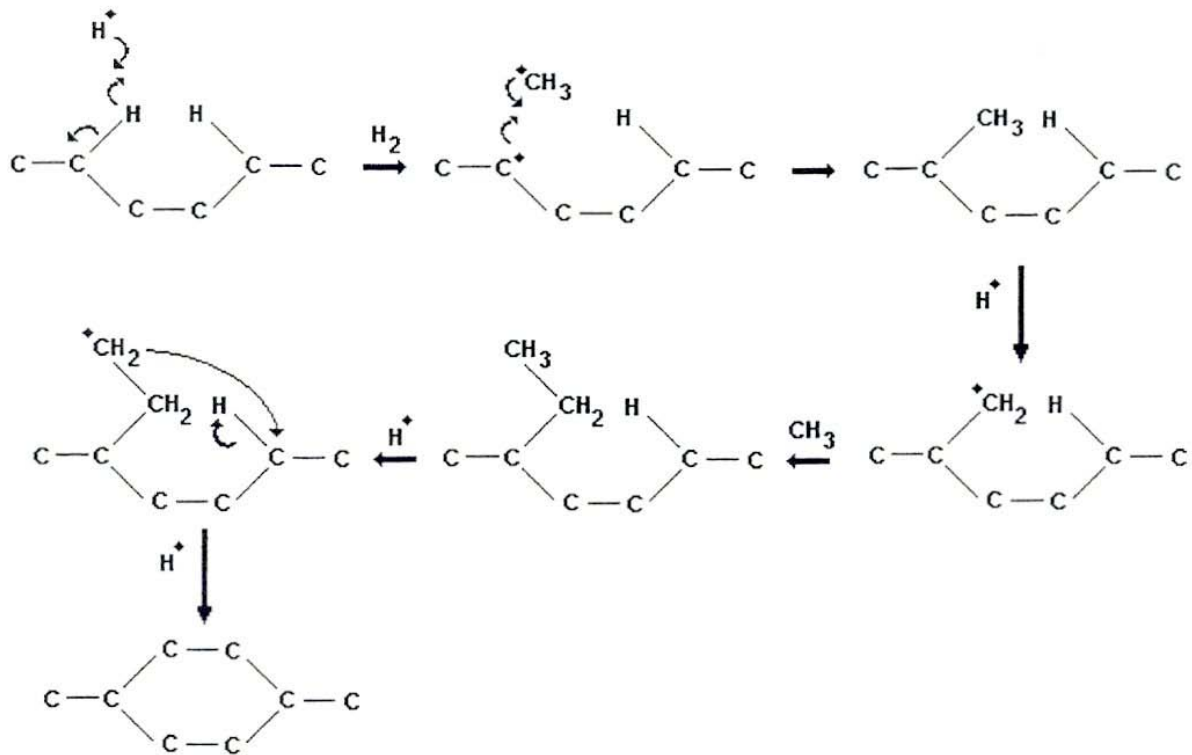


Figura 2.2 - Possível mecanismo de crescimento de diamante CVD numa face {110}.

Fonte: Adaptada de [Ashfold et al. \(1994\)](#).

As ligações C-H são mais fortes do que as ligações C-C; portanto, nenhum átomo de carbono que se aproxime irá deslocar um átomo de hidrogênio da superfície. Entretanto,

as ligações H-H no hidrogênio molecular são ainda mais fortes que as duas outras. Assim, a abstração de um átomo de H ligado à superfície por um hidrogênio atômico da fase gasosa, conduzindo à formação de uma molécula de hidrogênio da fase gasosa, é um processo que provoca a liberação de energia. Dessa forma, os átomos de H também catalizam o crescimento das ligações livres de superfícies (BARQUETE, 2002; SPEAR; DISMUKES, 1994).

Como a concentração de hidrogênio atômico é muito superior à de radicais contendo carbono, o mais provável é que estas ligações livres voltem a produzir uma nova terminação em hidrogênio. Ocasionalmente, as espécies que colidem contra a superfície podem ser radicais contendo carbono, isto é CH_3 . Nesse caso forma-se uma nova ligação C-C, propiciando a possibilidade de expansão da rede de diamante.

Essa expansão da rede de carbono não teria que ter a estrutura do diamante. Novamente, o hidrogênio atômico atua, reagindo tanto com a grafite quanto com o diamante. Entretanto, nas condições típicas de crescimento de diamante CVD, a taxa de crescimento do diamante é superior à taxa de erosão com o hidrogênio atômico, enquanto que para a grafite a taxa de erosão é maior do que a de produção (BARQUETE, 2002).

Todos os modelos refletem uma abordagem limitada do processo, entretanto sua importância reside no fato de que descrevem a possível trajetória do carbono até sua incorporação à superfície do diamante. Os processos químicos envolvidos na deposição de diamante são muito mais complexos que aqueles relativos aos processos CVD convencionais, tipicamente inorgânicos, devido à competição entre a deposição de carbono sp^2 e sp^3 e às diversas reações químicas envolvidas, que caracterizam um complexo sistema orgânico. Os modelos de crescimento já elaborados, apesar de proverem taxas de crescimento muito próximas às obtidas em experimentos, ainda não consideram aspectos como a competição entre as reações de deposição e o processo de erosão da superfície (BARQUETE, 2002).

Visando previsões apenas qualitativas, são elaborados alguns mecanismos reduzidos (GOODWIN, 1993; BUTLER; WOODIN, 1993), considerando um regime permanente de formação de ligações livres na superfície do diamante (radicais) através das reações de abstração e recombinação do hidrogênio, considerando: (1) a incorporação de espécimes reativos de hidrocarbonetos na superfície; (2) a abstração térmica e/ou o ataque dos átomos de hidrogênio às espécies incorporadas e, finalmente (3) a incorporação das espécies abstraídas da rede cristalina do diamante. Baseado nessas considerações, assumindo crescimento a partir do radical metila e adequando as previsões do modelo de crescimento estabelecido por Harris (HARRIS; GOODWIN, 1993), Goodwin estabeleceu uma relação simples para a taxa de crescimento (GOODWIN, 1993).

2.1.3 Interação do substrato com a fase gasosa de crescimento de diamante.

Poucos materiais são inertes à atmosfera agressiva de gases necessários para a síntese do diamante a baixas pressões. As mudanças que ocorrem na superfície do material durante a deposição do diamante podem influenciar significativamente a nucleação, crescimento e adesão do revestimento final de diamante. O hidrogênio atômico (H°), hidrogênio molecular (H_2) e carbono reagem, especialmente com materiais cerâmicos, modificando certos substratos metálicos, retardando o início da nucleação, crescimento e formação de camada de diamante (LUX; HAUBNER, 1994).

O hidrogênio atômico é essencial para evitar a formação da ligação sp^2 e a razão C/H e a quantidade de hidrogênio são parâmetros críticos nesse processo. Assim como na nucleação e crescimento do diamante a concentração de carbono na fase gasosa deve ser mantida relativamente baixa para evitar a formação de grafite ou carbono amorfo (LUX; HAUBNER, 1994).

A nucleação pode ser fortemente perturbada pela química do substrato durante o crescimento do diamante com a existência de dois estágios distintos - cristais isolados e crescimento da camada (BICHLER et al., 1989).

O diamante pode crescer somente após a formação de uma camada de diamante, tornando-se independente do efeito do substrato. O tempo necessário para se formar um filme contínuo depende não apenas da densidade de nucleação, mas também da escolha dos parâmetros como fluxo de gás contendo o precursor carbono, temperatura da superfície do substrato, dentre outros.

O período de crescimento é caracterizado pelo aumento do tamanho de pequenos cristais originados do núcleo. Durante este estágio, a difusão superficial de carbono para o núcleo ocorre em torno da superfície do substrato livre de diamante. Simultaneamente a fase gasosa ativada continua reagindo com a superfície do substrato até que a superfície esteja inteiramente coberta pela camada de diamante. O substrato não é muito afetado pela fase gasosa agressiva, mas ainda pode dissolver o diamante que cobre a superfície do substrato (HAUBNER et al., 1994; HAUBNER; LUX, 1989).

2.1.4 Interação na interface substrato/diamante.

As ferramentas de carbonetos de tungstênio são de especial interesse para serem usadas como substratos e a proteção da superfície desse material contra desgaste e contra a baixa fricção para aplicações específicas de trabalho podem ser melhoradas com revestimento de diamante (LUX; HAUBNER, 1994). O metal duro por si só já tem propriedades excelentes

para aplicações em ferramentas de corte e essas propriedades podem ser melhoradas com esse revestimento.

As ligas sinterizadas consistem principalmente de WC com outros carbonetos refratários que são limitados geralmente pelo cobalto com 5 a 15% em peso. O cobalto, entretanto tem um efeito prejudicial na nucleação e crescimento do diamante e o problema da falta de adesão aumenta com o aumento da concentração do cobalto (HAUBNER; LUX, 1989; PARK et al., 1993). A formação de carbono sp^2 devido ao contato direto com o cobalto e a pressão de vapor relativamente elevada do cobalto são supostamente as razões principais para o problema encontrado (LUX; HAUBNER, 1994).

Um pré-tratamento do metal duro para enriquecer localmente o cobalto com silício ou boro na superfície do substrato melhora significativamente a adesão do revestimento de diamante (HAUBNER et al., 1994; HAUBNER; LUX, 1989). E a aplicação de camadas muito finas e reativas de metais refratários (Ti, Cr) no substrato de metal duro antes da deposição de diamante pode aumentar a adesão do filme de diamante. Estas camadas reagem, pelo menos parcialmente, nos carbonetos durante a deposição de diamante de forma a melhorar diretamente a adesão e simultaneamente impedir as reações de superfícies indesejáveis que ocorreriam durante essa deposição.

Das várias aproximações que são propostas, lidar com a aplicação de camadas intermediárias, como foi propostas muitos anos atrás (SANTRADE LIMITED, 1988), poderia possivelmente possibilitar a solução dos problemas práticos de aplicações industriais.

2.2 Deposição de diamante sobre o WC-Co.

Filmes de diamante depositados pelo processo de Deposição Química a partir da Fase de vapor (CVD) vêm sendo estudados por muitos grupos de pesquisa em todo mundo para aplicações em revestimento de ferramentas de corte. Infelizmente filmes de diamante aderente são difíceis de serem crescidos em vários substratos importantes como os aços ($\alpha=11,7 \times 10^{-1} K^{-1}$), carbonetos cementados ($\alpha=5,5 \times 10^{-1} K^{-1}$) e muitas das ligas contendo metais de transição. Todos esses materiais apresentam interações com o carbono que promovem a formação de ligações sp^2 e, além disso, possuem coeficiente de expansão térmica muito diferente do coeficiente de expansão térmica do diamante ($\alpha=0,8 \times 10^{-1} K^{-1}$). Esta diferença leva a altas tensões durante a contração do substrato no processo de resfriamento a partir da temperatura de crescimento, o que pode levar ao desprendimento espontâneo do filme de diamante. Esta situação caracteriza uma inadequada tenacidade interfacial (CHANDRA et al., 1996; HAWARD et al., 1994).

A deposição direta de filmes de diamante CVD sobre os carbonetos cementados é limitada

pelas seguintes dificuldades (BUIJNSTERS *et al.*, 2002.): efeito catalítico na nucleação preferencial de ligações sp^2 e alta solubilidade de átomos de carbono nas temperaturas típicas de crescimento de diamante.

As ferramentas de carbonetos de tungstênio são produzidas por sinterização na fase líquida do carboneto de tungstênio (WC) e cobalto (Co) e a presença do cobalto na interface do carboneto cementado, durante o processo de deposição de diamante, leva a uma fraca adesão da camada de diamante nesse substrato (POLINI *et al.*, 1999). Além do mais, a rápida difusão do espécime carbono- sp^2 , no processo catalisado pelos metais de transição, representa um obstáculo adicional na deposição e aderência de uma cobertura de diamante altamente puro (ZHU *et al.*, 1995; CHEN; NARAYAN, 1993). Para melhorar a adesão, este efeito é reduzido ou eliminado por um tratamento na superfície do substrato antes da deposição do filme de diamante (WANG *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2003).

Atualmente as ferramentas de corte são revestidas com uma camada dura de outro material para evitar o desgaste. No caso do carboneto de tungstênio o revestimento com diamante pode ser eficiente no uso como ferramenta, no entanto a fase cobalto resulta em taxas de baixa nucleação e formação de grafite em vez de diamante. Conseqüentemente o cobalto é geralmente removido em regiões próximas à superfície antes do processo de deposição através de corrosões químicas. No entanto este procedimento enfraquece as regiões próximas à superfície o que leva a falhas, aumentando a fragilização superficial. O intuito dos pesquisadores, para contornar esse problema, foi a desativação do cobalto nas regiões próximas à superfície, transformando essa região em fases intermetálicas quimicamente inertes.

A Figura 2.3 mostra uma ilustração esquemática de modificações da superfície do carboneto de tungstênio para deposição de diamante. A Figura 2.3(A) mostra o método convencional (CRAMER *et al.*, 1999) e consiste em se fazer uma corrosão química na superfície do carboneto de tungstênio para retirada do cobalto, em seguida é feita uma limpeza química antes da deposição de diamante dessa forma, o diamante cresce sobre os grãos de carboneto de tungstênio.

Wang e Marinkovic (WANG *et al.*, 2003; MARINKOVIC *et al.*, 1999) tentaram barrar a migração do cobalto para a superfície através da retirada de parte do cobalto superficial usando $HNO_3/HCl/H_2O$ (relação de 1:1:1) porém o filme de diamante depositado não apresentou boa aderência no substrato de WC-Co. Em seguida eles tentaram fazer corrosões não estequiométricas nos grãos de carboneto de tungstênio para a formação de uma superfície rugosa usando reagente murakami ($K_3Fe(CN)_6+NaOH+H_2O$) - relação em massa de 1:1:10, no entanto os resultados não foram satisfatórios devido à fraca adesão

do filme de diamante (WANG et al., 2003; POLINI et al., 2002; LU et al., 2006). Nesse caso, parte do cobalto próximo à superfície pode migrar entre os contornos de grão e o filme pode apresentar pouca aderência.

Alternativas para tentar barrar a migração de cobalto para a superfície foram estudadas por (SCHAEFER et al., 1999; VANDIERENDONCH et al., 1995; FAN et al., 1994; SILIVA et al., 1999; CAPPELLI et al., 1996), e consiste na deposição de filmes intermetálicos (W, WC, TiC, e SiC) sobre o substrato de carboneto de tungstênio. A Figura 2.3(B) e (C) ilustram o processo de adição de duas camadas diferentes no carboneto de tungstênio, sendo uma intermetálica e uma camada boretada, ambas com adição de diamante. Tanto a camada intermetálica quanto a camada boretada eliminam o efeito negativo do cobalto. No entanto, essa nova intercamada introduzida, que não faz parte nem do substrato e nem do diamante, pode causar tensões tanto entre a superfície do carboneto de tungstênio e a nova intercamada quanto entre a nova intercamada e o filme de diamante (WANG et al., 2003).

Recente trabalho de pesquisa (WANG et al., 2006b) mostrou que uma corrosão alcalina usando $\text{KOH} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}$ (relação em massa de 1:1:10), seguida por corrosão ácida com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (relação em volume de 2:8) e posterior boretação, podem efetivamente permitir a adesão do filme de diamante no substrato de carboneto de tungstênio; essas corrosões superficiais podem efetivamente retirar o cobalto da camada mais externa. No entanto ainda é possível ocorrer a migração de cobalto para a superfície por difusão, principalmente quando a temperatura de deposição é muito alta.

Nesse caso, a boretação impede a migração do cobalto com a formação de uma intercamada de boreto mais interna. Essa intercamada deve ser estável na temperatura de deposição do diamante e deve ser eficaz como uma barreira de difusão para retardar a difusão do cobalto durante a deposição de diamante.

Essas camadas podem efetivamente bloquear a migração de cobalto para a superfície do substrato durante a deposição de diamante (TANG; WANG, 2000). Além disso, a camada boretada, comparada com a intercamada, forma menos tensões na interface entre o substrato e a camada do composto boretado porque essa camada faz parte tanto do substrato quanto da nova intercamada (WANG et al., 2003).

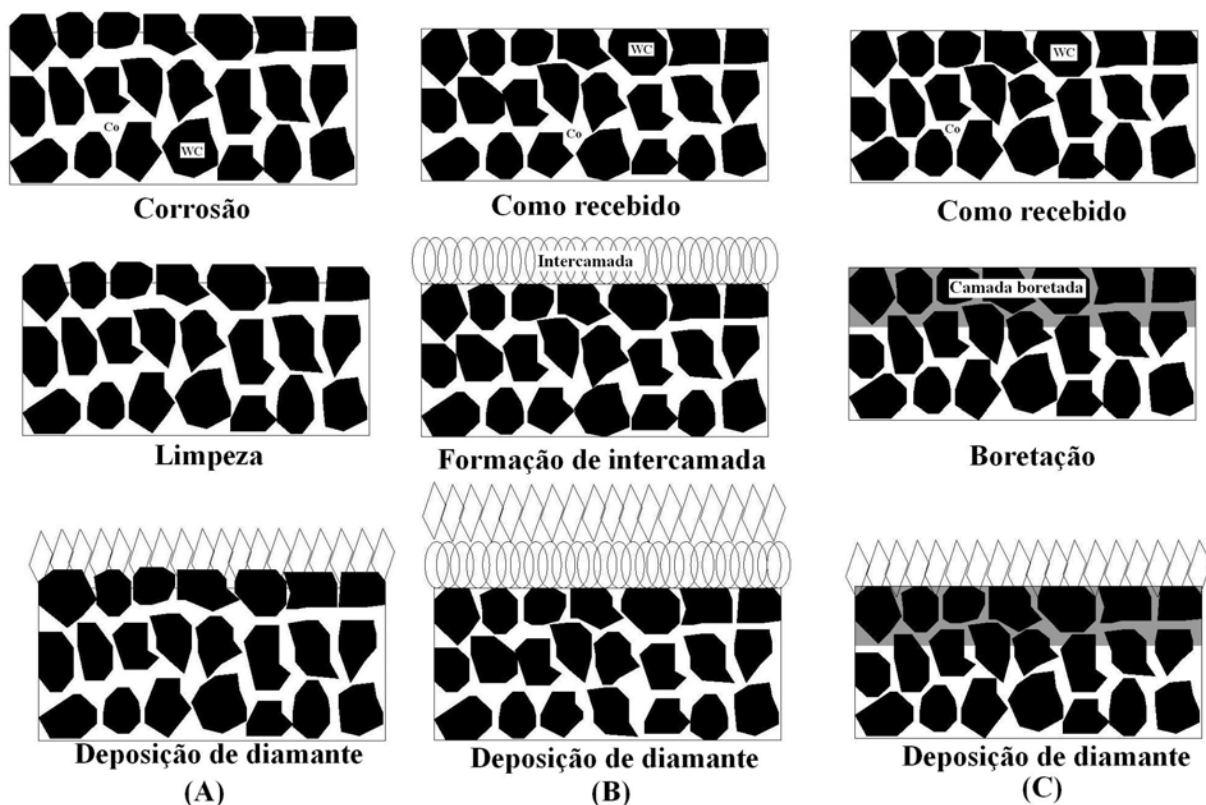


Figura 2.3 - Ilustração de modificação na superfície do carboneto de tungstênio para deposição de diamante com: (A) Corrosão superficial; (B) Formação de intercamada e (C) Boretção.

2.3 Substrato de WC-Co.

2.3.1 Natureza dos carbonetos refratários

Os maiores constituintes dos carbonetos cementados são partículas duras e finas de carboneto de tungstênio, WC, e os menores constituintes são partículas moles e dúcteis de cobalto, Co. A quantidade de cobalto está diretamente relacionada com as propriedades do carboneto de tungstênio, ou seja, quando a quantidade de cobalto é aumentada a dureza do material diminui e a resistência à fratura aumenta.

Em algumas aplicações das ferramentas de carbonetos de tungstênio são adicionadas pequena quantidade de carbonetos refratários (TiC, TaC, NbC) para melhorar a dureza a quente e a resistência ao desgaste. A tabela 2.1 mostra as propriedades do carboneto de tungstênio quando são adicionadas pequenas quantidades de carbonetos refratários (UPADHYAYA, 2001; UHRENIUS *et al.*, 1995).

Os materiais refratários do grupo de transição 4A - 6A apresentam várias características importantes para utilização nos carbonetos cementados, pois sua estrutura intersticial

Tabela 2.1 - Propriedades do metal duro selecionado

Composição % peso:					
<i>WC</i>	94	85,3	75	78,5	60
<i>Outros carbonetos (TiC, TaC, NbC)</i>	-	2,7	-	10	31
<i>Co</i>	6	12	25	11,5	9
Propriedades:					
<i>Densidade, gcm⁻³</i>	14,9	14,2	12,9	13	10,6
<i>Dureza, HV₃₀</i>	1580	1290	780	1380	1560
<i>Força de Curvatura, MPa</i>	2000	2450	2900	2250	1700
<i>Módulo de Elasticidade, MPa/m</i>	630	580	470	560	520
<i>Resistência a Fratura, GPa</i>	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1
<i>Condutividade Térmica, Wm⁻¹K⁻¹</i>	80	65	50	60	25
<i>Coeficiente de Expansão Térmica x 10⁻⁶K⁻¹</i>	5,5	5,9	7,5	6,4	7,2

FONTE: Adaptado de (UPADHYAYA, 2001)

tem combinações de ligações metálicas, iônicas e covalentes. Eles possuem ainda ponto de fusão mais elevado do que qualquer grupo dos materiais e apresentam boa estabilidade térmica e elétrica.

A fim de se buscar um entendimento a cerca da importância dos elementos de liga nesses carbonetos são utilizados diagramas de equilíbrio de fases para se determinar as composições que forneçam as melhores propriedades. O equilíbrio de fases do sistema ternário dos metais de transição e o carbono são determinados pela estrutura cristalina e propriedades termodinâmicas formadas pelo sistema ternário de M-C, bem como a interação dos metais de transição com o carbono. O cobalto, mesmo em menor quantidade na mistura, possui grande importância na formação das fases por ter característica de agente ligante, dessa forma é importante o entendimento da natureza ligante desse material.

2.3.2 Natureza do ligante: Cobalto

Existem duas modificações alotrópicas do cobalto sendo uma forma hexagonal, ϵ , estável abaixo de 400°C , e outra forma cúbica de face centrada, α , estável a altas temperaturas. A temperatura de transformação alotrópica do cobalto depende criticamente da pureza e da taxa de variação da temperatura, mas para materiais altamente puros com pureza em torno de 99,998 % e com variações lentas de temperatura. A transformação alotrópica de α para ϵ ocorre na temperatura de $421,5^{\circ}\text{C}$ (BETTERIDGE, 1982).

A variação da energia livre associada com a transformação alotrópica é lenta, em torno de 500 J/mol para a transformação de ϵ para α e em torno de 360 J/mol para transformação de α para ϵ , essa energia pode variar de acordo com a sensibilidade das condições

experimentais. Em particular, o tamanho de grão pode afetar a sensibilidade das duas formas alotrópicas, tamanho de grão fino favorece a forma cúbica; conseqüentemente pó de cobalto e esponjas ou filmes finos evaporados ou fibras podem reter uma estrutura cúbica na temperatura normal (UPADHYAYA, 2001).

No pó de cobalto existe tipicamente uma mistura de alguma quantidade de fase hexagonal e fase cúbica e, durante a moagem, a quantidade de forma hexagonal aumenta em aproximadamente 100 % (UPADHYAYA, 2001). Em sinterizados contendo carboneto de tungstênio, o cobalto apresenta a forma cúbica e não pode ser transformado pelo recozimento. A razão para esse comportamento foi atribuída a contração mecânica, mas provavelmente é devido à estabilização da forma cúbica pelo tungstênio e carbono dissolvidos (UPADHYAYA, 1982).

Gordon et al (UPADHYAYA, 1982) observaram a fase ligante do WC-Co através de espectrometria química e confirmaram a transformação da fase alotrópica de $\epsilon\text{Co} \rightarrow \alpha\text{Co}$ próximo a 727°C o que pode ser revertido através de tensões mecânicas nessa faixa de temperatura. Yi et al (UPADHYAYA, 1982) investigaram três grupos de WC-Co com 8%, 15% e 20% em peso de cobalto. Durante o aquecimento, a temperatura de transformação do cobalto ligante com estrutura hexagonal para estrutura cúbica de face centrada se deu em 442°C , 770°C e 821°C respectivamente. Eles concluíram que a temperatura de transformação da fase cobalto depende principalmente da quantidade de tungstênio dissolvido nele, quanto maior a quantidade de tungstênio dissolvido, maior a temperatura de transformação.

2.3.3 Relações de fase no W-C-Co.

O sistema binário do carboneto de tungstênio, WC, pertence a um sistema ternário de W-C-Co e constitui um sistema útil para o entendimento da transformação de fases durante o resfriamento desse material. Na presente seção serão descritas as transformações de fases do sistema binário W-C, Co-C e Co-W e os diagramas de fases do sistema ternário do W-C-Co e Co-W-B.

2.3.4 Histórico

O diagrama de fases do WC-Co foi primeiramente estudado por Wyman e Kelley (UPADHYAYA, 1982) e o primeiro trabalho no sistema W-Co-C foi feito por Takeda (UPADHYAYA, 1982) em que foi apresentada uma tentativa de mostrar o diagrama de fases do W-Co-C considerando ambas as fases: estáveis e metaestáveis. O equilíbrio de fases do sistema W-Co-C também foi estudado por Rautela e Norton (UPADHYAYA, 1982) usando difração de raios-X, metalografia e técnicas de análise térmica. Eles propuseram a tentativa de

estabelecer as fases estáveis e metaestáveis. Eles também propuseram a formação de duas fases θ e κ tendo composição $\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_2$ e $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_4$ e foram discutidas as razões que levam a formação dessas fases, sendo assim foi proposto um diagrama pseudo-binário (UPADHYAYA, 1982).

O diagrama, no entanto, não podia explicar a presença de uma fase η (eta) no carboneto de tungstênio após um rápido resfriamento mesmo com uma quantidade de carbono elevada. Este problema foi resolvido por Gruter (UPADHYAYA, 1982) em que foi proposto que a fase η (eta) permanecia em equilíbrio com o WC e líquido, com uma composição estequiométrica uniforme, numa faixa de temperatura de aproximadamente 1.280°C a 1.450°C . A sinterização do carboneto de tungstênio ocorre geralmente nessa faixa de temperatura em que uma larga faixa da fase η pode ser retida após a solidificação.

Embora exista alguma diferença entre os vários diagramas de fase do sistema Co-WC apresentados ao longo dos anos, algumas das similaridades mais comuns são apresentadas a seguir:

- a) Para composições correspondendo a razão atômica de W/C próximo a 1, as fases WC e β -Co são constantes;
- b) Numa baixa concentração de carbono surge uma fase ternária η (eta) instável. Outra fase ternária W_2C será estável somente quando tiver baixa quantidade de carbono ou muito alta quantidade de cobalto, respectivamente;
- c) Com uma razão atômica de W/C abaixo de 1, o carbono primário precipitará e permanecerá em equilíbrio com WC e o cobalto rico na fase β -Co, permanecerá na liga solidificada.
- d) A fase β -WC somente existirá numa faixa estreita de concentração de carbono.

A Figura 2.4 mostra o diagrama de fases pseudo-binário de Co-WC construído por Gruter (UPADHYAYA, 1982).

2.3.5 Sistema binário W-C

No sistema binário do W-C existem principalmente dois carbonetos constituintes: WC e o W_2C . Estudos nesse material (KULOV; GUSEV, 2006; UPADHYAYA, 1982) mostraram que a dependência da temperatura de máxima solubilidade do carbono no tungstênio pode ser representada por uma linha e mostra que a máxima solubilidade do carbono no tungstênio na temperatura eutética de 2.710°C é de 0,70% atômica.

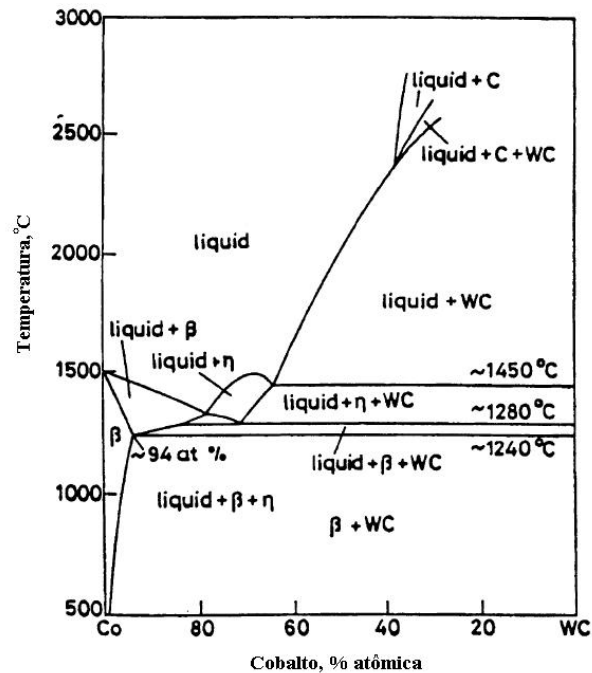


Figura 2.4 - Diagrama de fases do sistema binário do Co-WC.

Fonte: Adaptada de [Upadhyaya \(1982\)](#).

Ruty et al ([UPADHYAYA, 1982](#)) fizeram uma investigação completa do sistema W-C e determinaram a composição do carbono saturado fundido a altas temperaturas, o diagrama de fases do sistema W-C está em grande parte baseado nesse trabalho. Uma avaliação termodinâmica mostrou que uma nova fase foi descoberta e foi considerada uma modificação polimórfica da fase β - W_2C . Essa fase é instável sobre trabalhos mecânicos e convertidos para a fase α -WC, dessa forma, existem três modificações do W_2C e foram estabelecidas como:

- a) η - W_2C - uma modificação hexagonal desordenada, estável entre a temperatura de $2.450^{\circ}C$ e o ponto de fusão;
- b) β - W_2C - uma modificação ortorrômbica modificada e ordenada com orientação semelhante ao tipo ξ - Fe_2N estável na temperatura entre $2100^{\circ}C$ e $2400^{\circ}C$;
- c) α - W_2C - uma orientação hexagonal ou pseudo-hexagonal com estrutura do tipo C_6 estável entre $2.100^{\circ}C$ - $1.250^{\circ}C$ na temperatura eutética.

O diagrama de fases do sistema W-C e suas respectivas fases são mostradas na figura [Figura 2.5](#).

2.3.6 Sistema binário Co-C.

O cobalto líquido dissolve cerca de 3% em peso de carbono na temperatura de fusão. A temperatura de solidificação é reduzida pelo carbono dissolvido e a transformação eutética de α -Co + grafite ocorre na temperatura de 1300°C , o cobalto, α -Co, então retém cerca de 1% de carbono na solução sólida. Com a diminuição da temperatura, ocorre a diminuição da solubilidade com a formação de duas fases. Essas novas fases, Co_3C e Co_2C , ambos com estrutura cristalina ortorrômbicas, foi observada pela carbonetação do cobalto sólido, mas sua faixa de temperatura não foi estabelecida (UPADHYAYA, 2001). O diagrama de fases do Co-C é mostrado na Figura 2.6.

Dados quantitativos e termodinâmicos foram compilados por Hansen et al (HANSEN, 1958) e Wagner (WAGNER, 1972), eles estudaram a consequência termodinâmica da variação da temperatura de Curie (T_c) no sistema Co-C, a análise termodinâmica apresentou novos dados experimentais da solubilidade do carbono na fase Co-C.

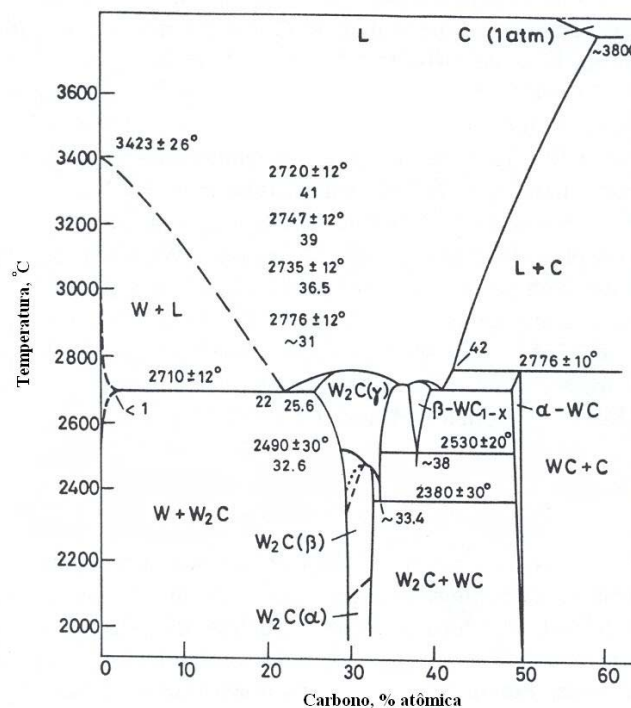


Figura 2.5 - Diagrama de fases do sistema binário W-C.

Fonte: Adaptada de Upadhyaya (1982).

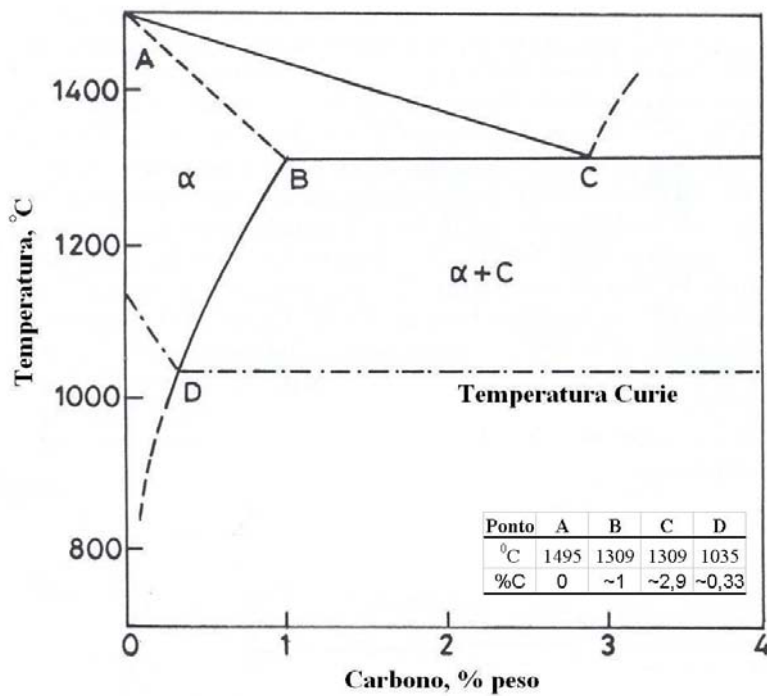


Figura 2.6 - Diagrama de fases do sistema binário Co-C.

Fonte: Adaptada de [Upadhyaya \(1982\)](#).

2.3.7 Sistema binário Co-W.

O α -Co dissolve aproximadamente 40% em peso do tungstênio formando uma solução sólida na temperatura eutética de 1480°C permanecendo em equilíbrio com a fase intermetálica W_6Co_7 . Com a diminuição da temperatura a solução sólida diminui para 30% em peso de tungstênio em 1050°C quando a solução sólida entra em equilíbrio formando o composto WCo_3 . A temperatura de transformação $\varepsilon \rightarrow \alpha$ do cobalto é aumentada com o aumento de tungstênio na solução sólida, mas na transformação a temperatura é diminuída dando uma larga faixa de histerese. A [Figura 2.7](#) mostra o diagrama de fases do Co-W.

Os valores de solubilidade do tungstênio no cobalto foram medidos por Takayama et al ([TAKAYAMA et al., 1981](#)). Os únicos dados disponíveis de propriedades termodinâmicas que descrevem as fases do sistema Co-W são os publicados por Kaufman et al ([KAUFMAN, 1978](#)), porém as fases calculadas usando os dados deles mostram algumas discrepâncias com os determinado por Hansen et al ([UPADHYAYA, 1982](#)).

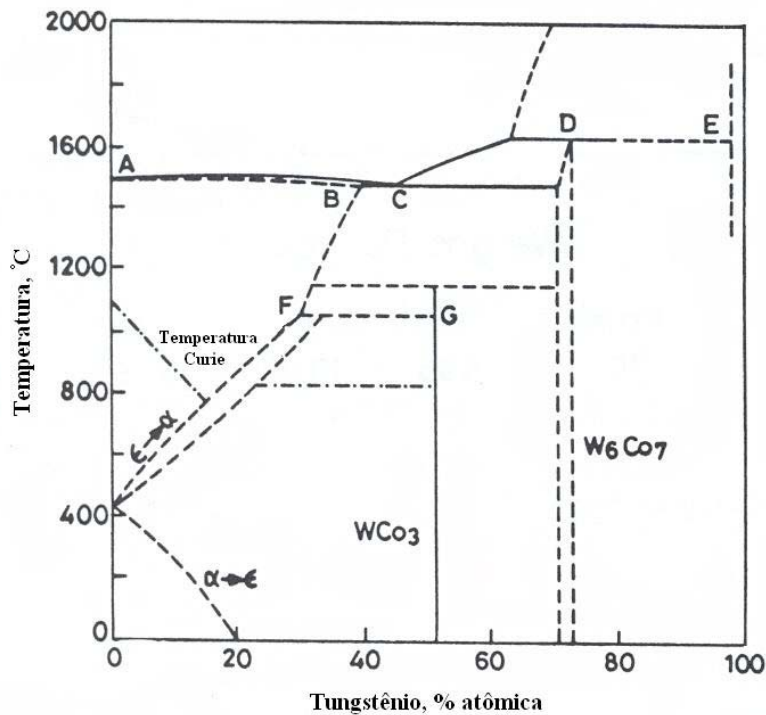


Figura 2.7 - Diagrama de fases do sistema binário Co-W.

Fonte: Adaptada de Upadhyaya (1982).

2.3.8 Sistema Ternário de W-C-Co.

A Figura 2.8 mostra o diagrama fases do sistema ternário de W-C-Co na temperatura de 1000°C (UPADHYAYA, 1982). Pollock et al (POLLOCK et al., 1970) avaliaram a formação da fase η (eta) nessa temperatura e observaram que com a diminuição da quantidade de carbono, ocorre o surgimento de duas fases η de $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ e $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ com parâmetro de rede aproximadamente constante de $10,9 \text{ \AA}$ e $17,20 \text{ \AA}$. Nessa temperatura também ocorre a metaestabilidade das fases com surgimento da fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ e seu ocasional desaparecimento em favor do equilíbrio de duas fases $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C} + \text{W}_2\text{C}$ (UPADHYAYA, 1982).

2.3.9 Diagrama de fases do sistema Co-W-B.

A Figura 2.9 mostra a seção isotérmica do diagrama de fases do sistema ternário de Co-W-B, na temperatura de 1000°C . Após a boretação, a composição das fases depende dos compostos boretados, da temperatura e do tempo de interação entre a liga e o pó.

A utilização de concentrações altas de boro, B_4C , (acima de 20%) leva a formação do

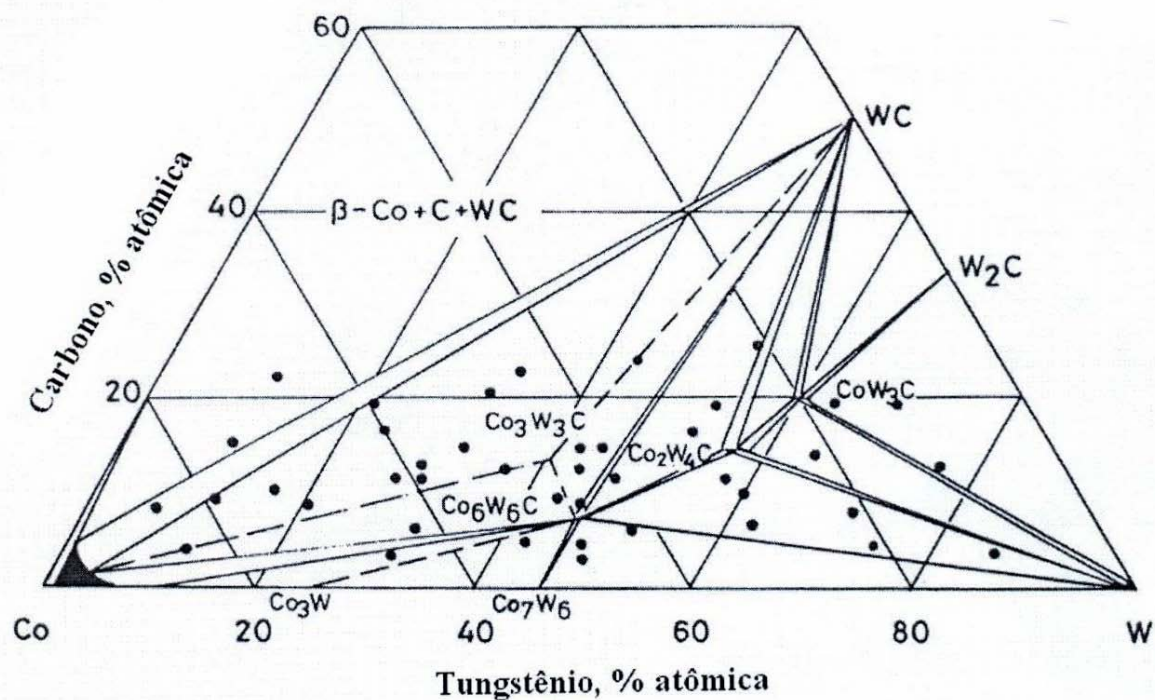


Figura 2.8 - Diagrama de fase ternário do W-C-Co na temperatura de 1000°C .

Fonte: Adaptada de [Betteridge \(1982\)](#).

composto ternário CoW_2B_2 que é rico em boro enquanto que concentrações baixas de boro leva a formação do composto ternário de CoWB . Altas concentrações e pressões parciais de boro facilitaria a transferência de boro e interação com a fase ligante (Co-W) isto pode ser explicado com base no diagrama de fases do sistema ternário de Co-W-B na [Figura 2.9](#). No carboneto de tungstênio em que o cobalto esta entre 8-10% a solubilidade aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, uma interação de boro com WC se processa numa temperatura acima de 1100°C .

2.4 Processo de boretação.

2.4.1 Características gerais do boro.

O principal elemento do grupo III-B, boro, é um sólido que exhibe propriedades semelhantes às dos metais, mesmo não sendo completamente metálico, o seu comportamento tem muito pouco em comum com os dos metais típicos. O Boro puro é uma substância cristalina, quebradiça, preta, extremamente dura (quase tão dura quanto o diamante) e de ponto de fusão extremamente elevado, próximo a 2000°C . Ele é opaco e tem boa capacidade de reflexão como os metais geralmente o têm; também é bom condutor de corrente elétrica.

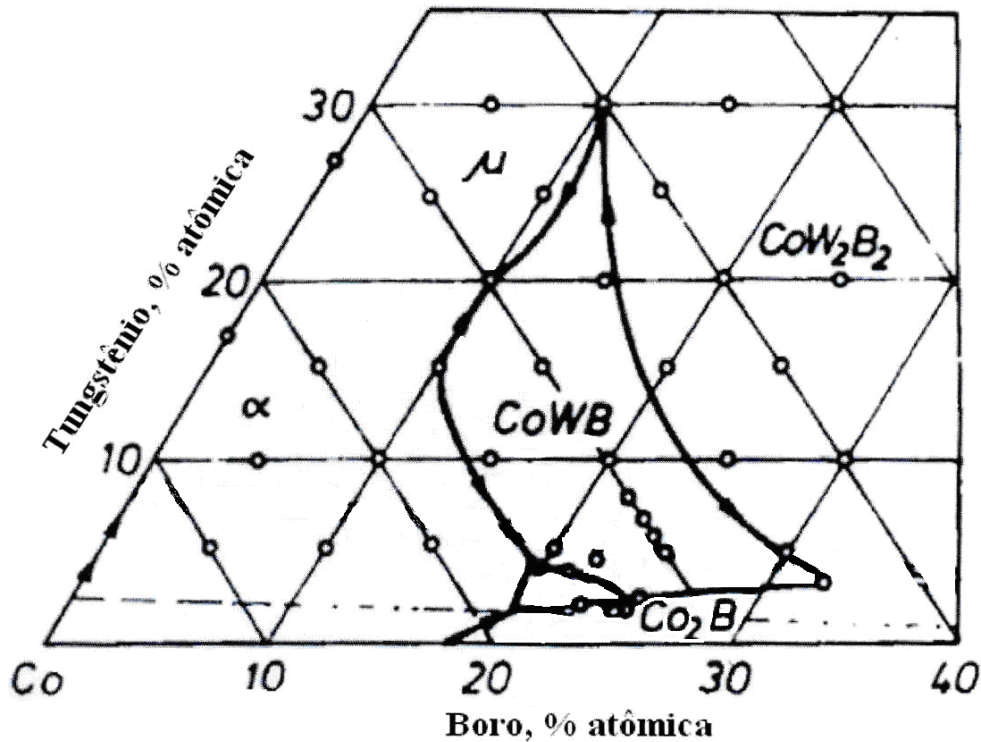


Figura 2.9 - Diagrama de fase ternário do Co-W-B na temperatura de 1000°C.

Fonte: Adaptada de Upadhyaya (1982).

A estrutura cristalina do boro é uma rede tridimensional contínua cuja unidade cristalina é um aglomerado de 12 átomos de boro arranjados regularmente nos vértices de um icosaedro (poliedro de vinte faces). O átomo de boro de cada icosaedro é ligado não somente aos 5 átomos de boro do mesmo icosaedro mas também aos átomos de boro vizinhos dos icosaedros adjacentes. O resultado é a formação de um reticulado extremamente complexo de átomos de boro. Essa ligação muito fechada, que se estende por todo o cristal, explica porque o boro se parece com o diamante em dureza e em ponto de fusão.

Durante o tratamento de termodifusão, ocorre a formação de boretos; esses boretos são de grande interesse para a tecnologia moderna devido à sua extrema dureza, durabilidade e resistência a meios ácidos. É interessante comparar a microdureza e fragilidade com os carbonetos, nitretos e silicatos. A fragilidade na combinação de boreto na formação de metal-cerâmico (para Tungstênio, Molibdênio, Tântalo, Cromo e Zircônio) decresce na seguinte ordem: carbonetos, nitretos, boretos e silicatos. Os boretos ocupam o terceiro lugar, sendo um pouco menos frágil do que a maioria dos carbonetos e nitretos.

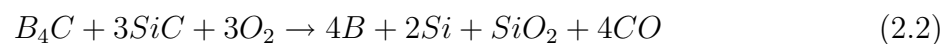
A dureza desses compostos decresce na seguinte seqüência: boretos, carbetos, nitretos

e silicatos. Comparações de dureza de boretos e carbonetos obtidos através de difusão superficial em substratos de Tungstênio, Molibdênio, Nióbio, e Tântalo, mostram que a dureza, da camada de difusão de boro, embora seja pequena, na maioria dos casos é superior à dureza de camada de difusão dos carbonetos formados nos mesmos metais (MINEKEVICH, 1961). Dessa forma os boretos são de grande importância, principalmente como revestimento em ferramentas de corte, por ser extremamente duro.

2.4.2 Química da interface no processo de boretação do WC-Co.

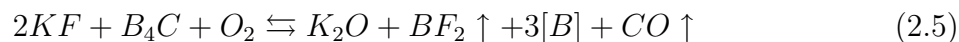
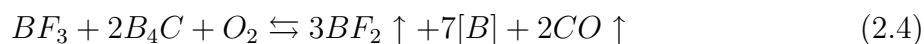
O procedimento de preparação da superfície do substrato de carboneto de tungstênio com cobalto é importante para deposição de filmes de diamante aderente. E essa preparação é feita através de termodifusão de boro por um processo termoquímico através de uma mistura de pós com porcentagem em massa pré-estabelecida.

Essa mistura é colocada em um cadinho de aço inoxidável juntamente com o material a ser boretado e aquecido a 1000°C ; geralmente as misturas de pós são de carboneto de silício (SiC), carboneto de boro (B_4C), fluoborato de potássio (KBF_4) e grafite (C). O carboneto de boro é o pó que fornecerá o boro (como agente doador) que será termodifundido na superfície do substrato para formação de uma superfície boretada. Como o boro tem afinidade por oxigênio com formação do óxido de boro, é adicionada uma grande quantidade de SiC, (como agente diluente) a fim de impedir a formação de óxido e consumo do boro já no início do processo de termodifusão. Nesse caso a formação de óxido de silício é preferencial à formação de óxido de boro. Abaixo é mostrada a reação química de formação do oxido de silício (JAIN; SUNDARARAJAN, 2002):



A fim de impedir a migração de carbono da superfície para o meio e formação de fases frágeis, devido à deficiência de carbono superficial no WC, é adicionado carbono na forma de grafite (C) para manter o equilíbrio de carbono na superfície do substrato. O fluoborato de potássio (KBF_4) funciona como agente ativador diminuindo a temperatura necessária para fornecer boro no processo termodifusional. A reação do KBF_4 no processo de boretação é mostrada a seguir (WANG et al., 2003):

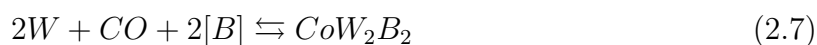




Tanto o BF_3 quanto o KF da dissociação do KBF_4 reagem com o B_4C fornecendo átomos de B, além disso, como o BF_2 é um gás instável ele se decompõe em átomos de B e um composto estável de BF_3 ; a reação é a seguinte:



O BF_3 da reação acima pode reagir, novamente, com o B_4C produzindo mais átomos de B; a fonte de boro é completamente consumida nesse ciclo de reação. O boro, agente doador, reage com o Co e WC da superfície do substrato formando a fase ternária CoW_2B_2 ; a reação é a seguinte:



Durante o processo de termodifusão a quantidade superficial da fase binária de WC diminui com surgimento da fase ternária de CoW_2B_2 o que indica o efeito do processo de boretação. A formação de CoB também se evidencia com a presença de cobalto na superfície. Normalmente, as presenças de CoB e CoW_2B_2 são concomitantes no processo de boretação.

2.4.3 Difusão de boretos em camadas metálicas.

A boretação é um tratamento termoquímico no qual átomos de boro são difundidos na superfície do substrato a fim de se obter uma camada dura e resistente. Quando aplicado em materiais apropriados, forma um revestimento com resistência comparável aos dos carbonetos sinterizados; esse processo é usado numa larga faixa de aplicações tribológicas em que o revestimento e controle do atrito são importantes (CATALDO et al., 2000).

Durante a boretação ocorre a difusão e conseqüente absorção de átomos de boro no reticulado metálico da superfície do material com conseqüente formação de compostos intersticiais de boro (CATALDO et al., 2000). A camada resultante possui fortes ligações covalentes responsáveis pelo alto ponto de fusão, força mecânica e módulo de elasticidade

(SEN et al., 2005). Essa camada pode consistir de uma única fase boretada ou de múltiplas fases boretadas (CATALDO et al., 2000). A morfologia, crescimento e composição das fases da camada boretada podem ser influenciadas pela composição dos elementos de liga na superfície do substrato.

O boro tem um tamanho relativamente pequeno e isto permite a sua difusão numa variedade de metais como ligas ferrosas, ligas com níquel, cobalto, metais carbonetados e muitas ligas refratárias. O boro reage com estes metais formando boretos intermetálicos que aumentam a dureza superficial o que evita problemas de desgastes na superfície de ferramentas de corte (CATALDO et al., 2000).

2.4.4 Controle da profundidade do boreto.

Durante o processo de boretação é importante o controle da profundidade da camada boretada e essa espessura é função do tempo de boretação. A Figura 2.10 mostra uma representação esquemática da determinação da profundidade da camada boretada em um aço AISI D2.

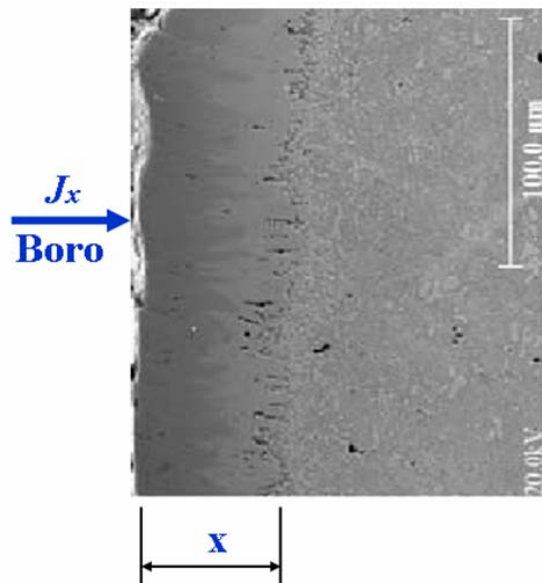


Figura 2.10 - Micrografia de uma amostra do aço AISI D2 boretada .

Fonte: Adaptada de Sen et al. (2005).

Para a espessura da camada de boretação do aço, a constante da razão de crescimento da camada de boro pode ser calculada para cada temperatura, usando a seguinte equação:

$$x = \sqrt{Dt} \quad (2.8)$$

Sendo t o tempo de boretção dado em segundos (s) e D a difusividade dada em cm^2/s , então a taxa de crescimento da camada, que é conhecida como coeficiente de difusão e depende do elemento difusivo (nesse caso o boro), pode ser determinada pela equação de Arrhenius dada por :

$$D = D_o e^{-Q/RT} \quad (2.9)$$

Onde D_o é o fator frequência (a constante pré-exponencial), Q (J/mol) é energia de ativação, R é a constante dos gases ¹ dada em $J/mol.K$. Tomando o logaritmo natural da Eq(2) deriva-se o seguinte:

$$\ln D = \ln D_o e^{-Q/RT} \quad (2.10)$$

$$D = D_o - Q/RT \quad (2.11)$$

$$y = y_o - mx \quad (2.12)$$

Conseqüentemente a energia de ativação para a difusão de boro na camada boretada do aço AISI D2 pode ser determinada pela declividade da reta obtida pela plotagem de $\ln D$ versus $1/T$ usando a Eq(3). A [Figura 2.11](#) mostra plotagem de $\ln D$ versus $1/T$ ([SEN et al., 2005](#)).

Observa-se que a plotagem de $\ln D$ versus o inverso da temperatura de boretção é linear; a energia de ativação (Q) e D_o podem ser determinadas diretamente da inclinação da linha reta obtida na plotagem do gráfico. O valor da energia de ativação e o valor de D_o podem ser determinadas da razão de crescimento da camada boretada, valor de D , e substituir na Eq(1) para se determinar a espessura da camada boretada.

¹ $R=kN$ sendo k a constante de Boltzmann = $0,33 \times 10^{-23} \text{ cal/mol}^{\circ}C$ e N o número de Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ átomos (ou moléculas) então $R=1,987 \text{ cal/mol}^{\circ}C$. 1 cal=4,1868 Joules.

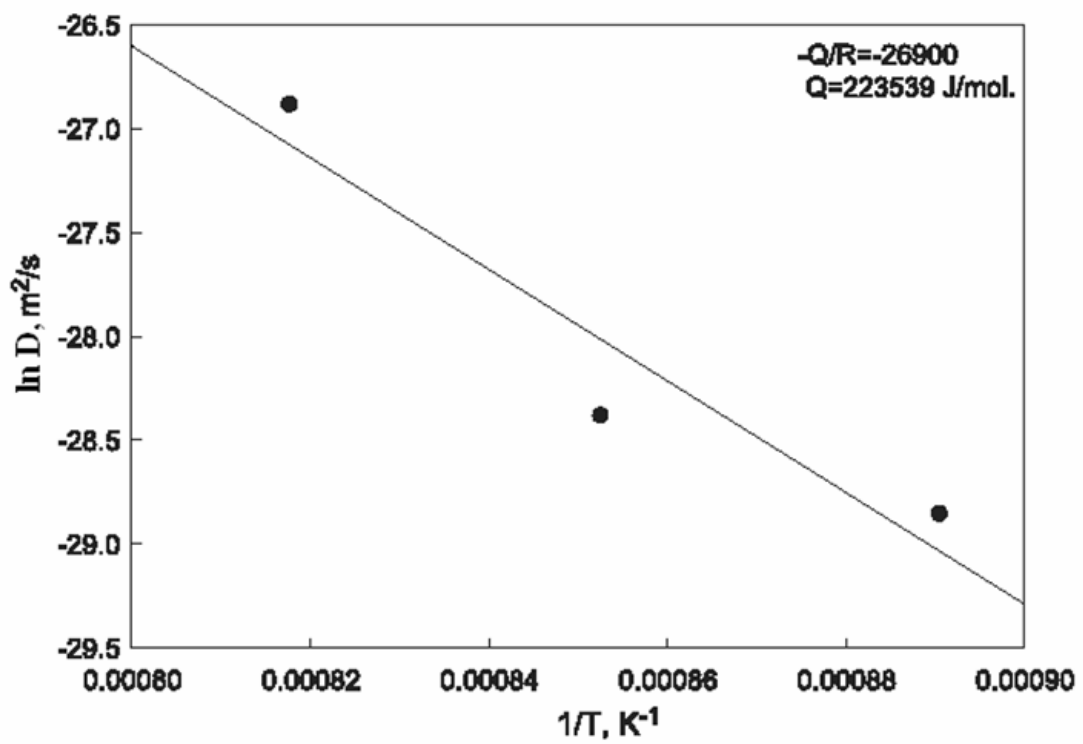


Figura 2.11 - Taxa de crescimento versus temperatura do aço boretado.

Fonte: Adaptada de [Sen et al. \(2005\)](#).

3 METODOLOGIA

Nesse capítulo serão apresentadas as técnicas usadas na preparação das amostras da ferramenta de carboneto de tungstênio com cobalto para posterior boretção, bem como os equipamentos usados nesse processo. Das várias técnicas utilizadas para preparação da superfície do carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, para deposição de diamante, a literatura mostra que a boretção é a que tem apresentado melhores resultados. Dessa forma serão apresentados os equipamentos e as técnicas que foram utilizadas na preparação dessas amostras para termodifusão. Serão apresentados também os tipos de reatores que foram utilizados para deposição de diamante nesse substrato e por fim serão apresentados os métodos de caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X e espectroscopia de espalhamento Raman.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados como substrato nesse trabalho foram o WC-Co e o WC-Co com TiC com concentrações de cobalto variando de 5 a 10%. Iniciamos esse trabalho usando brocas de WC-Co com 4 mm de diâmetro, no entanto devido a dificuldade de se trabalhar com amostras muito pequenas procuramos adquirir insertos de carboneto de tungstênio com diâmetro maior, de vários fornecedores.

Um problema encontrado na aquisição desses materiais foi a falta de homogeneidade no processo de compactação dos pós de WC com Co de um fornecedor para outro. Nesses materiais o cobalto apresentava heterogeneidade durante o processo de compactação e isso acabava por dificultar o controle do processo de boretção dessas amostras. Devido à baixa qualidade de algumas dessas amostras o cobalto, distribuído de forma heterogênea, acabava por migrar para a superfície do substrato durante o processo de boretção.

Como precisávamos de grande quantidade de amostras para realizar o trabalho e os fabricantes forneciam um número muito reduzido de amostras, passamos então a comprar brocas comerciais de WC-Co com 10 mm de diâmetro com revestimento de TiN na região de corte. Dessa forma usávamos apenas a parte com carboneto de tungstênio sem o revestimento de TiN.

A [Figura 3.1](#) mostra a broca de WC-Co, grau ISO K10, com revestimento de TiN adquirida comercialmente. Essa broca foi cortada em fatias com aproximadamente 2 mm de espessura usando um equipamento de corte com disco de diamante, modelo 650 da fabricante SBT (South Bay Technolog. Inc).

Obtivemos da empresa Durit-Bahia pedaços de WC-Co com TiC em quantidade suficiente



Figura 3.1 - Broca de WC-Co, grau ISO K10, com 10 mm de diâmetro cortada em fatias com 2 mm de espessura usando equipamento de corte com disco de diamante, modelo 650 da fabricante SBT (South By Technolog. Inc).

para realização do trabalho, esse material também foi cortado com disco de diamante em pedaços retangulares com dimensões em torno de 4x4 mm. A [Figura 3.2](#) mostra a microscopia eletrônica de varredura da superfície desses materiais após o polimento.

A confirmação dos elementos que compõem esses materiais foi feita por difração de raios-X e a [Figura 3.3](#) mostram os difratogramas de raios-X da broca de WC-Co e dos insertos de WC-Co com TiC após polimento superficial, esses difratogramas mostram que os materiais obtidos são realmente os indicados.

3.2 Preparação das amostras para a termodifusão.

As amostras, após terem sido cortadas, foram embutidas em resina de baquelite de alta dureza e lixadas com lixas d'água com granulometria de 400 e 600. Em seguida foram polidas em feltro usando pastas de diamante com granulometrias de $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ para facilitar o processo de boretação e a análise de difração de raios-X. Após a obtenção da superfície polida as amostras foram desembutidas e limpas com acetona num banho de ultra-som para eliminação de óleos e/ou gorduras. A [Figura 3.4](#) mostra umas das amostras após o procedimento de limpeza antes da boretação.

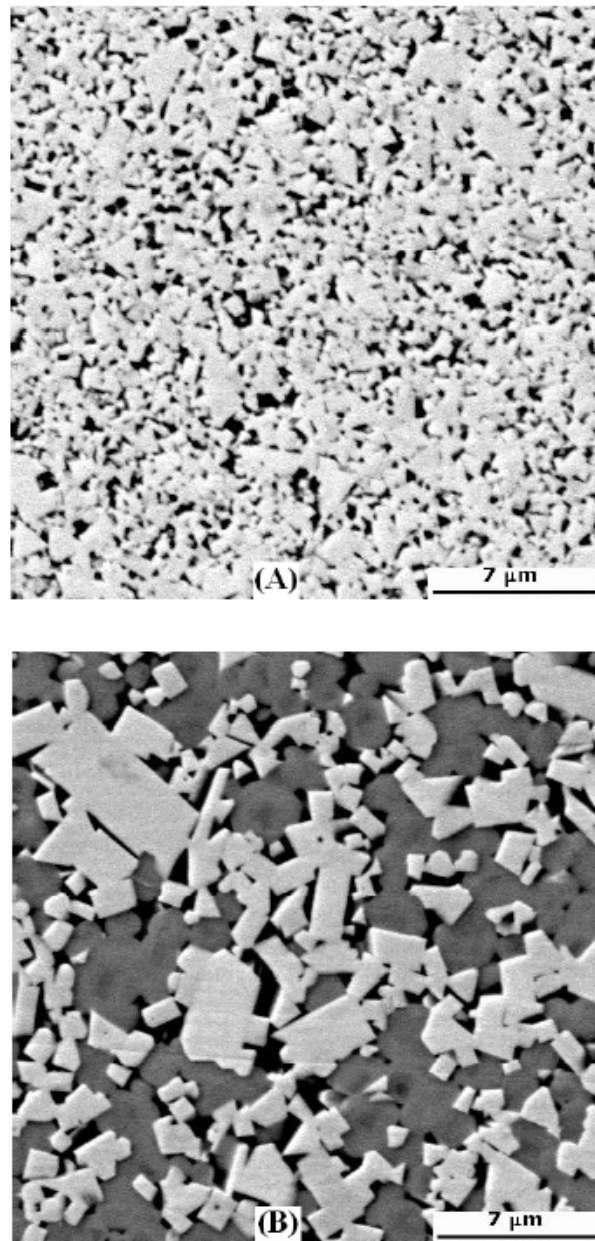


Figura 3.2 - (A) Micrografia da superfície polida de uma amostra da broca de WC-Co com grãos de WC pequenos; (B) Micrografia da superfície polida de uma amostra do inserto de WC-Co com aditivo de TiC com grãos de WC grandes e alta concentração de TiC.

Após o processo de preparação e limpeza das amostras estas foram boretadas com misturas de pós contendo carboneto de silício (SiC), carboneto de boro (B_4C), fluoborato de potássio (KBF_4) e grafite (C), num cadinho de aço inoxidável 304 de forma que a mistura de pós cobrissem toda a amostra. O tratamento térmico foi feito numa mufla na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 5h, a [Figura 3.5](#) mostra o cadinho de aço inoxidável usado no processo de boretção.

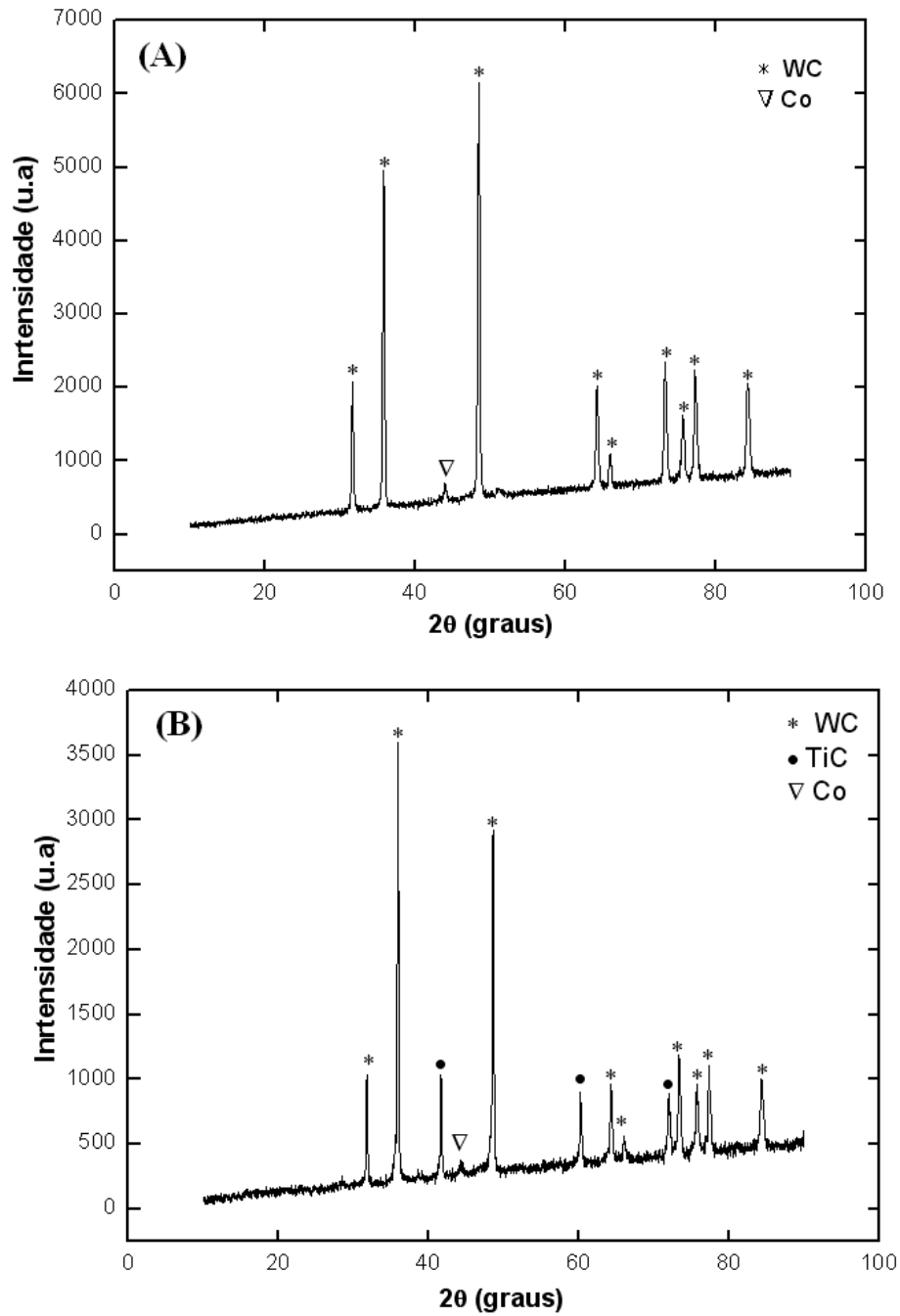


Figura 3.3 - (A) Espectro de difração de raios-X da amostra da broca de WC-Co com grãos de WC pequenos; (B) Espectro de difração de raios-X da amostra do inserto de WC-Co com aditivo de TiC com grãos de WC grandes e alta concentração de TiC.



Figura 3.4 - Amostra de carboneto de tungstênio com diâmetro de 10 mm e espessura de 2 mm após polimento e limpeza, antes da boretação.

A temperatura de boretação a 1000°C apresenta maior eficácia no processo de termodifusão de boro fornecendo uma maior camada de boreto com espessura em torno de 5 a $10\ \mu\text{m}$ de profundidade o que fornece maior resistência ao desgaste.

Após o tratamento térmico foi feita difração de raios-X na superfície do substrato boretado para se determinar a composição da fase formada. Foi feito, também, um corte na seção transversal da amostra e análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3 Pós para o processo de boretação do substrato.

Na boretação foram usadas misturas de pós de carboneto de silício (SiC), carboneto de boro (B_4C), fluoborato de potássio (KBF_4) e grafite (C). O carboneto de boro é o pó que fornecerá o boro (como agente doador) que será termodifundido na superfície do substrato para formar uma superfície boretada. Como o boro tem afinidade por oxigênio com formação de óxido de boro foi adicionado uma grande quantidade de SiC (como agente diluente) a fim de impedir a formação do óxido e consumo do boro já no início do processo de termodifusão.

A fim de impedir a migração do carbono da superfície para o meio (mistura de pós), e conseqüente fragilização da superfície por falta de carbono, foi adicionado grafite na mistura de pós para manter o equilíbrio de carbono da superfície. O fluoborato de potássio,



Figura 3.5 - Cadinho de aço inoxidável 304 com altura de 60 mm (ou 50 mm), diâmetro interno de 28 mm e espessura de parede de 3 mm.

KBF_4 , foi adicionado na mistura a fim de funcionar como agente ativador fornecendo boro ativo para termodifundir na superfície do substrato.

Esses pós foram pesados num becker usando uma balança analítica e posteriormente misturados num almofariz a fim de se obter uma mistura homogênea. A mistura foi feita de forma que numa mistura com 100% em peso dos pós, enquanto a porcentagem em peso do pó de B_4C era variada, a porcentagem em peso do KBF_4 e grafite permaneciam constantes e a porcentagem em peso do SiC era o que faltava para os 100% em peso da mistura.

3.4 Limpeza das amostras após boretção.

Após o processo de termodifusão, as amostras retiradas do cadinho foram lixadas com lixa de granulometria 2000, para retirada do excesso de pós, e em seguida foi feita uma limpeza com acetona num banho de ultrassom.

Mesmo com a limpeza da superfície polida das amostras com acetona no ultra-som elas ainda apresentavam resquícios de pós aderidos à superfície e isso foi evidenciado pela coloração escura em regiões da superfície polida. Esses resíduos foram, provavelmente,

uma das causadoras da delaminação do filme após a deposição de diamante em várias amostras.

Para contornar esse problema, após o lixamento com a lixa 2000 e limpeza com acetona no ultra-som, foi feito polimento superficial para limpeza da superfície do substrato em um feltro de $1\mu\text{m}$ com álcool isopropílico e posterior corrosão ácida usando $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por um tempo de no máximo 1 minuto em um banho de ultra-som seguido por limpeza com água e secagem com acetona.

3.5 Corrosão química no substrato antes da boretção.

Numa determinada parte do trabalho foram feitos dois tipos de corrosões superficiais antes da boretção, sendo uma corrosão alcalina e uma corrosão ácida. Na corrosão alcalina foi usado reagente de Murakami $KOH + K_3[Fe(CN)_6 + H_2O$, nas proporções em massa de 2:3:20. Essa corrosão ataca os grãos de carboneto de tungstênio, tornando-os rugosos, o que facilita a adesão do filme de diamante. Para retirada de cobalto superficial foi feita uma corrosão ácida de $H_2SO_4 + H_2O_2$ nas proporções volumétricas de 2:8; após essas corrosões as amostras foram limpas com água deionizada em um banho de ultra-som e secas com acetona. Esse tipo de corrosão pode efetivamente remover parte do cobalto superficial em taxas de corrosões que podem variar entre 0,8-1,0 $\mu\text{m}/\text{min}$. A [Figura 4.14](#) mostra a micrografia de uma dessas amostras após a corrosão superficial, nessa micrografia fica evidente a retirada do cobalto superficial identificada por buracos nos contornos dos grãos de carboneto de tungstênio.

3.6 Semeadura do substrato para deposição de diamante.

A fim de facilitar a nucleação de diamante, a superfície do substrato foi impregnada com pó de diamante com tamanho de grão de $0,25\mu\text{m}$ da De Beers Synthetic Diamond em líquido dispersante de hexano em banho de ultra-som por 1h. Esse método consiste na ultra-sonificação de uma dispersão de pó de diamante em um líquido dispersante, juntamente com o substrato boretado, o que é eficaz para aumentar a taxa de nucleação e crescimento de diamante na superfície do substrato.

Durante a ultra-sonificação as partículas de diamante colidem com a superfície do substrato resultando em uma erosão superficial. A superfície adquire uma morfologia com ondulações e cantos vivos apropriados para a nucleação do carbono do diamante; resíduos de pó de diamante também são incorporados na superfície formando núcleos estáveis. Após esse processo, de semeadura de diamante na superfície do substrato, a amostra foi colocada em um reator de filamento quente para o processo de deposição de diamante.

3.7 Reatores de filamento quente para deposição de diamante.

Após o estudo da interface através do processo de boretção nas amostras de carboneto de tungstênio com cobalto foi iniciada a deposição de filmes de diamante nesse substrato. Os filmes de diamante foram crescidos através técnica de deposição química a partir da fase vapor (Hot Filament Chemical Vapor Deposition - HFCVD) usando filamento de tungstênio com $250\mu\text{m}$ e uma temperatura de aquecimento do filamento em torno de 2200°C .

Foram usadas misturas gasosas com 2% de CH_4 e 98% H_2 em volume com fluxo total de 100 a 400 sccm, com uma pressão de 50 Torr no interior do reator. A [Figura 3.6](#) mostra o reator que foi usado na deposição de diamante; nesse reator foi usado um único filamento de tungstênio com $250\mu\text{m}$ enrolado em forma de espiral com 4 a 6 voltas. Esse reator permite a deposição de diamante a taxas entre 1 e $5\mu\text{m/h}$, com a temperatura do substrato variando entre 400 e 1050°C . Esses reatores são desenvolvidos para obter um bom controle do processo de deposição o que permite um controle de sua influência na interferência da fase gasosa com o substrato.

Ao final do experimento, o gás CH_4 foi desligado para cessar a deposição de diamante e o gás H_2 permaneceu ligado até o final do resfriamento. A permanência desse gás é para evitar a formação de carbono amorfo na superfície do substrato. A fim de minimizar a formação de estresse térmico entre o filme do diamante depositado e o substrato, a temperatura foi diminuída lentamente com auxílio de um temporizador que reduzia gradativamente a corrente da fonte de alimentação elétrica do filamento, deixando amostra resfriar por aproximadamente 2 a 3h.

A vantagem de se utilizar esse tipo de reator é a de se obter maior taxa de deposição devido à utilização de filamento em forma de espiral. No entanto o problema de se utilizar esse tipo de reator se deve ao abaulamento do filamento durante o processo de carbonetção. O filamento, a partir de 800°C começava a deformar, aproximando-se do substrato, isso ocorre porque durante a carbonetção o carbono difunde nos contornos de grão do filamento de tungstênio provocando a distorção dos grãos e conseqüentemente o abaulamento do filamento. Mesmo com a carbonetção lenta algumas vezes esse problema é inevitável o que leva a perda do experimento.

Durante os experimentos não estávamos tendo controle de temperatura do reator e porta substrato o que nos levou a mudar para um tipo de reator no qual 6 filamentos são esticados sobre o substrato. Nesse reator, o controle de temperatura do suporte de substrato, controle de fluxos de gases, controle da altura do substrato/filamento são independentes o

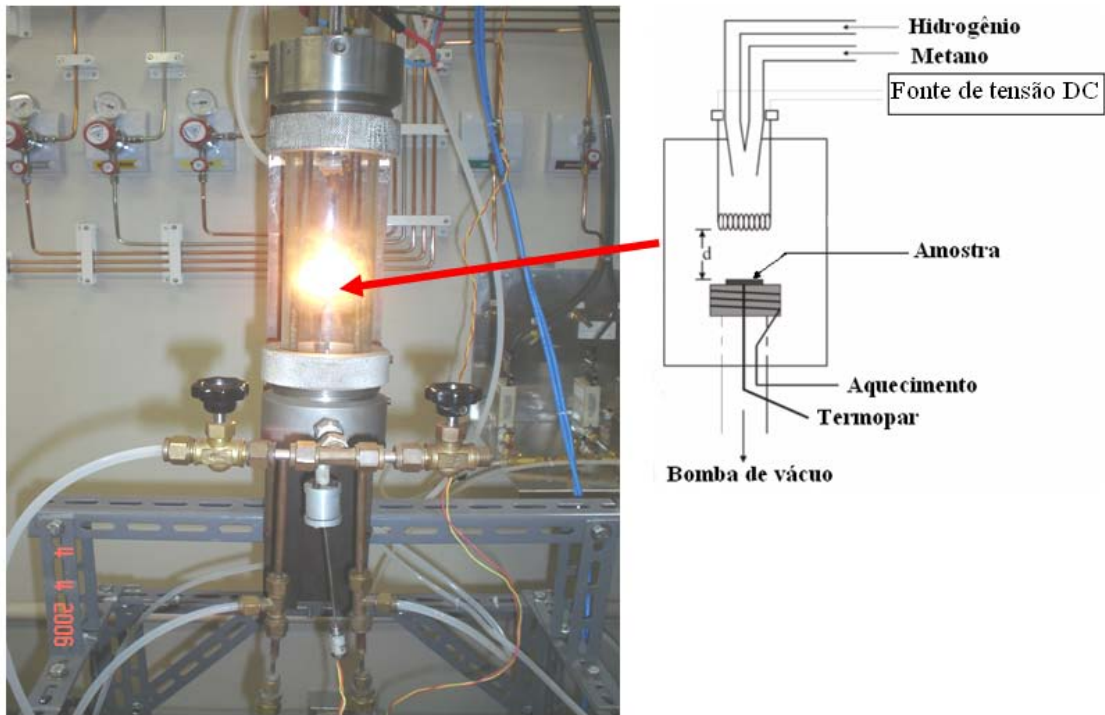


Figura 3.6 - Reator de filamento quente para deposição de diamante com um único filamento de tungstênio com diâmetro de $250\mu\text{m}$ enrolado em forma de espiral com 4 a 6 voltas

que nos dava maior segurança durante o processo de deposição de diamante. Além do que, como os filamentos eram colocados esticados, não tínhamos o problema do abaulamento do filamento durante a carbonetação como ocorria no reator com filamento disposto em forma de espiral.

A partir dessa mudança, passamos a obter bons resultados de deposição de diamante no carboneto de tungstênio com cobalto e isso mostrou que o tipo de reator influencia no sucesso da qualidade do filme de diamante. A [Figura 3.7](#) mostra o reator de filamentos esticados que foi utilizado na deposição de diamante no carboneto de tungstênio.

Nesse reator foram feitas deposições de diamante no substrato de carboneto de tungstênio em duas condições diferentes: na primeira condição foi usado mistura de gases com 98% de H_2 e 2% de CH_4 e na segunda condição foi usando uma mistura de 98% de H_2 e 2% de CH_4 com adição de CF_4 entre 0,55% a 2,00%. A temperatura do suporte do substrato foi fixada em 730°C para se obter uma temperatura no substrato em torno de 830°C .

A adição de CF_4 à fase gasosa através da mistura de halogêneos com hidrocarbonetos promove a formação de carbono sólido inclusive o diamante. Assim como ocorre com o hidrogênio atômico, os halogênios efetuam ataque químico às fases grafiticas, prefe-

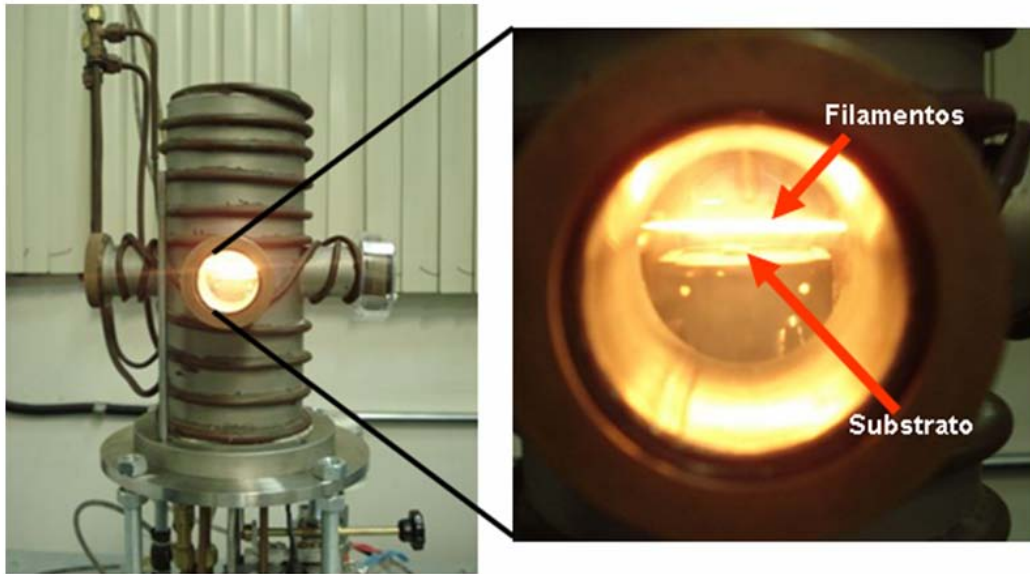


Figura 3.7 - Reator de filamento quente para deposição de diamante em que foram usados 6 filamentos de tungstênio esticados com $85 \mu\text{m}$ de diâmetro.

rencialmente ao diamante. As reações típicas dos hidrocarbonetos e flúor na fase gasosa apresentam maiores taxas e menores energias de ativação do que somente as reações entre hidrocarboneto em hidrogênio. Esse efeito provavelmente ocorre também nas reações de superfície, onde o flúor parece exercer papel importante, catalisando as reações de abstração de hidrogênio, tornando-as menos dependentes da temperatura (BARQUETE, 2002).

As caracterizações nas amostras foram feitas usando difratograma de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de espalhamento micro-Raman. O difratograma de raios-X usado nesse trabalho foi um difratograma da Philips contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação CuK_α . Os espectros foram coletados com um passo de $0,02^\circ$ a 2 de integração. Os valores de 2 utilizados na varredura variaram de 10° a 90° .

As análises de MEV nesta tese foram feitas com o microscópio da marca JEOL, modelo JSM 5310, As imagens de MEV foram obtidas utilizando uma voltagem de aceleração de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm.

A qualidade do filme depositado foi feito usando espectroscopia de espalhamento micro-Raman sistem 2000 da Renishaw. A energia de excitação do laser de Ar^+ foi de 2,41 eV, correspondente ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é da ordem de $5 \mu\text{m}$, todos esses equipamentos estavam disponíveis no LAS/INPE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do desenvolvimento e aplicação dos métodos de preparação da interface sobre o substrato de carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto pela formação de uma camada boretada na superfície do substrato, através de um processo de termodifusão de boro. Essa interface é produzida para tornar viável a deposição de diamante CVD sobre este importante substrato.

Esse tipo de interface é usada com o objetivo de formar uma camada intermediária entre o diamante e o substrato a fim de bloquear a migração de cobalto para a superfície do substrato e evitar o efeito catalítico da formação de grafite. A principal vantagem esperada desta alternativa é a aplicação do processo diretamente sobre ferramentas e materiais de WC-Co já comerciais. As ferramentas de WC-Co com cobertura de diamante CVD existentes no mercado, geralmente obtidas pela simples corrosão superficial do cobalto, normalmente exigem composições com granulometrias específicas.

O WC-Co, como já visto, é um material que pode ter diversas composições e tipos diferentes de preparação. O interesse específico deste trabalho é o desenvolvimento do processo para ferramentas típicas de WC-Co. Por isso, a maior parte dos resultados aqui apresentados se referem à formulação ISO K-10, com amostras obtidas a partir de brocas deste material. Ou seja, as principais amostras aqui relatadas tem composição média de 6% de Co e 94% de WC, com densificação típica de uma ferramenta deste tipo. Estas amostras foram escolhidas para o desenvolvimento do processo no material apenas com a presença do WC-Co, sem qualquer outro tipo de aditivo. Atualmente, em ferramentas comerciais, isto é típico apenas de ferramentas rotativas; pastilhas e insertos de usinagem normalmente apresentam aditivos, principalmente de TiC e TaC. Apesar do foco principal ter sido o desenvolvimento sobre o material ISO K-10, com alta densificação, típica de ferramentas rotativas (broca), alguns experimentos foram realizados, também, sobre insertos de ferramenta de usinagem com aditivo de TiC (que também tem alto nível de densificação) e, sobre amostras ISO K-10 de nível de densificação menor, típico de peças de WC-Co de menor custo, usadas em aplicações menos exigentes. Ambos os testes foram feitos para verificar a viabilidade de extensão do processo para outros tipos de aplicações e, aproveitamento do processo em ferramentas e/ou materiais já disponíveis comercialmente. Nos experimentos apresentados a seguir foram analisadas a estrutura cristalografica por difração de raios-X, a textura morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), a aderência do filme no substrato por indentação Rockwell C e a qualidade do diamante por espectroscopia Raman.

Os resultados serão apresentados a seguir e discutidos a fim de esclarecer a influência dos

parâmetros do processo de termodifusão e crescimento de diamante em WC-Co. Todo desenvolvimento do trabalho foi realizado no grupo de diamante e materiais relacionado (DIMARE) no INPE/SJC.

4.1 Preparação da interface do substrato de carboneto de tungstênio.

Este trabalho foi iniciado com um estudo preliminar em insertos de carbonetos de tungstênio obtido de diversos fornecedores, principalmente de materiais de baixo custo obtidos no mercado, ou amostras típicas obtidas de alguns fabricantes. A principal característica destas amostras era um baixo nível de densificação, pois nenhuma delas era feita com o objetivo de fazer ferramentas de usinagem. A falta de homogeneidade e intensa migração do cobalto para a superfície no carboneto de tungstênio foi uma das grandes dificuldades encontradas durante a boretação dessas amostras. Diversas destas amostras foram testadas, variando principalmente a temperatura de boretação entre 900°C e 1000°C . Em uma dessas amostras, durante o processo de boretação, o cobalto migrou intensamente para a superfície do substrato. A [Figura 4.1](#) mostra essa amostra e observa-se uma fina camada uniforme de cobalto na superfície do substrato. Tipicamente, neste tipo de amostra o cobalto migra para a superfície mais rápido do que a difusão de boro no interior do material, não havendo a formação de uma camada boretada.

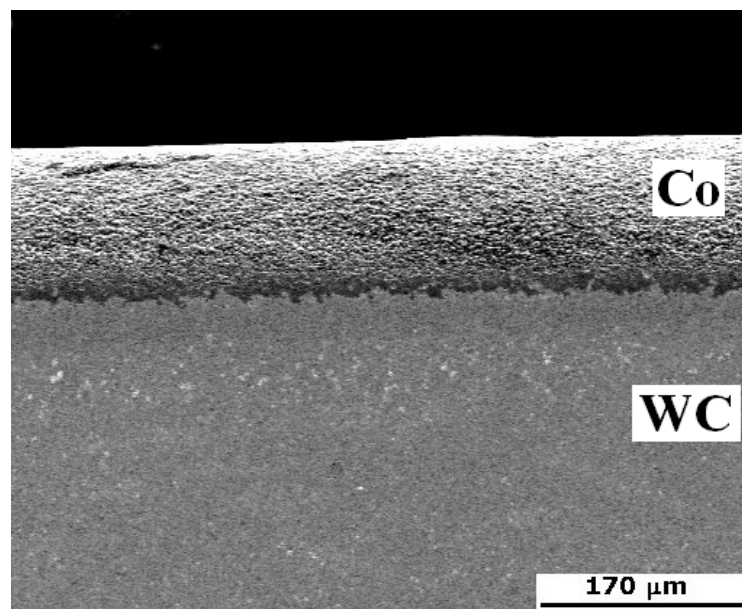


Figura 4.1 - Carboneto de tungstênio com cobalto após termodifusão com 3 % B_4C , 5% KBF_4 , 5% C , 87% SiC na temperatura de 1000° e no tempo de 5h. A camada superficial refere-se ao cobalto que migrou para a superfície do substrato.

Foram obtidas amostras com nível de densificação típicos de ferramentas onde o sério problema da migração de cobalto para a superfície foi resolvido, dessa forma o trabalho de boretção foi prosseguido com esse material.

A fim de entender a influência dos pós de SiC, B_4C , KBF_4 e C (grafite) na formação das fases durante o processo de boretção foram feitos experimentos de boretção com variação da mistura de pós. Iniciou-se uma séries de boretções em substratos de WC-6%Co com aditivo de TiC. Estas amostras foram obtidas por doação da empresa Villares, de insertos de ferramenta de usinagem já usados.

No primeiro conjunto de experimentos a porcentagem em peso do pó de B_4C foi fixada em 3% e a porcentagem em peso do pó de KBF_4 foi sendo variada, mantendo-se fixa a porcentagem em peso do carbono. A tabela 4.1 mostra esses valores com a temperatura e tempo de boretção.

Tabela 4.1 - Boretção do WC-Co com TiC com a concentração de B_4C fixa em 3

B_4C	KBF_4	C	SiC	Temperatura/tempo
3%	0%	5%	92%	1000 ⁰ C/5h
3%	1%	5%	91%	1000 ⁰ C/5h
3%	3%	5%	89%	1000 ⁰ C/5h

As [Figura 4.2](#), [Figura 4.9\(A\)](#) e [Figura 4.10\(A\)](#) mostram os difratogramas das amostras de WC-Co com TiC, após essas boretções. Fazendo-se uma comparação do difratograma da [Figura 3.3 \(B\)](#), da amostra sem tratamento térmico, com o difratograma da [Figura 4.2](#) em que a amostra foi boretada com 3% B_4C + 0% KBF_4 + 5%C + 92% SiC, foi observado que não ocorreu a formação de fases na superfície do substrato e isso mostra que o uso do agente ativador, KBF_4 , é importante para que ocorra a difusão de boro no interior do substrato.

Foi feita uma nova mistura de pós, agora com a adição de 1% de KBF_4 , de forma que a nova mistura passou a ter: 3 % B_4C + 1% KBF_4 + 5% C + 91% SiC e boretado na temperatura de 1000⁰C no tempo de 5 horas. O difratograma da [Figura 4.9 \(A\)](#) mostra que ocorreu a formação de novas fases sendo a fase ternária CoW_2B_2 em maior quantidade. Foi observado ainda que o pico de maior intensidade é a da fase CoW_2B_2 e que seus picos surgem em torno do pico de cobalto entre 40-50 graus. Dessa forma a adição de pequena quantidade de KBF_4 foi suficiente para ativar o processo, favorecendo a formação de novas fases, sendo a formação da fase ternária CoW_2B_2 preferencial no processo.

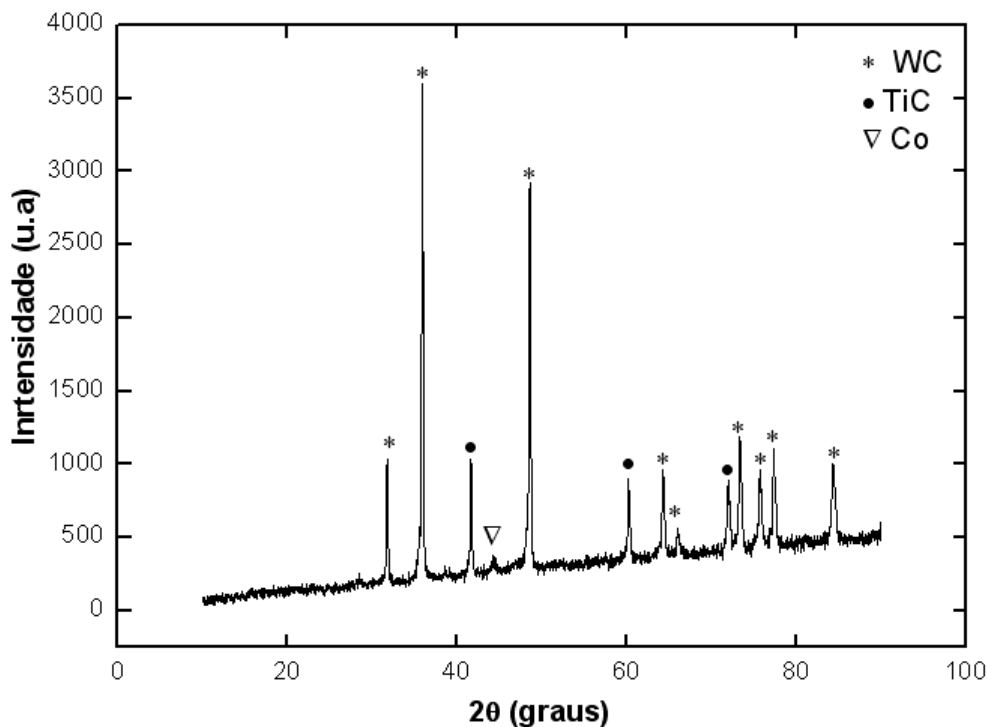


Figura 4.2 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com $3\%B_4C + 0\%KBF_4 + 5\%C + 92\%SiC$.

A quantidade do agente ativador foi aumentada de 1% para 3% de KBF_4 a fim de se verificar a variação dessas fases. A Figura 4.10 (A) mostra o difratograma de raios-X dessa amostra boretada com uma mistura de pós com $3\% B_4C + 3\% KBF_4 + 5\% C + 89\% SiC$, na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas. Foi observado um aumento na formação da fase ternária CoW_2B_2 com um pico de maior intensidade entre 40-50 graus e o surgimento da fase ternária $CoWB$ na região em torno de 70-80 graus. Foi observado ainda que o TiC não influencia na formação das fases durante o processo de boretção, permanecendo o seu pico inalterado para as diversas boretções realizadas e, sem qualquer observação de novas fases contendo titânio.

Foi feita uma nova série de experimentos, agora diminuindo a porcentagem em peso do B_4C de 3% para 1% e fixando esse valor durante as boretções. A tabela 4.2 mostra as porcentagens em peso dessa nova série de boretções.

A Figura 4.12 (A) mostra o difratograma da amostra boretada com uma mistura de pós com $1\%B_4C + 1\%KBF_4 + 5\%C + 93\%SiC$ na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas. Com a diminuição da concentração de B_4C de 3% para 1% não ocorreu a formação significativa de novas fases e sim o surgimento de pequenos picos da fase ternária $CoWB$ entre 40-50 graus. A quantidade de pós de boro usadas na boretção não foi suficiente

Tabela 4.2 - Boretação do WC-Co com TiC com a concentração de B_4C fixa em 1

B_4C	KBF_4	C	SiC	Temperatura/tempo
1%	1%	5%	93%	1000 ^o C/5h
1%	2%	5%	92%	1000 ^o C/5h
1%	3%	5%	91%	1000 ^o C/5h

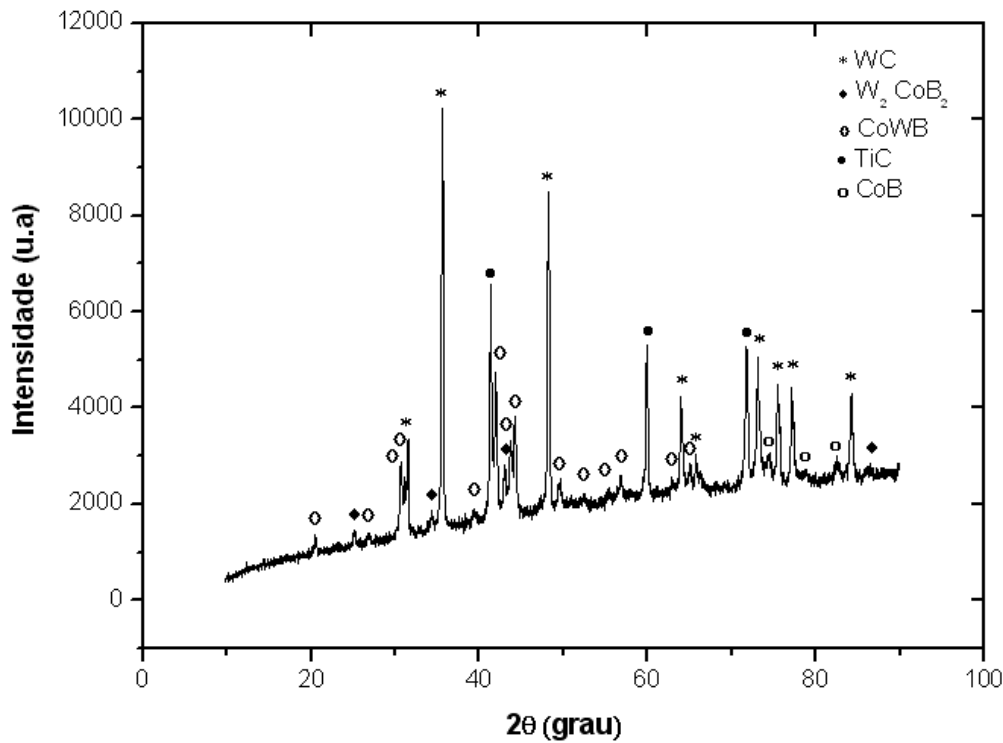


Figura 4.3 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000^oC no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com 1% B_4C + 2% KBF_4 + 5%C + 92% SiC.

para boretação significativa do substrato. Com o aumento da quantidade de KBF_4 de 1% para 2%, Figura 4.11 (A), ocorre o surgimento dos picos de CoWB ou seja, a porcentagem em peso de 1% B_4C + 2% KBF_4 favorece mais a formação da fase ternária CoWB do que a formação da fase ternária CoW_2B_2 . Com o aumento de 2% para 3% de KBF_4 , Figura 4.4, foi observado o surgimento de alguns picos de baixa intensidade de CoB na região entre 50-80 graus e alguns picos de CoWB, no entanto a fase ternária CoW_2B_2 provelece no meio. Isso mostrou que com o aumento de KBF_4 favoreceu a formação dessa fase ternária.

Fazendo-se uma análise no diagrama de fases do sistema ternário do Co-W-B, Figura 2.9, podemos observar que a figura mostra apenas uma pequena parte do diagrama de fases e que as transformações ocorrem numa faixa estreita do diagrama, canto inferior esquerdo. A maior região do diagrama é a de transformação da fase CoW_2B_2 , por esse motivo ocorre

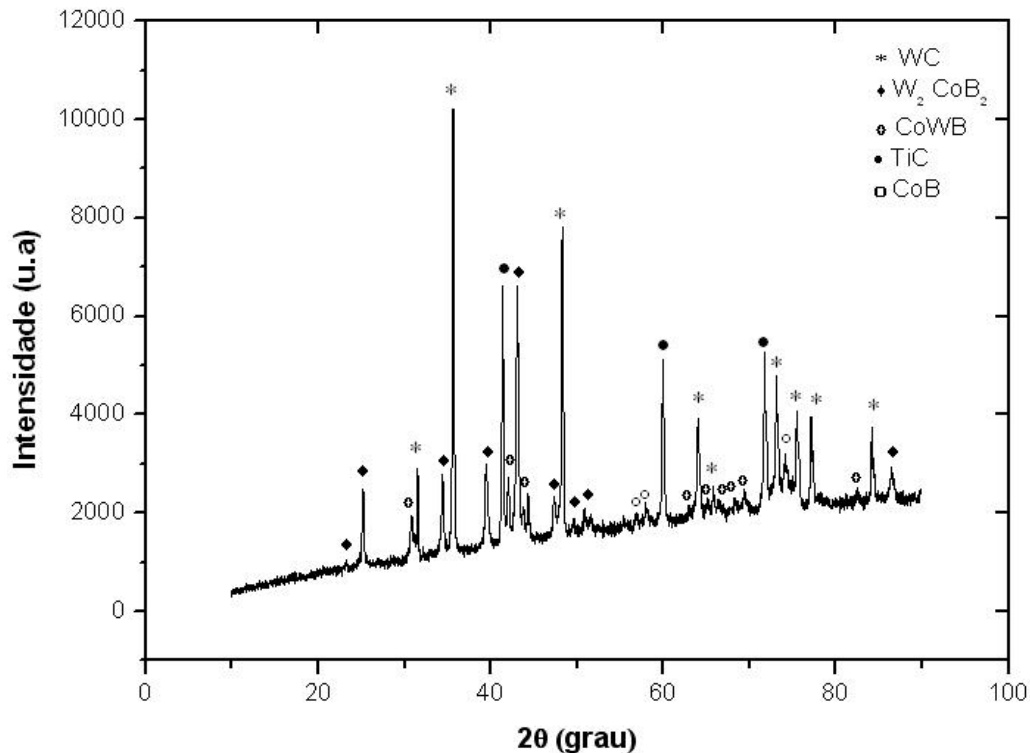


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co com TiC boretada na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós com $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 5\%C + 91\%SiC$.

uma maior tendência a formação da fase CoW_2B_2 do que de outras fases pois essa fase é a mais estável. A região de transformação de fases do $CoWB$ é muito pequena, dentro do círculo de histerese, desta forma, qualquer variação no sistema favorece a formação da fase CoW_2B_2 . As regiões de CoB e Co_2B são muito estreitas e de difícil obtenção já que a formação da fase ternária $CoWB$ é mais estável. No mesmo diagrama de fases pode-se observar ainda que a formação dessas fases ocorre numa baixa porcentagem atômica de boro e alta porcentagem atômica de cobalto. O esquema da [Figura 4.5](#) mostra a tendência da formação das fases ao fixar a porcentagem em peso do pó de boro em 3% e 1% com a variação das porcentagens do agente ativador, KBF_4 . Verifica-se nesse caso que a tendência a formação da fase CoW_2B_2 cresce à medida que a porcentagem em peso do agente ativador vai aumentando, em outras palavras, quanto mais boro difunde para o interior do substrato maior é a tendência para a formação da fase ternária CoW_2B_2 e isso está de acordo com o diagrama de fases da [Figura 2.9](#), em que mostra que quanto mais boro no meio, maior a tendência de formação da fase ternária CoW_2B_2 .

Até então os experimentos estavam sendo feitos com amostras de WC-Co com TiC e a partir desse ponto passaram a ser usadas amostras obtidas da broca de carboneto de tungstênio com ponta de TiN, [Figura 3.1](#)(grau ISO K10), para fazer os experimentos.

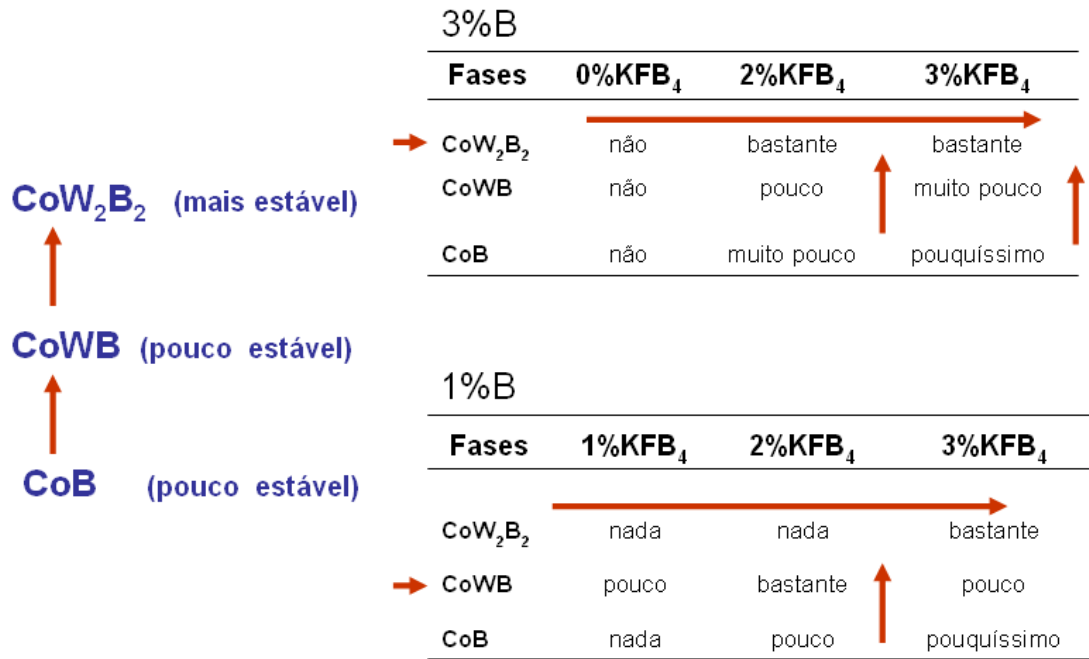


Figura 4.5 - Aumento da fase CoW_2B_2 com o aumento da concentração do agente ativador.

Vale resaltar que devido a esse material ser muito duro as amostras eram cortadas num equipamento de corte com disco de diamante e o tempo de corte era muito longo, chegando a levar de 2 a 3 dias, para a obtenção de cada amostra. O uso de amostras com TiC e o prosseguimento dos experimentos com amostras sem TiC não influenciou os resultados. Dessa forma pudemos continuar os experimentos com as amostras de WC-Co obtidas da broca com ponta de TiN.

Dando continuidade, foram feitos experimentos para se avaliar a influência do aumento da porcentagem em peso da grafite no processo de boretção e formação de fases na superfície do substrato. A tabela 4.3 mostra a porcentagem em peso dessa mistura de pós em que foram fixadas as porcentagens em peso do B_4C e do KBF_4 .

Tabela 4.3 - Boretção do WC-Co com a concentração de B_4C e KBF_4 fixas.

B_4C	KBF_4	C	SiC	Temperatura/tempo
1%	3%	10%	86%	1000 ⁰ C/5h
1%	3%	20%	76%	1000 ⁰ C/5h

A Figura 4.6 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra boretada com uma mistura de pós contendo porcentagens em peso de 1% B_4C + 3% KBF_4 + 10%C + 86% SiC na

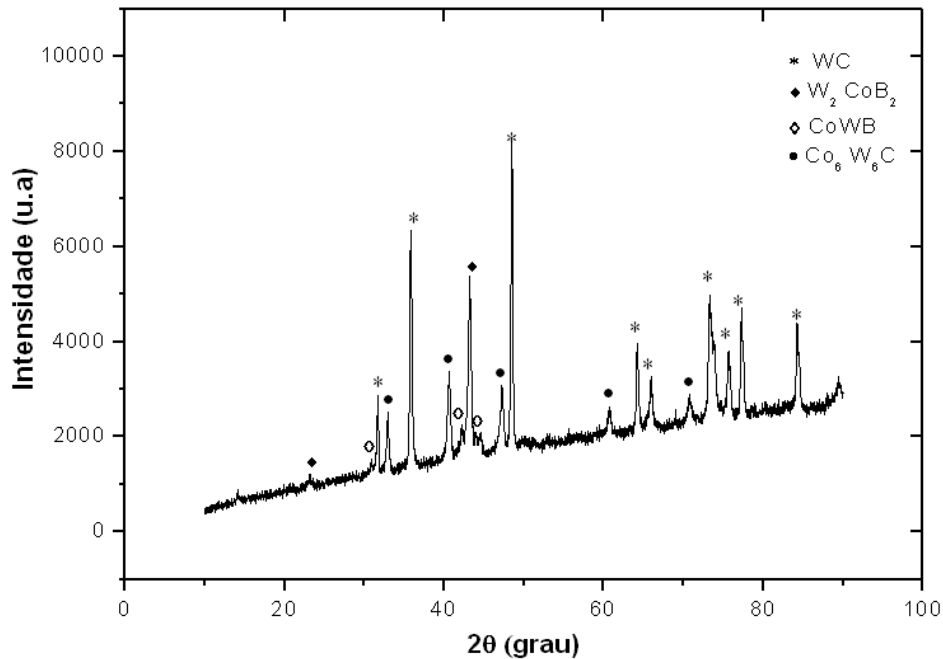


Figura 4.6 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada (e carbonetada) na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 10\%C + 86\%SiC$.

temperatura de 1000°C no tempo de 5h. Foi observado o surgimento de uma nova fase Co_6W_6C na superfície do substrato após a boretção. Isso ocorreu devido ao aumento da concentração de carbono no meio reacional o que favoreceu a difusão de parte do carbono excedente na superfície do substrato. Foi feita uma nova boretção com o aumento da porcentagem em peso de carbono de 10% para 20% a fim de se verificar o aumento dessa fase.

A [Figura 4.13 \(A\)](#) mostra o difratograma de raio-X dessa amostra boretada com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 20\%C + 76\%SiC$. Na análise desse difratograma, não foi observada variação das fases na superfície do substrato com o aumento da porcentagem em peso de carbono.

Provavelmente, com o aumento da grafite ocorreu a saturação de carbono na superfície do substrato durante o processo de termodifusão. Foi observado que existe uma competição entre a formação de fases boretadas e a formação de fases carbonetadas na superfície do substrato, sendo que CoW_2B_2 é a fase que prevalece com maior pico entre 40-50 graus. A fase Co_6W_6C é chamada fase- η (eta) instável em temperaturas acima de 1100°C ; acima dessa temperatura essa fase se decompõe nas fases Co_3W_3C e fase- μ (Co_7W_6) ([TAKESHI; NARUKI, 2002](#)).

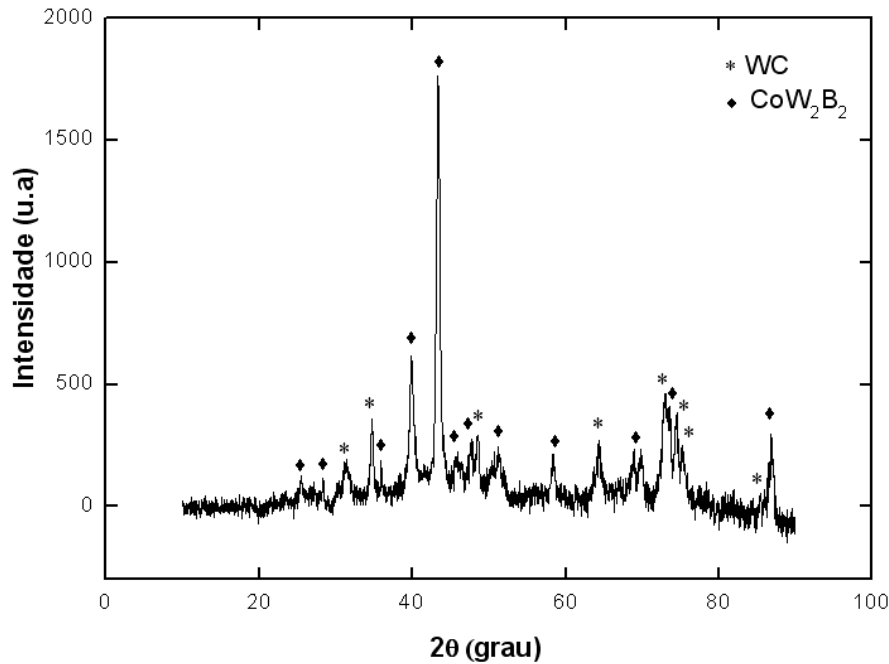


Figura 4.7 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $70\%B_4C + 15,5\%KBF_4 + 1,5\%La_2O_2 + 13\%Na_2CO_3$.

Como em todos os experimentos a fase ternária CoW_2B_2 era a que prevalecia, passamos então a formar essa fase em grande quantidade com o aumento da porcentagem em peso de B_4C . Uma outra alternativa seria usar a mistura de pós proposto Wang (WANG et al., 2006a) que continha $70\%B_4C + 15,5\%KBF_4 + 1,5\%La_2O_2 + 13\%Na_2CO_3$ e estava apresentando bons resultados. Passamos então a fazer alguns experimentos nessa linha de trabalho. Dessa forma, foram feitas boretagens em algumas amostras de WC-Co usando essa mistura de pós na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5h.

A Figura 4.7 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra de WC-Co boretada nessas condições. Observamos que o surgimento da fase ternária CoW_2B_2 foi evidente na superfície dessa amostra usando a mistura de pós indicada. No entanto a quantidade de pó de boro usada para boretção de amostras nessas condições é muito alta ($70\%B_4C$), o que inviabiliza o uso dessa mistura de pós. E como a aquisição de pó de boro é muito dispendiosa, resolvemos abandonar essa linha de trabalho e retornar as boretções usando fluoborato de potássio e carboneto de silício.

A quantidade de B_4C foi aumentada para que fosse obtida a máxima difusão de boro no interior do substrato usando uma mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$. A Figura 4.8 mostra o difratograma de raios-X de uma amostra boretada nessas condições e na temperatura de $1000^{\circ}C$ com o tempo de 5h. Fazendo-se uma comparação

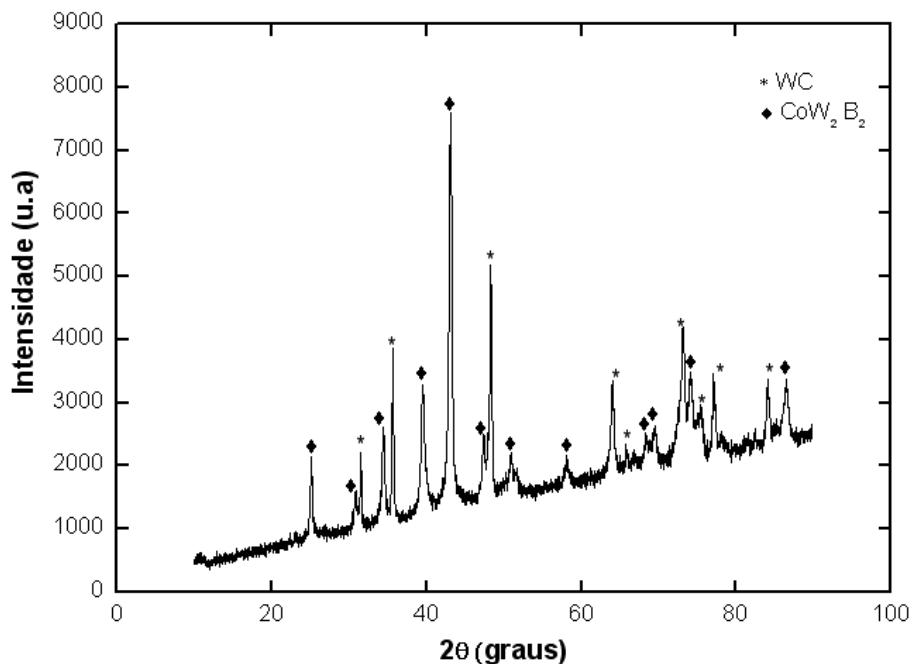


Figura 4.8 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$.

da Figura 4.8 com a Figura 4.7 pode-se observar que com uma quantidade menor de B_4C conseguiu-se obter os mesmos resultados de boretção. Em algumas boretções conseguiu-se obter essa fase ternária com uma quantidade de B_4C menor do que 15%. No entanto a desvantagem de usar pequena quantidade de pó se deve a difícil homogeneidade desse pó na mistura o que leva a obtenção de amostras com fases diferentes da que se deseja obter. Sendo assim, foi mantida a quantidade de 15% de boro para garantir o resultado esperado.

Esta fase de experimentos, para um entendimento mais completo do processo de boretção e sua dependência com a composição da mistura de pós de boretção, foi de extrema importância por dois motivos: o primeiro é que na literatura a composição adequada para a boretção não é descrita; a segunda é que, apesar de alguns autores terem tido sucesso em obter filmes de diamante aderentes sobre substratos de WC-Co preparados pela boretção, seus estudos não identificam quais fases são efetivas em obter os altos níveis de aderência descritos. Com a realização destes experimentos foi obtido real controle das fases formadas, para um estudo mais parametrizado do processo de deposição de filmes de diamante aderentes.

Após o estudo de boretção, passamos para a segunda fase do trabalho que foi o crescimento de diamante nesses substratos boretados nas condições descritas no item anterior.

Vale ressaltar que os crescimentos de diamante foram feitos num reator de filamento de tungstênio em forma de espiral (Figura 3.6) nas condições já descritas no item de 3.7 da parte de Metodologia. A vantagem de se utilizar esse tipo de reator é a de se obter uma maior taxa de deposição em menor tempo devido à utilização de filamento em forma de espiral. No entanto, conforme mencionado anteriormente, o problema da utilização desse tipo de reator se deve ao abaulamento do filamento durante o processo de carbonetação do filamento de tungstênio. Sendo assim, as primeiras deposições de diamante feitas nesse tipo de reator numa temperatura entre 750°C e 800°C e no tempo de 5h, resultaram na delaminação do filme. Para compreender este efeito, foi feito difratograma de raios-X nas amostras para verificar as mudanças de fases ocorridas naquelas condições.

Numa explicação geral para o que ocorreu, pode-se dizer que as amostras que foram boretadas com pouco boro e que apresentaram pouca ou nenhuma mudança de fases, como as amostras da Figura 4.12 (A) e Figura 4.2 (boretadas, respectivamente, com: $1\%B_4C + 1\%KBF_4 + 5\%C + 93\% \text{SiC}$ e $3\%B_4C + 0\%KBF_4 + 5\%C + 92\% \text{SiC}$) voltaram a condição inicial de WC-Co com TiC. Isso significa que a quantidade de boro foi insuficiente para formar uma camada grossa de boreto que impedisse a migração do cobalto para a superfície do substrato.

As Figura 4.9 (B), Figura 4.10 (B) e Figura 4.11(B) mostram os difratogramas de raios-X das amostras boretadas após o crescimento de diamante. Foi observado que não ocorreu mudança de fases na superfície do substrato boretado após o crescimento de diamante; que ocorreu na temperatura entre $750\text{-}800^{\circ}\text{C}$. Certamente essa temperatura foi insuficiente para fornecer aderência ao filme de diamante na superfície do substrato.

Fazendo um resumo geral do que ocorreu nessas amostras após o crescimento de diamante, podemos dizer que a fase binária, CoB, é de difícil obtenção (o que é comprovado pela região limitada para formação dessa fase no diagrama de fases ternário Co-W-B, Figura 2.9). A fase ternária CoWB surge numa condição muito específica de mistura de pós sendo de difícil obtenção (veja a região limitada pelo círculo de histerese do diagrama de fases ternário Co-W-B, Figura 2.9), e não fornece aderência ao filme de diamante. A fase que persiste após a boretação e após o crescimento de diamante é a fase ternária CoW_2B_2 e apesar de também não dar aderência ao filme de diamante, forma uma camada grossa e estável que impede a migração de cobalto para a superfície do substrato.

A Figura 4.13 mostra o difratograma de raios-X da amostra que foi boretada (e carbonetada) com $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 10\%C + 86\% \text{SiC}$ e posterior crescimento de diamante que delaminou. Essa amostra apresentou grande quantidade da fase ternária $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, conhecida como fase- η (eta), sabe-se que essa fase não dá aderência ao filme de diamante

(KURLOV; REMPEL, 2007)(item 2.3.8 deste trabalho). Após o crescimento de diamante, o filme delaminou, no entanto manteve-se auto-sustentado. Foi observado ainda que entre o substrato e o filme delaminado havia uma fina camada de grafite. Uma análise no diagrama de fases do sistema binário de W-C,(Figura 2.5), mostra que à medida que a porcentagem em peso de carbono é aumentada, o equilíbrio desloca-se no sentido de formação de grafite, exatamente o que ocorreu entre o substrato e o filme de diamante delaminado. Nessa amostra a camada, após o crescimento de diamante, retornou a condição inicial. Dessa forma, passamos a direcionar os trabalhos no sentido de formação dessa fase ternária, CoW_2B_2 , em grande quantidade numa região profunda do substrato. Para isso foram feitas corrosões na superficiais do substrato antes da boretação para retirada de parte do cobalto superficial e permitir a formação dessa fase numa camada mais profunda do substrato; esse assunto será abordado no item seguinte.

Nessa etapa dos trabalhos foi feito a mudança de reator, de um reator em que era usado um único filamento de tungstênio em forma de espiral, (Figura 3.6, item 3.7 de Metodologia), para um reator em que 6 filamentos de tungstênio eram esticados sobre o substrato (Figura 3.7, item 3.7 de Metodologia). Nesse tipo de reator, o controle de temperatura do suporte de substrato, controle de fluxos de gases, controle da altura do substrato/filamento são independentes o que forneceu maior segurança durante o processo de deposição de diamante.

4.2 Corrosão no substrato de carboneto de tungstênio.

Como não estávamos conseguindo depositar diamante no substrato de carboneto de tungstênio, pois a fase CoW_2B_2 é preferencial no processo de boretação mas não fornece aderência ao filme de diamante, passamos então a fazer corrosões na superfície do substrato de carboneto de tungstênio para retirada do cobalto antes da boretação. A vantagem em fazer corrosões é que os grãos de carbonetos de tungstênio ficam limpos do cobalto na superfície do substrato e isso facilita a ligação do carbono ativo, proveniente do meio reacional, com os grãos de carboneto de tungstênio durante os crescimentos de diamante. Foram feitos estudos com dois tipos de corrosões: corrosão ácida e corrosão alcalina.

Na corrosão ácida foi usada $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ para retirada do cobalto e na corrosão alcalina foi usada $\text{KOH} + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$, (WANG et al., 2006b), para ataque dos grãos de carboneto de tungstênio.

Conforme explicado no item 3.5 do capítulo de Metodologia, a corrosão alcalina ataca os grãos de carboneto de tungstênio tornando-o rugoso, o que facilita a adesão do filme de diamante, e a corrosão ácida retira o cobalto superficial do substrato. Os tempos de

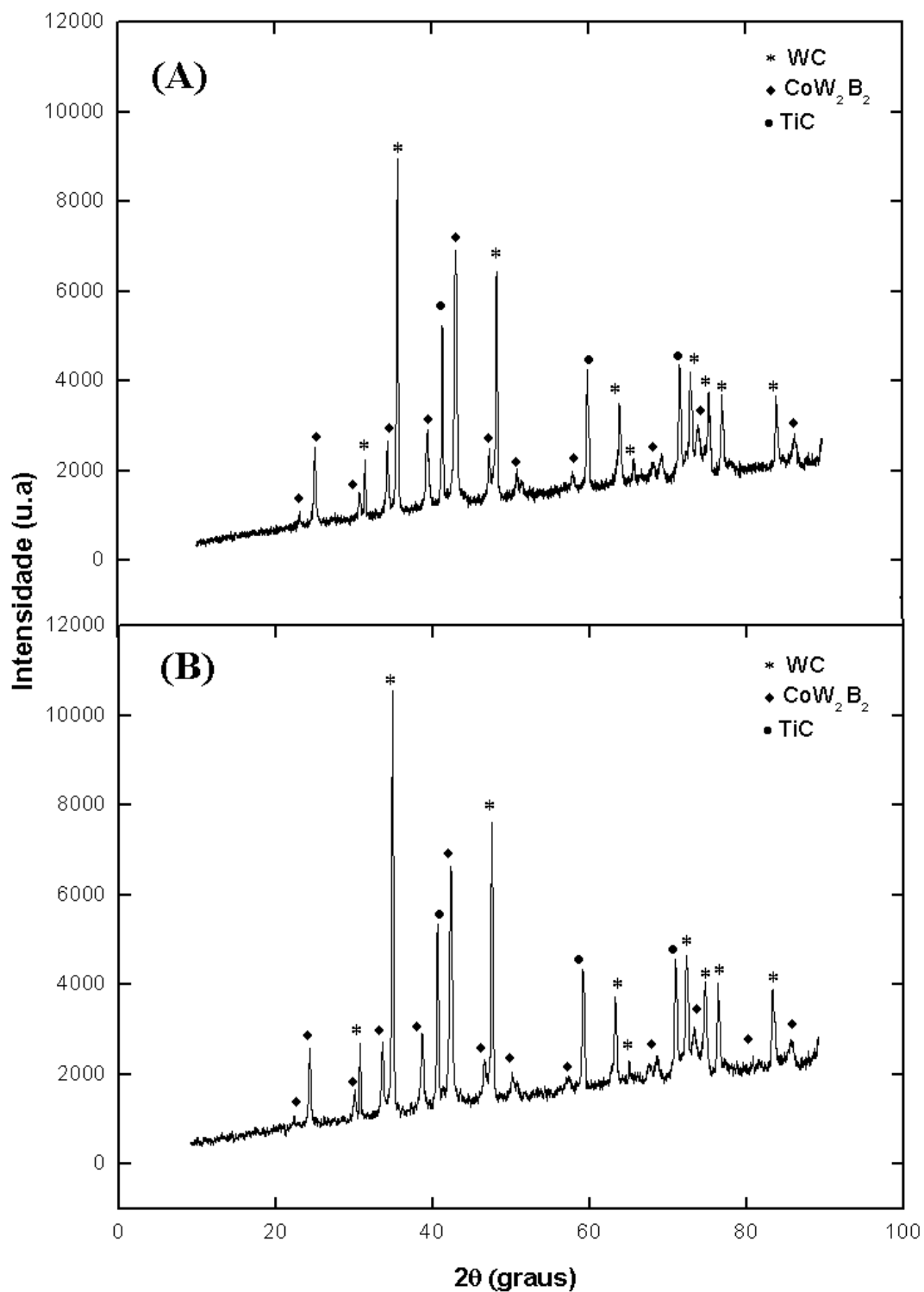


Figura 4.9 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $3\%B_4C + 1\%KBF_4 + 5\%C + 91\%SiC$ e (B) Difratoograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de 750°C .

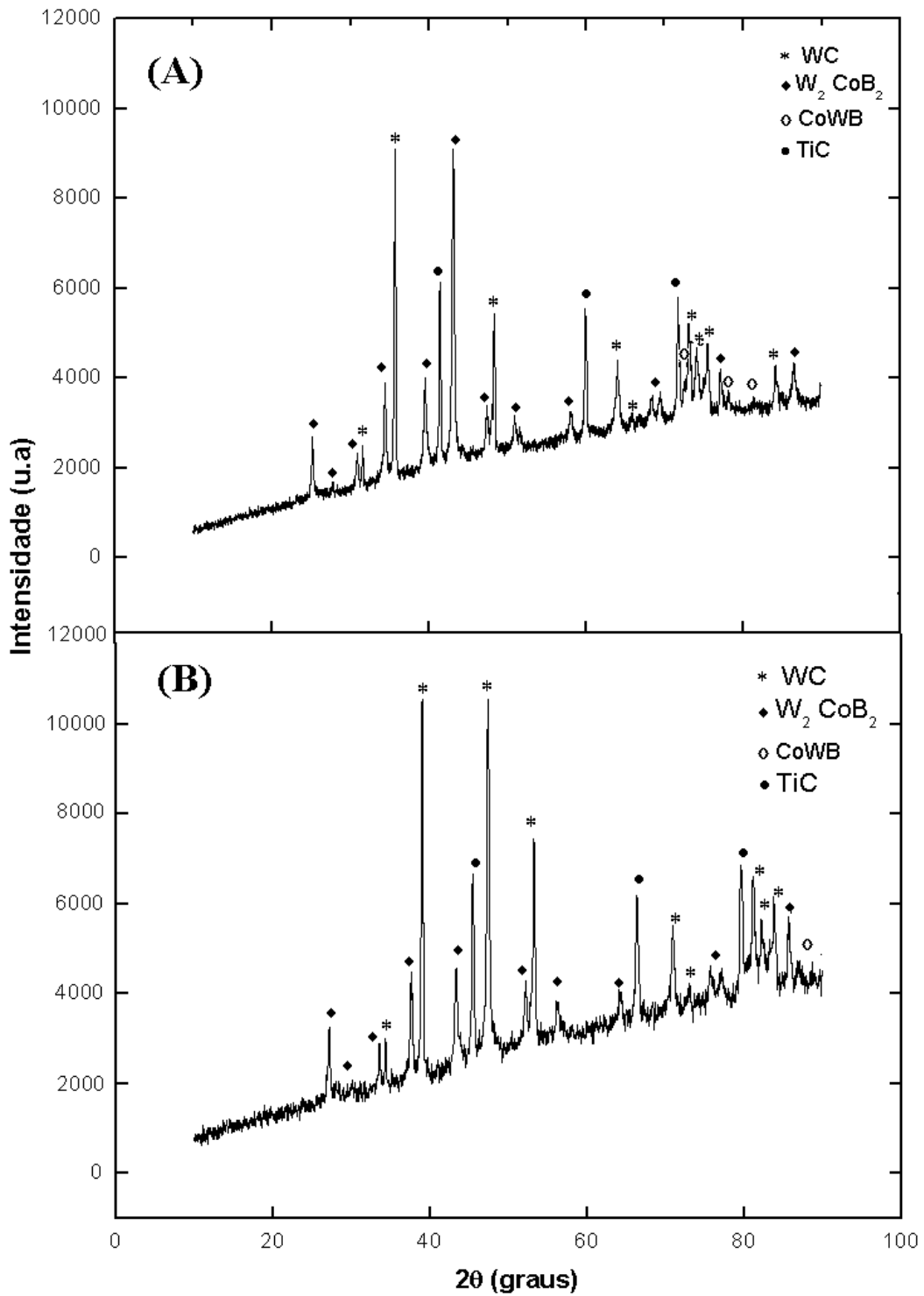


Figura 4.10 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $3\%B_4C + 3\%KBF_4 + 5\%C + 89\%SiC$ e (B) Difratoograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de $750^{\circ}C$.

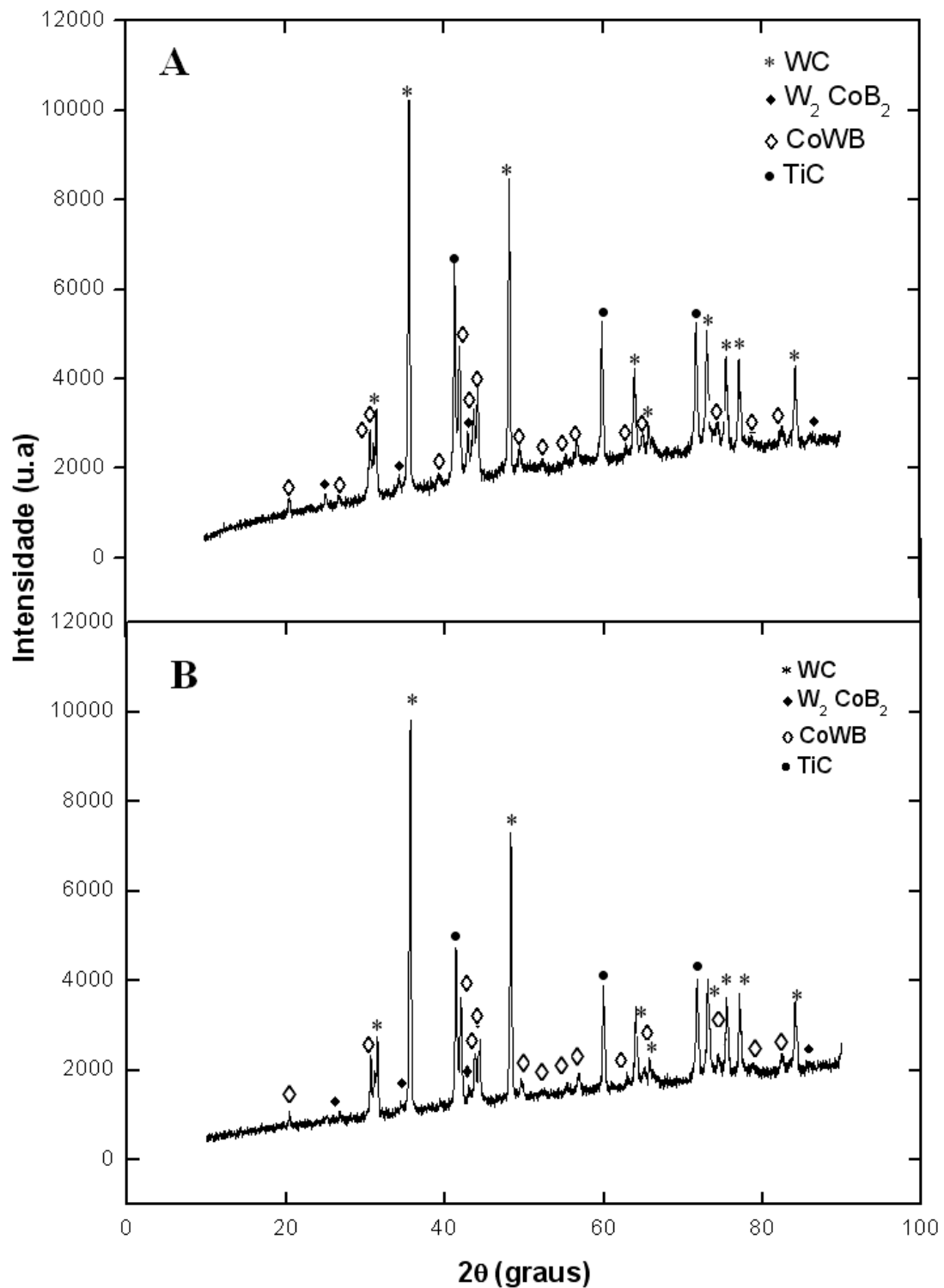


Figura 4.11 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co-TiC: (A) boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 2\%KBF_4 + 5\%C + 92\%SiC$ e (B) A mesma amostra após a deposição de diamante na temperatura de $750^{\circ}C$.

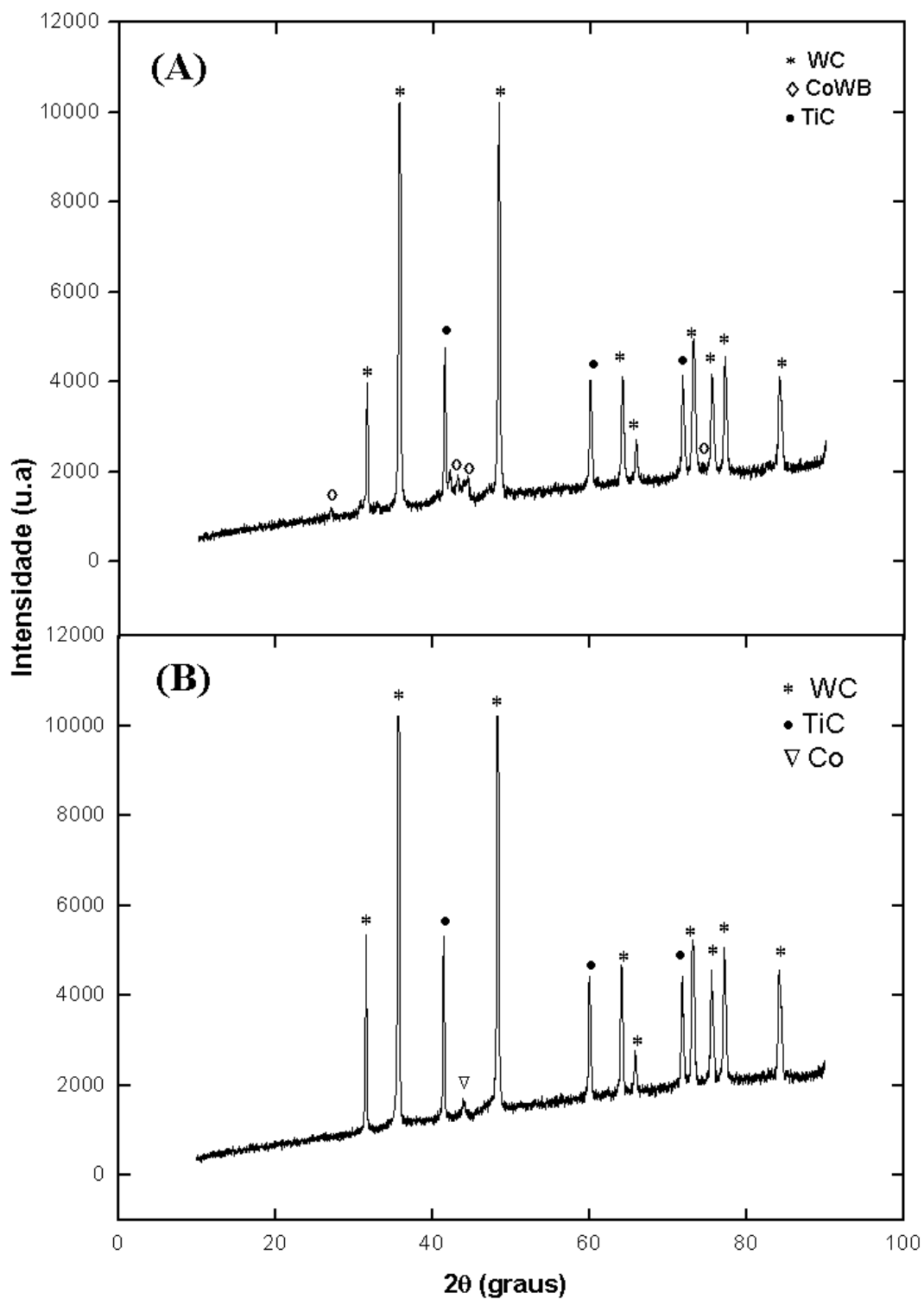


Figura 4.12 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de 1000°C no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 1\%KBF_4 + 5\%C + 93\%SiC$ e (B) Difratoograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de 750°C .

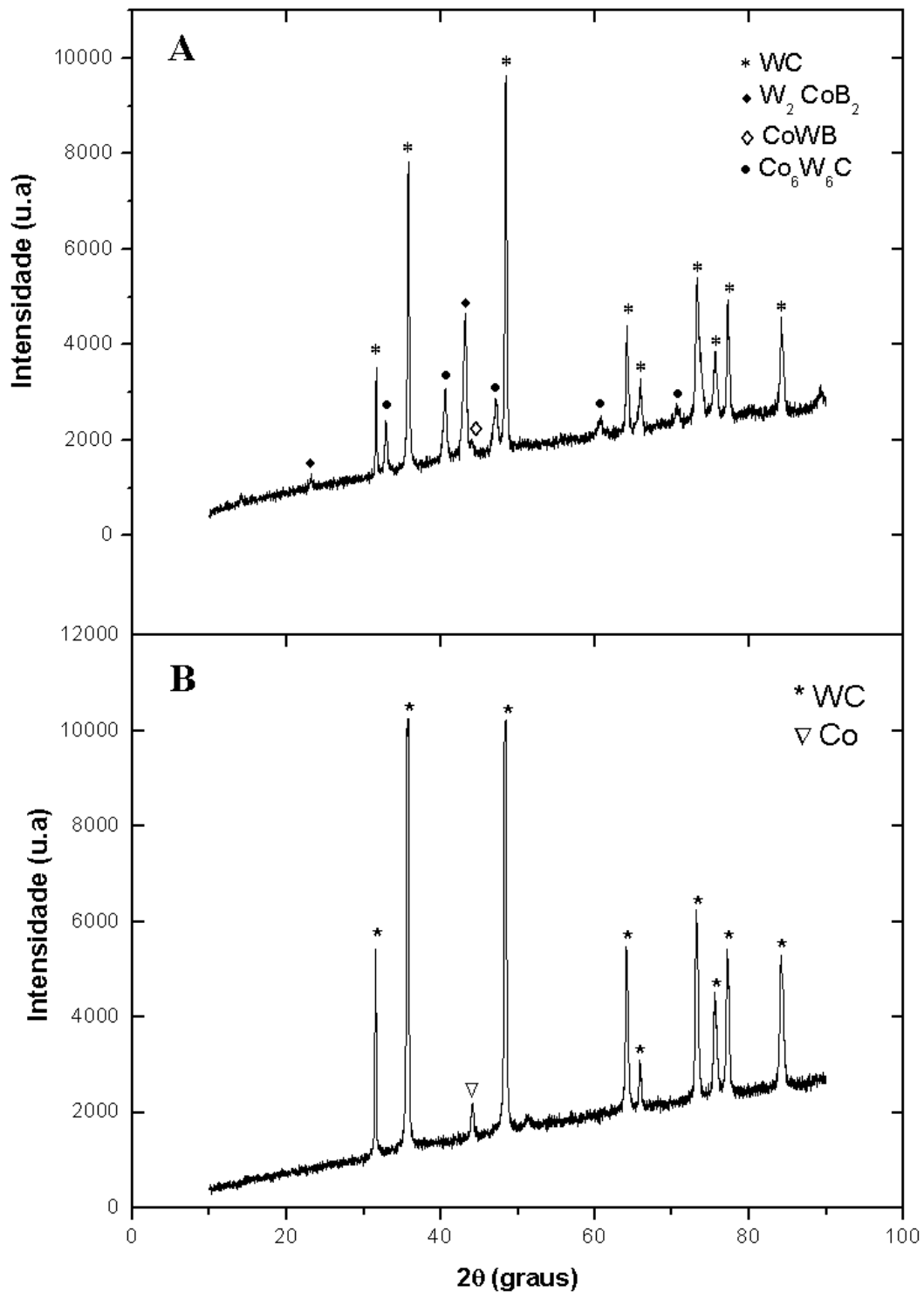


Figura 4.13 - Difratoograma de raios-X da amostra de WC-Co: (A) boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas com uma mistura de pós contendo $1\%B_4C + 3\%KBF_4 + 20\%C + 76\%SiC$ e (B) Difratoograma de raios-X da amostra após o crescimento de diamante na temperatura de $750^{\circ}C$.

corrosões foram iniciados em 5 minutos e nas amostras seguintes o tempo foi diminuído a fim de encontrar um tempo ideal de corrosão de forma que não fosse retirado cobalto em excesso para evitar a fragilização superficial devido a falta de cobalto.

A [Figura 4.14](#) mostra a superfície da amostra do WC-Co corroída com $H_2SO_4 + H_2O_2$ no tempo de 5 minutos. Nessa figura pode-se observar as regiões caracterizadas por buracos, em torno dos grãos de carboneto de tungstênio, em que o cobalto foi retirado. Após a corrosão, foi feita boretação nessa amostra usando uma mistura de pós de $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h. A [Figura 4.15](#) mostra a secção transversal dessa amostra após a boretação, nessa figura é visível a profundidade da camada corroída e a camada caracterizada pela região fragilizada. Foi feito crescimento de diamante nessa amostra e parte do filme delaminou e parte permaneceu aderido na superfície do substrato. A explicação provável para a delaminação do filme de diamante se deve ao fato de que, além da temperatura de crescimento de diamante estar baixa ($750-800^{\circ}C$), o que não favoreceu a adesão do filme de diamante no substrato, a diferença de coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme de diamante, na região fragilizada, tenha contribuído negativamente durante a diminuição de temperatura, o que ocasionou a delaminação do filme de diamante. Procuramos também fazer corrosões ácida e alcalina, na mesma amostra, pois como a corrosão alcalina corroí os grãos de WC, provavelmente haveria aderência entre o carbono ativo e o grão corroído de WC. A [Figura 4.16](#) mostra a seção transversal da amostra corroída com $H_2SO_4 + H_2O_2$ no tempo de 5 minutos e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ no tempo de 3 minutos. Nessa figura, assim como na anterior, é visível as regiões em que o cobalto foi retirado com as corrosões caracterizadas por buracos em torno dos grãos de carboneto de tungstênio. Dessa forma, tanto a corrosão ácida, como a corrosão ácida/alcalina deixam regiões fragilizadas pois essa região é formada não pelo tipo de corrosão e sim pelo tempo de corrosão feita no substrato. Essa região corroída atingiu uma profundidade em torno de $7 \mu m$ e pode ser dividida em três regiões distintas sendo:

- a) região superficial com espessura em torno de $3 \mu m$, onde existem apenas grãos de carbonetos de tungstênio;
- b) região central, com espessura em torno de $4 \mu m$, caracterizada por buracos. Provavelmente, durante o processo de boretação o boreto reagiu com o cobalto inicial arrastando parte do cobalto para dentro do substrato; deixando para trás essa fragilização;
- c) região mais profunda com espessura de camada em torno de $5 \mu m$ onde ocorreu a boretação.

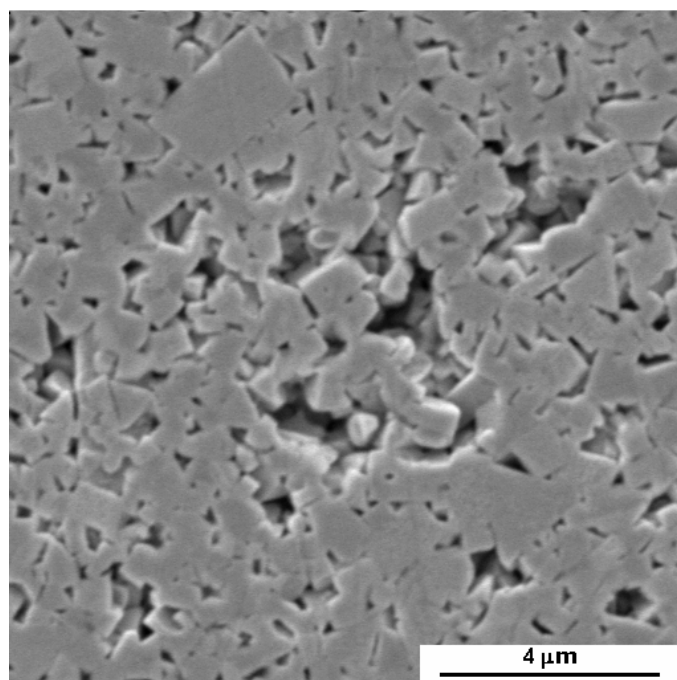


Figura 4.14 - Superfície do substrato de WC-Co corroída com corrosão ácida de $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e limpeza no ultra-som antes da boretação.

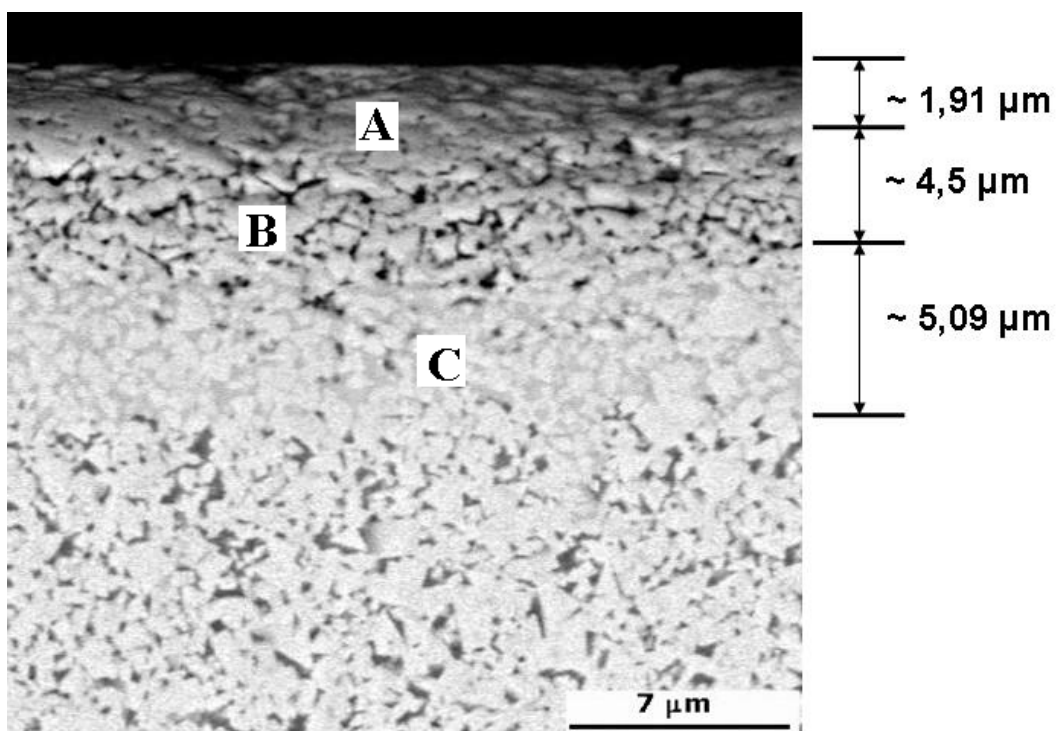


Figura 4.15 - Secção transversal da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e posterior boretação com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h. (A) região com WC, (B) região fragilizada, (C) região boretada.

Foi feito difração de raios-X nessa amostra após as corrosões e após a boretação, tanto após as corrosões quanto após a boretação haviam apenas os picos do carboneto de tungstênio. A [Figura 4.17](#) mostra o difratograma de raios-X da amostra após a boretação. Como a camada boretada se deu numa região muito profunda, em torno de $7 \mu\text{m}$ de profundidade, não foi evidenciado os picos da fase CoW_2B_2 no difratograma e isso mostra que na superfície existem apenas os grãos de WC. Vale aqui ressaltar que após a boretação foi feita limpeza na superfície do substrato boretado para retirada do excesso de pó e em seguida foi feito um leve lixamento com lixa 2000 uma posterior limpeza em acetona no ultra-som e finalmente uma limpeza ácida usando o próprio ácido usado antes da boretação. Esse cuidado foi tomado para evitar que o pó da boretação ficasse aderido na superfície do material e viesse a interferir a análise de raios-X.

Em seguida foi feito crescimento de diamante na temperatura entre $750\text{-}800^\circ\text{C}$ nessa amostra atacadas com corrosão ácida e corrosão alcalina e novamente ocorreu a delaminação de parte do filme de diamante e a provável explicação para esse insucesso se deve ao mesmo problema da baixa temperatura e da região fragilizada ocorrido na amostra preparada com corrosão ácida. Dessa forma, procuramos inicialmente, diminuir o tempo de corrosão e manter a temperatura a fim de conseguirmos diminuir ao máximo essa camada fragilizada e ao mesmo tempo não permitir que a camada contendo a fase CoW_2B_2 chegasse à superfície.

Como nossa intenção era a de fazer corrosões de forma que pudéssemos corroer o mínimo possível, a fim de retirar apenas o cobalto superficial, resolvemos fazer corrosões usando apenas ataque ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$). Dessa forma apenas uma pequena camada superficial estaria sem o cobalto o que evitaria a formação de camadas frágeis. Sendo assim, foram feitas três corrosões nos tempos de 1, 2 e 3 minutos no substrato de carboneto de tungstênio antes da boretação.

As [Figura 4.18](#) , [Figura 4.19](#) e [Figura 4.20](#) mostram a secção transversal das amostras boretadas após a corrosão ácida nos tempos de 1, 2 e 3 minutos respectivamente. A partir dessas figuras foi possível observar que com o aumento do tempo de corrosão a profundidade da camada boretada variou de 3 a $6 \mu\text{m}$. Foi observado ainda que a interface da amostra após corrosão ácida de 1 minuto apresentou uma região uniforme e sem partes fragilizadas como vinha ocorrendo nas amostras boretadas após corrosão por 5 minutos. Na amostra que foi atacada por 2 minutos e posteriormente boretada, já começou a surgir regiões fragilizadas caracterizada pela identificação clara dos contornos de grão do carboneto de tungstênio superficial com uma espessura de camada em torno de $4,20 \mu\text{m}$.

A [Figura 4.20](#) mostra que com o tempo de corrosão de 3 minutos já começaram a surgir

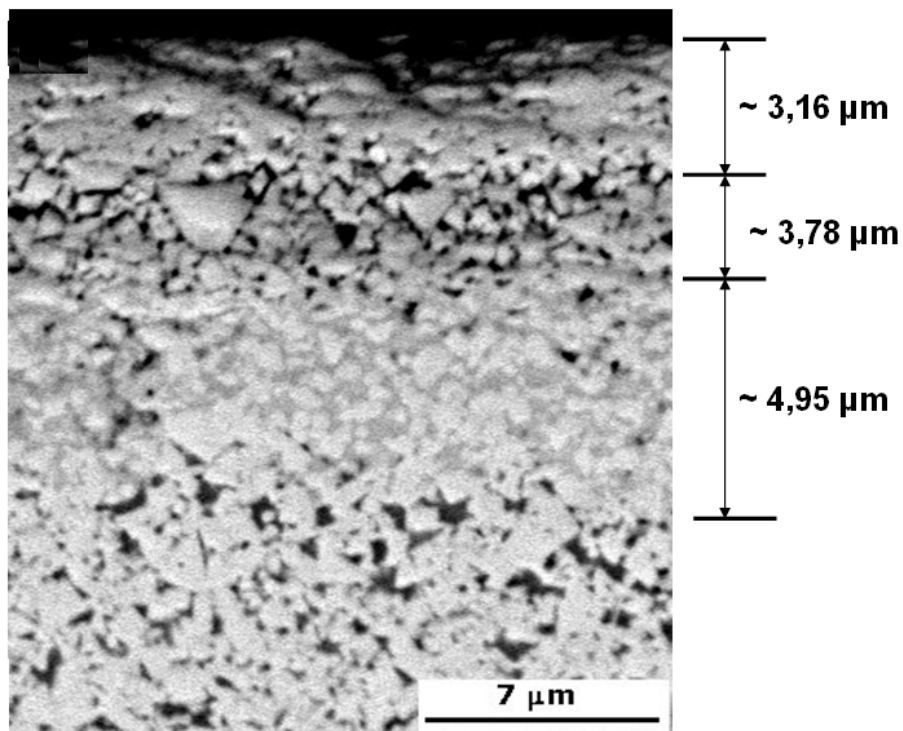


Figura 4.16 - Secção transversal da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 min. e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ (2:3:8) por 3 min. e posterior boretacção com uma mistura de pós com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5h.

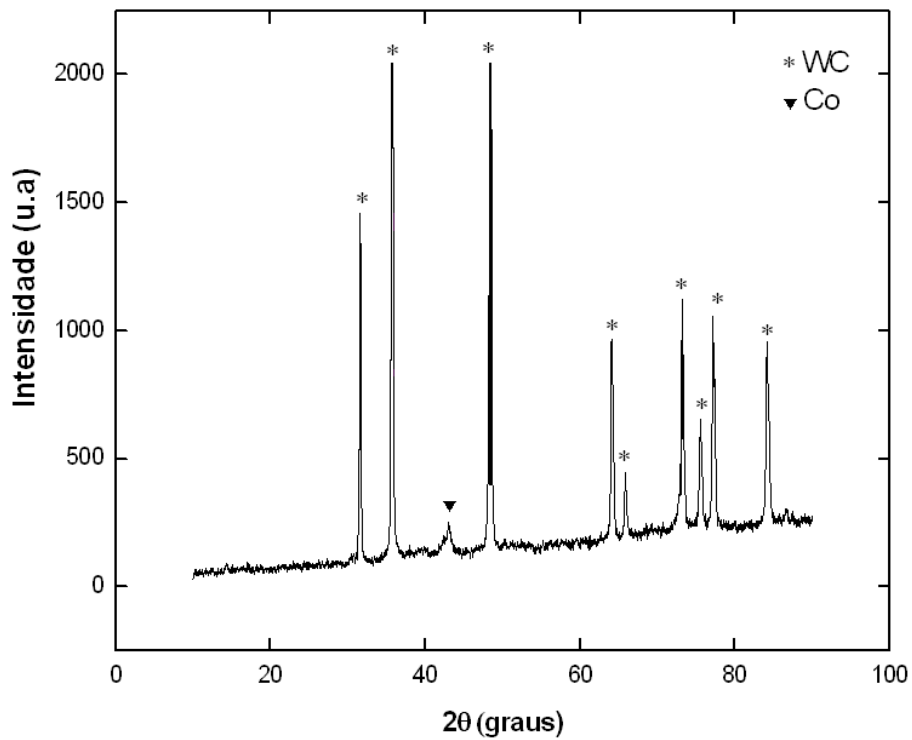


Figura 4.17 - Difractograma de raios-X da amostra que foi atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ por 5 min. e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ por 3 min. e posterior boretada com uma mistura de pós contendo 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5h.

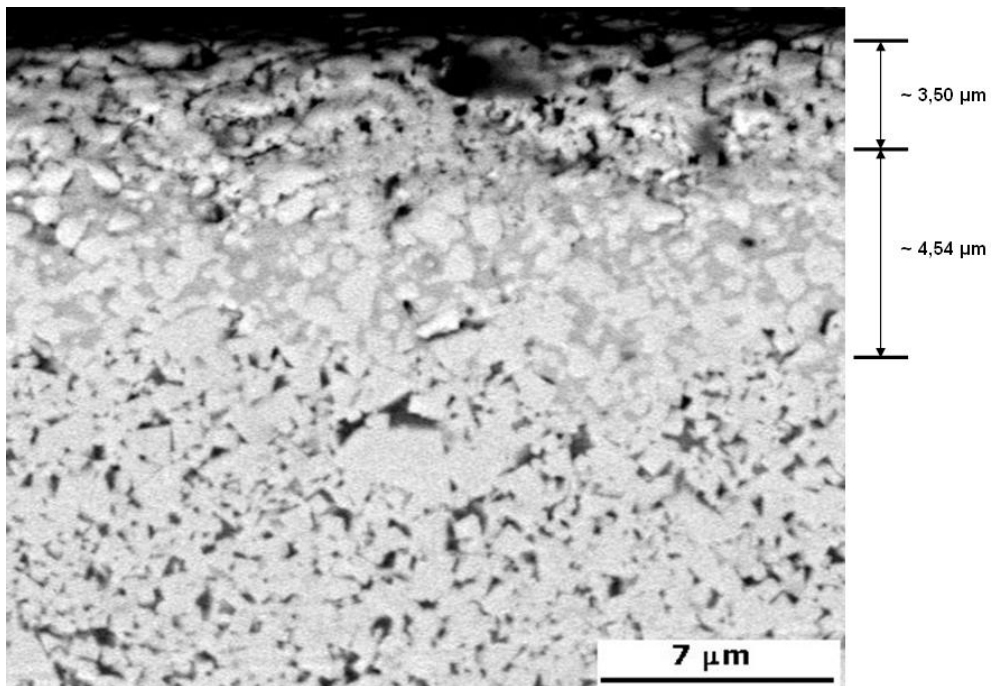


Figura 4.18 - Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) por 1 minuto e boretada com $15\% \text{B}_4\text{C} + 10\% \text{KBF}_4 + 5\% \text{C} + 70\% \text{SiC}$ na temperatura de 1000°C por 5h.

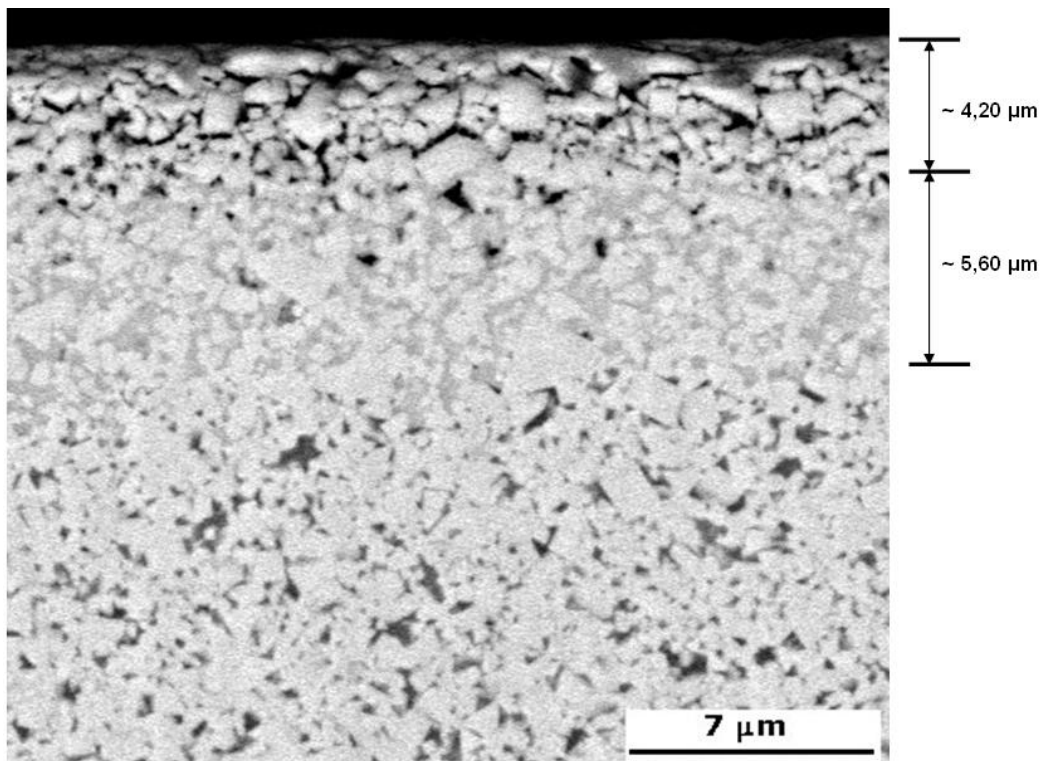


Figura 4.19 - Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) por 2 minuto e boretada com $15\% \text{B}_4\text{C} + 10\% \text{KBF}_4 + 5\% \text{C} + 70\% \text{SiC}$ na temperatura de 1000°C por 5h.

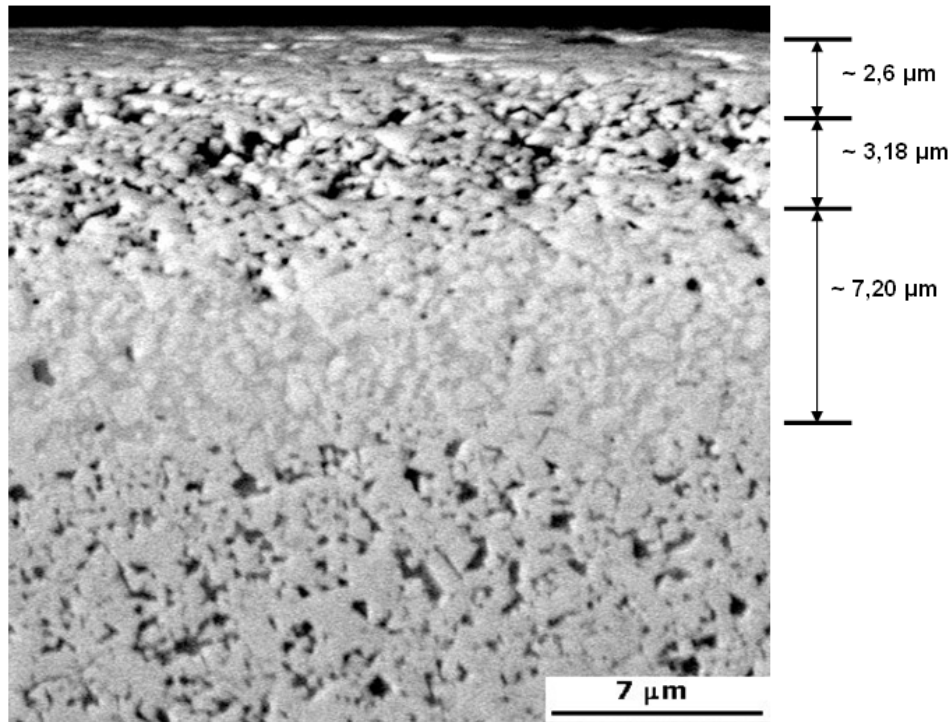


Figura 4.20 - Microscopia eletrônica de varredura da interface da amostra atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$) por 3 minutos e boretada com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\% SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h.

regiões fragilizadas caracterizada por vazios no substrato. Foi observado também que ocorreu um aumento na espessura da camada boretada com o aumento do tempo de corrosão das amostras. A [Figura 4.21](#) mostra a variação da profundidade da camada corroída com a profundidade da camada boretada. Podemos observar que a corrosão não apresenta comportamento linear com o aumento do tempo de corrosão. Isso ocorre porque durante o tempo de corrosão, ocorre a saturação do líquido e diminuição do poder de ataque do ácido com a retirada do cobalto do substrato.

Foi feito crescimento de diamante nessas amostras na temperatura entre $750-800^{\circ}C$ e novamente ocorreu a delaminação do filme em todas elas, no entanto a amostra em que foi feito corrosão em menos tempo apresentou partes do filme de diamante aderida na superfície do substrato de WC que não delaminou. Fazendo uma observação nas interfaces das três figuras, foi observado que tanto a [Figura 4.19](#) quanto [Figura 4.20](#) apresentam regiões fragilizadas visíveis, enquanto a [Figura 4.18](#) na qual a amostra foi atacada em menor tempo, não apresentou a região fragilizada. Baseado nessas observações e a fim de diminuir essa região fragilizada, as amostras foram primeiramente boretadas e posteriormente corroídas com ácido no ultra-som por 1 minuto, tempo suficiente para limpeza da superfície do substrato de forma a manter os grãos de WC limpos para posterior nucle-

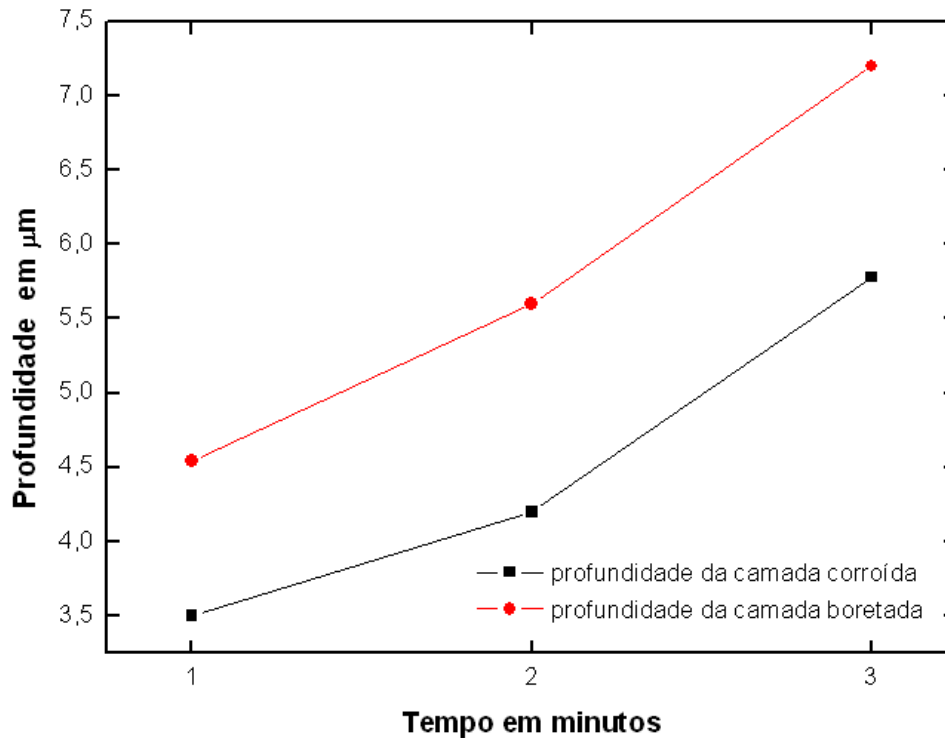


Figura 4.21 - Variação da profundidade da camada corroída com a profundidade da camada boretaada versus o tempo de corrosão.

ação e crescimento de diamante. A [Figura 4.22](#) mostra a seção transversal dessa amostra após a corrosão e observa-se que não há mais a camada fragilizada na superfície desse material. A partir dessa mudança, e com o aumento da temperatura de crescimento de diamante para $850-900^{\circ}C$, conseguimos crescer diamante no substrato de WC. Provavelmente a baixa temperatura de crescimento de diamante, entre $750-800^{\circ}C$, estava sendo insuficiente para a adesão do filme de diamante no substrato de WC-Co; e com o aumento da temperatura de crescimento de diamante e as corrosões feitas depois da boretação, os resultados passaram a ser positivos.

A [Figura 4.23](#) mostra a superfície do substrato de WC-Co após a boretação e corrosão superficial usando corrosão ácida. A [Figura 4.23\(A\)](#) mostra a superfície do substrato de WC-Co após a boretação com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ e posterior limpeza com acetona no ultra-som. O boro, durante a boretação, retira W da superfície dos grãos de WC para formar a fase CoW_2B_2 , deixando essa superfície com um formato esburacado. Após a corrosão ácida, para limpeza da superfície, esses buracos são mais visíveis como mostrado na [Figura 4.23\(B\)](#). Provavelmente esses pequenos buracos sobre os grãos de WC passaram a ser sítios de nucleação de diamante, o que provavelmente contribuiu para a melhor aderência do filme de diamante nesse material. Após termos obtido sucesso no

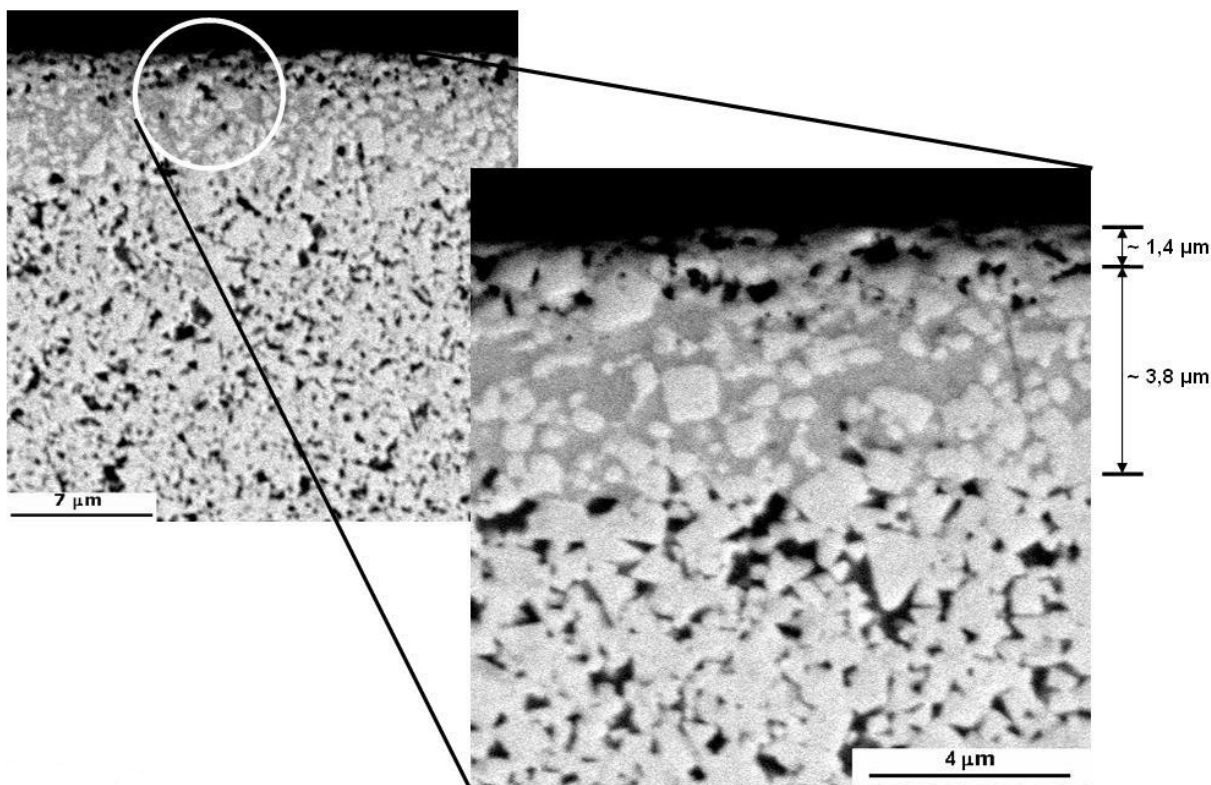


Figura 4.22 - Secção transversal da amostra boretção com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h e posteriormente atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minutos.

crescimento de diamante no WC-Co, passamos também a tentar crescimentos de diamante no WC-Co com TiC e o item a seguir abordará o assunto.

4.3 Corrosão no substrato de carboneto de tungstênio com TiC.

A partir do momento em que conseguimos crescer diamante no substrato de WC-Co, passamos a usar a mesma técnica para o crescimento de diamante no substrato de WC-Co com TiC, ou seja primeiramente o substrato foi boretado e posteriormente corroído usando corrosão ácida. O WC-Co com TiC é um material muito usado na usinagem de peças industriais e o estudo de uma interface nesse material, para deposição de diamante, é de grande importância para a indústria.

A [Figura 4.24](#) mostra a micrografia de uma amostra de WC-Co com TiC que foi boretada com uma mistura de pós com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ no tempo de 5 horas, limpa com acetona no ultra-som e corroída com ácido por 1 minuto. As regiões identificadas pela cor escuras são os grãos de TiC e as regiões identificadas pela cor cinza claros são os grãos de WC que foram boretados. Após o

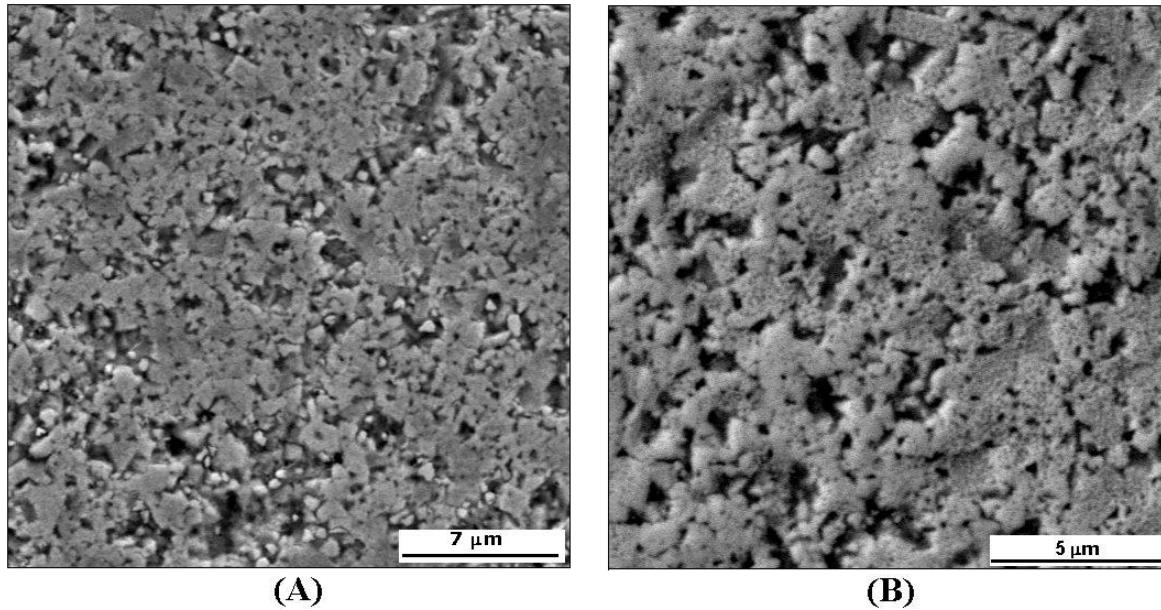


Figura 4.23 - Superfície do substrato de WC-Co após: (A) Boretação com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ e limpa no ultra-som; (B) Superfície do substrato de WC-Co após corrosão ácida com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minuto.

processo de boretação, esse substrato passou por um processo de limpeza com acetona no ultra-som. A Figura 4.24 (B) mostra a superfície do WC-Co com TiC em maior aumento destacando os contornos de grão, região que tinha o cobalto como ligante. Esse substrato após a boretação passou por corrosão ácida usando $H_2SO_4 + H_2O_2$ por 1 min. para retirada do excesso de pós e limpeza da superfície. Essa figura mostra que após a corrosão a superfície tornou-se mais limpa identificada por uma superfície mais clara. Foram feitos crescimentos de diamante na superfície desse substrato e, assim como ocorreu no substrato de WC-Co, ocorreu a aderência do filme de diamante. O item seguinte apresentará os resultados da deposição de diamante nesses dois substratos bem como as condições em que o diamante foi crescido. Apresentará também os resultados das análises da técnica Raman para verificar a qualidade dos filmes depositados.

4.4 Deposição de diamante-CVD no WC-Co.

Após termos conseguido o controle do processo de termodifusão e formação das fases formadas após as boretações, passamos então para os crescimentos de diamante sobre esses substratos. Os crescimentos de diamante foram feitos sobre as amostras boretadas com a mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ e boretadas na temperatura de $1000^\circ C$ no tempo de 5 horas. Os crescimentos de diamante foram feitos tanto nas amostras que foram primeiro corroída com corrosão ácida e corrosão ácida/alcalina e em seguida boretadas, quanto nas amostras que foram boretadas e depois

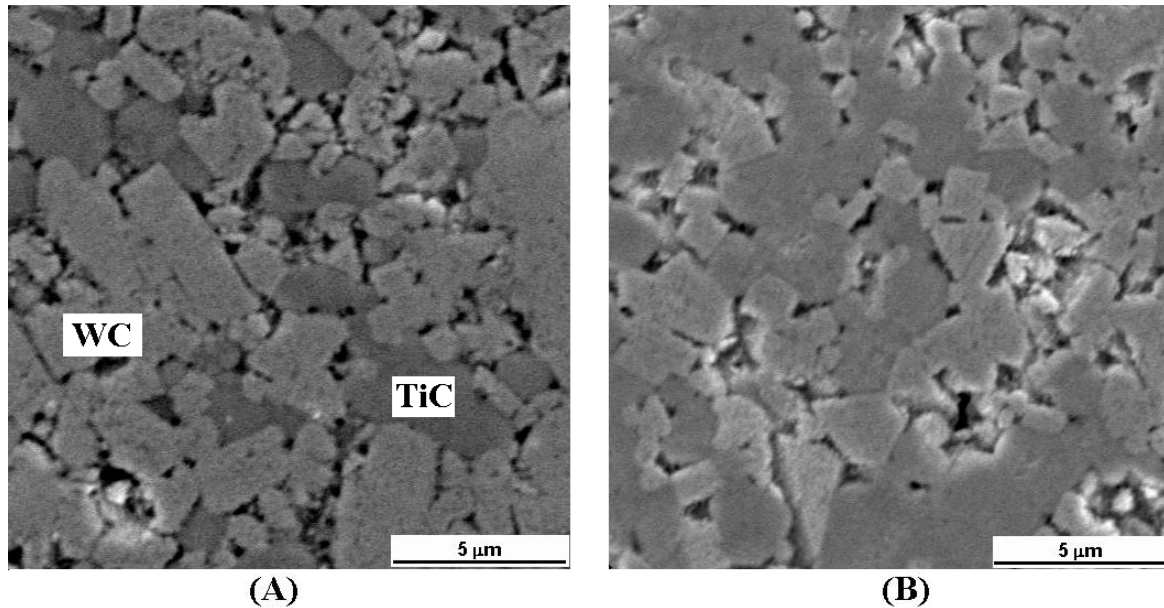


Figura 4.24 - Superfície do substrato de WC-Co com TiC após: (A) Boretção com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% na temperatura de 1000 $^{\circ}C$ no tempo de 5 horas e limpa no ultra-som; (B) corrosão ácida usando H_2SO_4 + H_2O_2 (2:8) por 1 minuto. (região clara, refere-se ao WC; região escura, refere-se ao TiC.)

corroídas com corrosão ácida. Em todas elas foram avaliados os tempos de corrosão com a formação da camada boretada em regiões abaixo da superfície do substrato, de forma que a camada boretada não ficasse tão profunda, a fim de evitar a formação da camada fragilizada e, não tão próximo à superfície, a fim de evitar a delaminação do filme de diamante por falta de aderência.

Em várias amostras em que foi crescido diamante ocorreu a delaminação do filme, no entanto parte do filme permaneceu aderente no material de tal forma que pudemos embutir a amostra e fazer os procedimentos metalográficos de preparação das amostras para análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) sem que o filme se soltasse do substrato. As análises de MEV nessas amostras, mesmo em partes delaminadas, foi importante para que pudessemos avaliar a superfície do substrato após os crescimentos de diamante. E com os resultados dessas observações, pudemos melhorar o processo de boretção para obtermos uma interface aderente nesse material.

Os resultados de crescimento de diamante, aqui apresentados, foram feitos num reator de filamento quente com 6 filamentos esticados, [Figura 3.7](#), e uma grande parte dos resultados desses crescimentos de diamante foi feita na temperatura entre 750 $^{\circ}C$ -800 $^{\circ}C$. Posteriormente percebemos que essa temperatura era baixa para obtermos aderência do filme no substrato. E a partir do momento em que aumentamos a temperatura para 850 $^{\circ}C$ -900 $^{\circ}C$ passamos a obter resultados mais satisfatórios. Nos itens seguintes serão apresentados os

resultados dos crescimentos de diamante nesses substratos.

4.5 Deposição de diamante CVD sobre amostras apenas boretadas.

Iniciamos os crescimentos de diamante em amostras da broca de carboneto de tungstênio sinterizada com cobalto, (veja [Figura 3.1](#)), que foram apenas boretadas com uma mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^\circ C$ no tempo de 5 horas. Após a boretção, a amostra foi levemente lixada com lixa de granulometria de 2000 e limpa com acetona no ultra-som, segundo o procedimento descrito no item 3.4 do capítulo de Metodologia. Foram observados que mesmo com o leve lixamento e posterior limpeza da superfície polida, no ultra-som, a amostra apresentava uma coloração escura em algumas regiões da superfície polida que não saía com os procedimentos normais de limpeza da superfície que vinham sendo feitos normalmente. Após a limpeza foi feito semeadura com pós de diamante a fim de facilitar a nucleação de diamante na superfície do substrato conforme descrito no item 3.6 da parte de Metodologia. Após o crescimento de diamante, feito na temperatura de $800^\circ C$ por 5h e usando H_2 e CH_4 , foi observado que em partes do filme que permaneceu aderido, o diamante não cresceu de forma homogênea, apresentando falhas em várias regiões. Uma análise mais detalhada da superfície dessa amostra, usando o MEV, é mostrada na [Figura 4.25](#). A partir dessa figura podemos observar que na parte do substrato que o filme de diamante permaneceu aderido, ele não cresceu de forma homogênea (aumento de 500x). Ampliando um pouco mais essa região, (aumento de 2000x), podemos observar a superfície visível dos grãos de WC entre os grãos de diamante. Com um aumento maior, (aumento de 5000x), fica claro que as partes dos grãos de WC estão expostos ao lado dos grãos de diamante. Com o aumento de 10.000x podemos observar que os grãos de WC estão soltos, sem o ligante e sem a fase boretada. Nesse caso, a baixa taxa de crescimento e nucleação não foi suficiente para fechar o filme de diamante.

Não obtivemos sucesso em muitas das tentativas de crescimento de diamante na amostra apenas boretada devido a esse tipo de problema, além da formação de carbono sp^2 na superfície do substrato durante os crescimentos de diamante. Praticamente em todas as amostras em que o diamante foi crescido nessas condições, delaminaram. Dessa forma, resolvemos fazer corrosões na superfície do substrato de WC-Co usando corrosão ácida e corrosão ácida/alcalina para retirada de partes do cobalto superficial e formar a fase ternária CoW_2B_2 abaixo da superfície do substrato a fim de evitar problemas como o descrito acima. Os itens a seguir apresentam os resultados dos crescimentos de diamante nessas amostras corroídas.

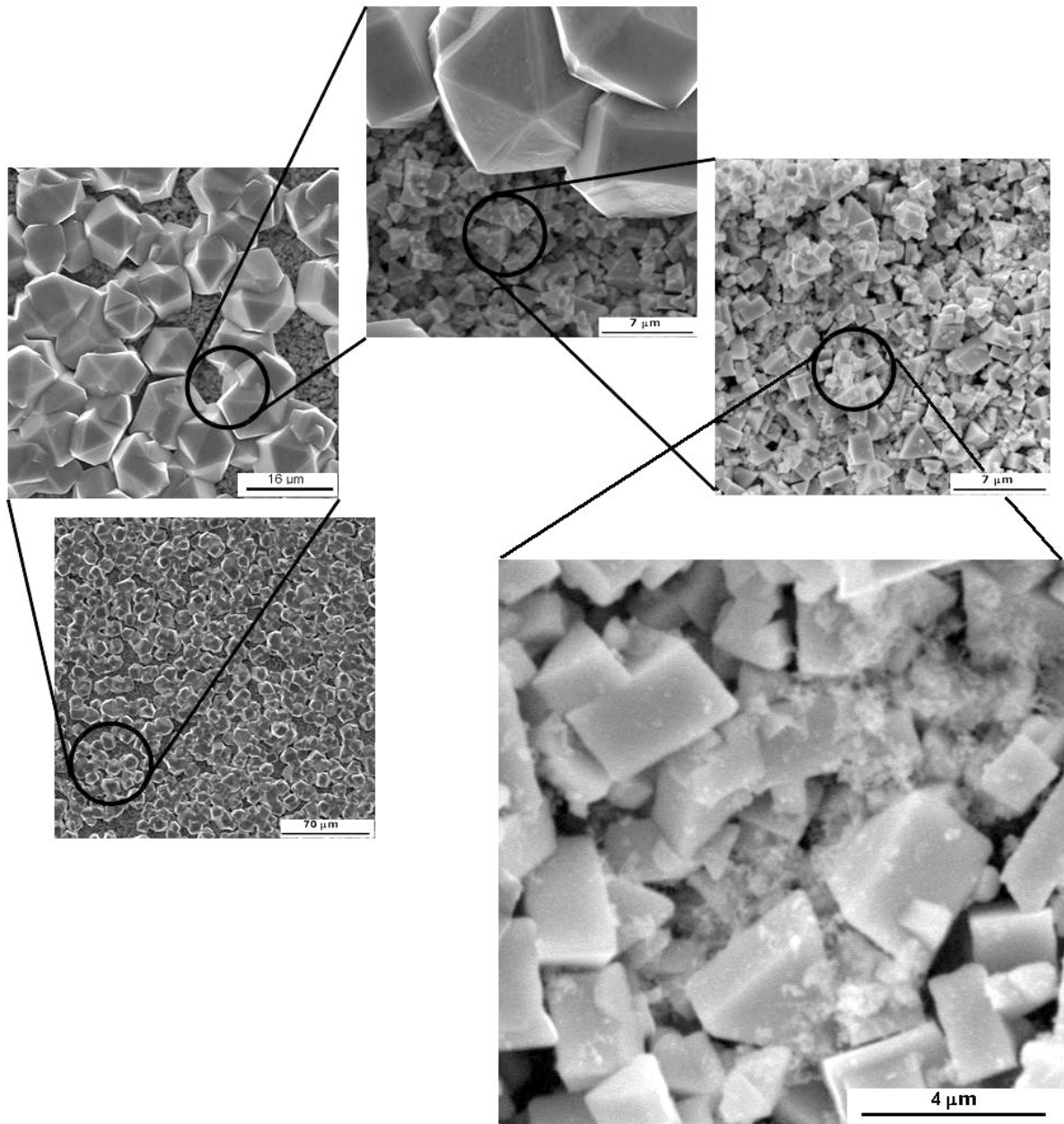


Figura 4.25 - Superfície do WC-Co após crescimento de diamante. Parte do filme de diamante delaminou durante o resfriamento. A barra de $70\mu\text{m}$ corresponde ao aumento de $500\times$; $16\mu\text{m} = 2000\times$; $7\mu\text{m} = 5000\times$; $4\mu\text{m} = 10.000\times$.

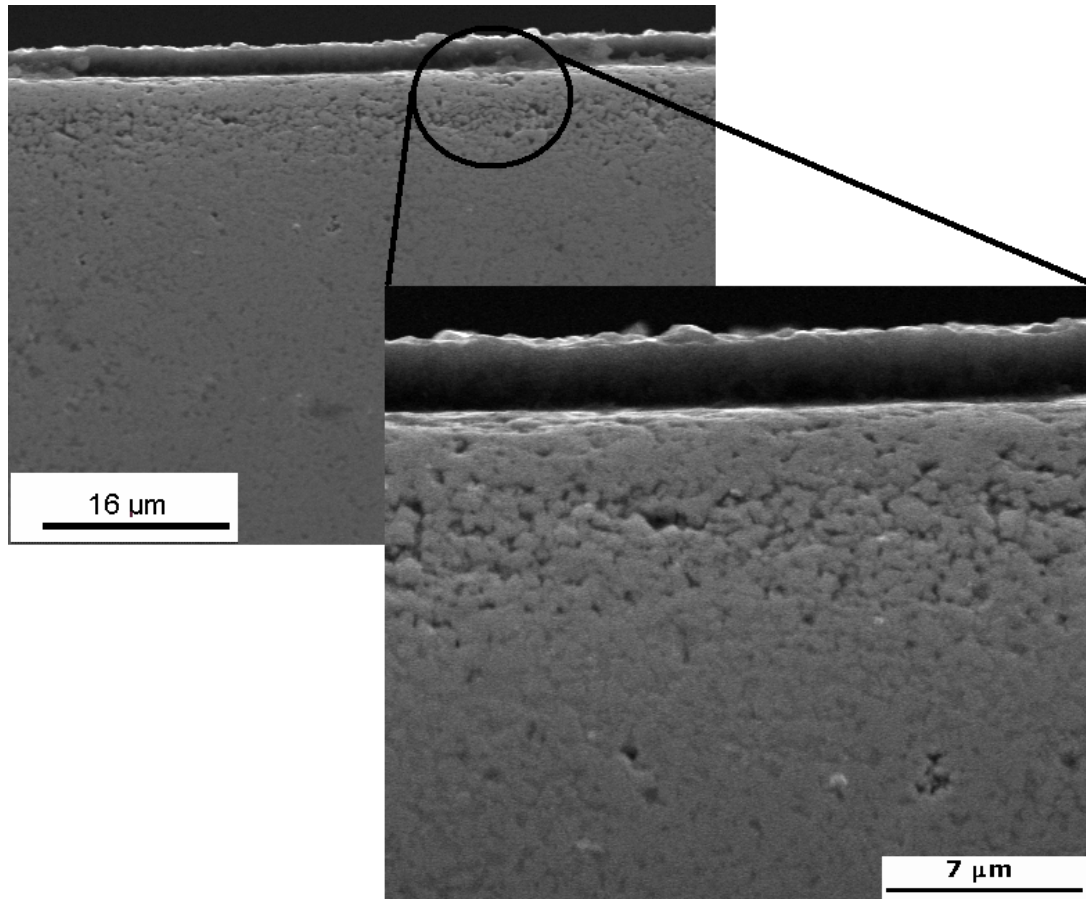


Figura 4.26 - Interface da amostra após corrosão ácida com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos, boretção com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC e crescimento de diamante.

4.6 Deposição de diamante CVD sobre amostras corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ e boretadas.

A Figura 4.26 mostra a secção transversal da amostra que foi inicialmente corroída com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) no tempo de 5 minutos e em seguida boretada com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC na temperatura de 1000°C por 5h (referente a Figura 4.15). Fazendo uma comparação das interfaces antes e depois do crescimento de diamante, foi observado que mesmo após o crescimento de diamante a camada fragilizada permaneceu inalterada, assim como a camada boretada, e isso mostra que a fase ternária CoW_2B_2 é efetiva no bloqueio da migração do cobalto para a superfície do substrato durante o crescimento de diamante. A provável explicação para a delaminação de partes do filme, conforme explicado no item 4.3, se deve ao fato de que essa temperatura de crescimento de diamante foi muito baixa para fornecer adesão entre o filme e o substrato.

Dessa forma, corrosões em tempos muito longos, acima de 5 minutos, não são boas para preparação de interfaces no WC-Co para crescimento de diamante porque retira muito

cobalto superficial e conseqüentemente forma uma camada muito grossa da região de fragilização. E se a corrosão for feita antes da boretção, a tendência é dessa região fragilizada aumentar ainda mais pois com a boretção, o boro difunde para o interior do substrato arrastando parte do cobalto superficial para o interior aumentando ainda mais essa fragilização.

4.7 Deposição de diamante CVD sobre amostras que foram boretadas e em seguida corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$.

Nessa mesma linha de experimentos, foram feitas boretções em duas amostras usando $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^\circ C$ por 5h sendo uma amostra de WC-Co e outra amostra de WC-Co com TiC e posterior corrosão ácida por 1 minuto. Os crescimentos de diamante foram feitos nas condições descritas na tabela 4.4. A [Figura 4.27](#) mostra a interface do WC-Co com filme aderente, nessa interface não aparece as regiões fragilizadas como vinha ocorrendo com os tempos longos de corrosão. A [Figura 4.28](#) mostra a interface da amostra de WC-Co com TiC que foi boretada e corroída nas mesmas condições da amostra de WC-Co.

Tabela 4.4 - Condições de crescimento de diamante

Pressão do reator	50 Torr
Fluxo de CH_4	2 sccm
Fluxo de H_2	98 sccm
Corrente dos 6 filam. de W	14A
Corrente do porta substrato	4A
Tensão do reator	28,1V
Temp. do porta substrato	$860^\circ C$
Dist. do filam. de W com $85 \mu m$ ao porta substrato	7mm
Espessura das amostras	2 mm

Essas condições de preparação da superfície, nas quais as amostras foram boretadas e em seguida corroídas por tempo curto, foram as que apresentaram melhores resultados de aderência do filme de diamante. Nessas amostras foram feitas análise da qualidade do filme de diamante pela técnica Raman e posterior medidas de dureza Rockewll C. As medidas da qualidade do filme pela técnica Raman são apresentadas na sequência, dentro deste item, e as medidas de dureza Rockell C serão apresentadas num item posterior.

A formação da camada boretada melhora significativamente as condições de crescimento

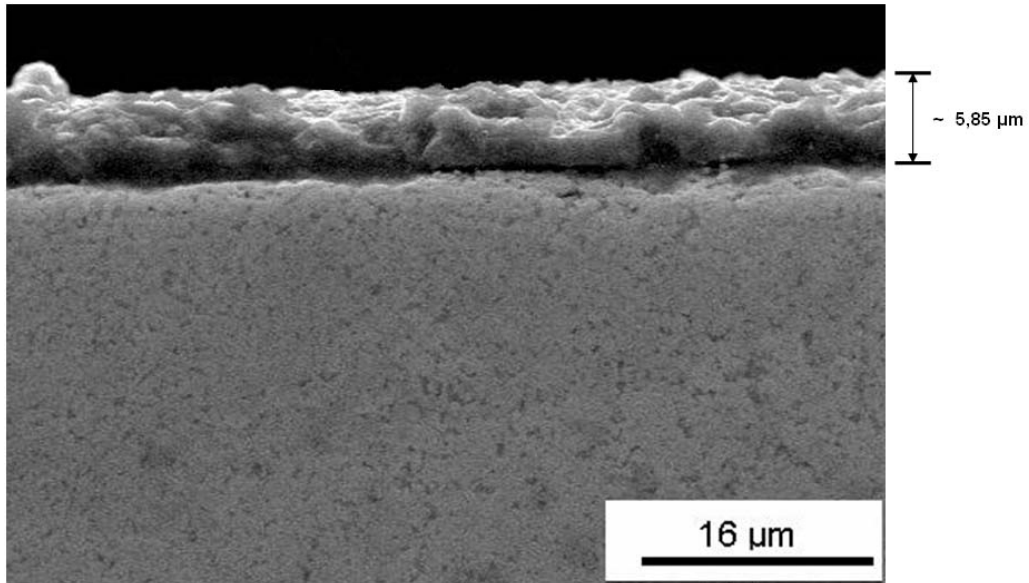


Figura 4.27 - Interface da amostra de WC-Co que foi boretada com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h ; atacada com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minuto e em seguida crescimento de diamante por 5h.

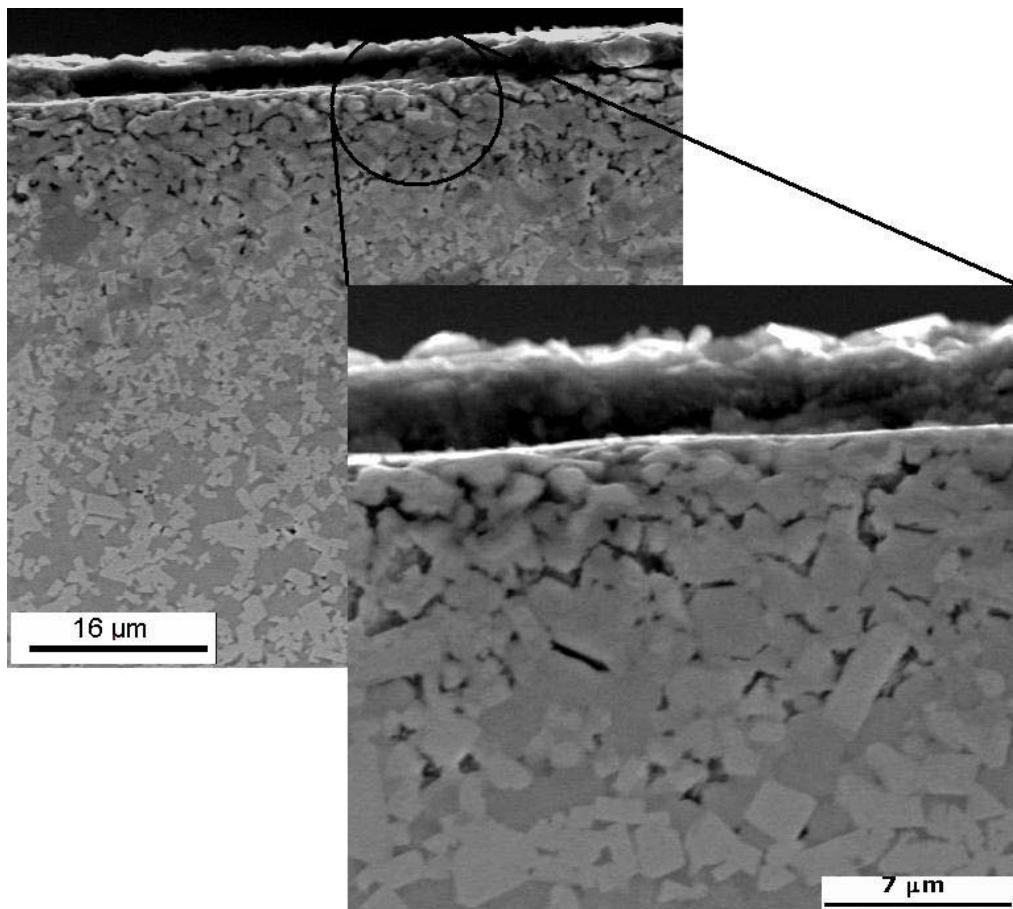


Figura 4.28 - Interface da amostra de WC-Co com TiC que foi boretada com com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h ; corroída com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 1 minuto e em seguida crescimento de diamante por 5h.

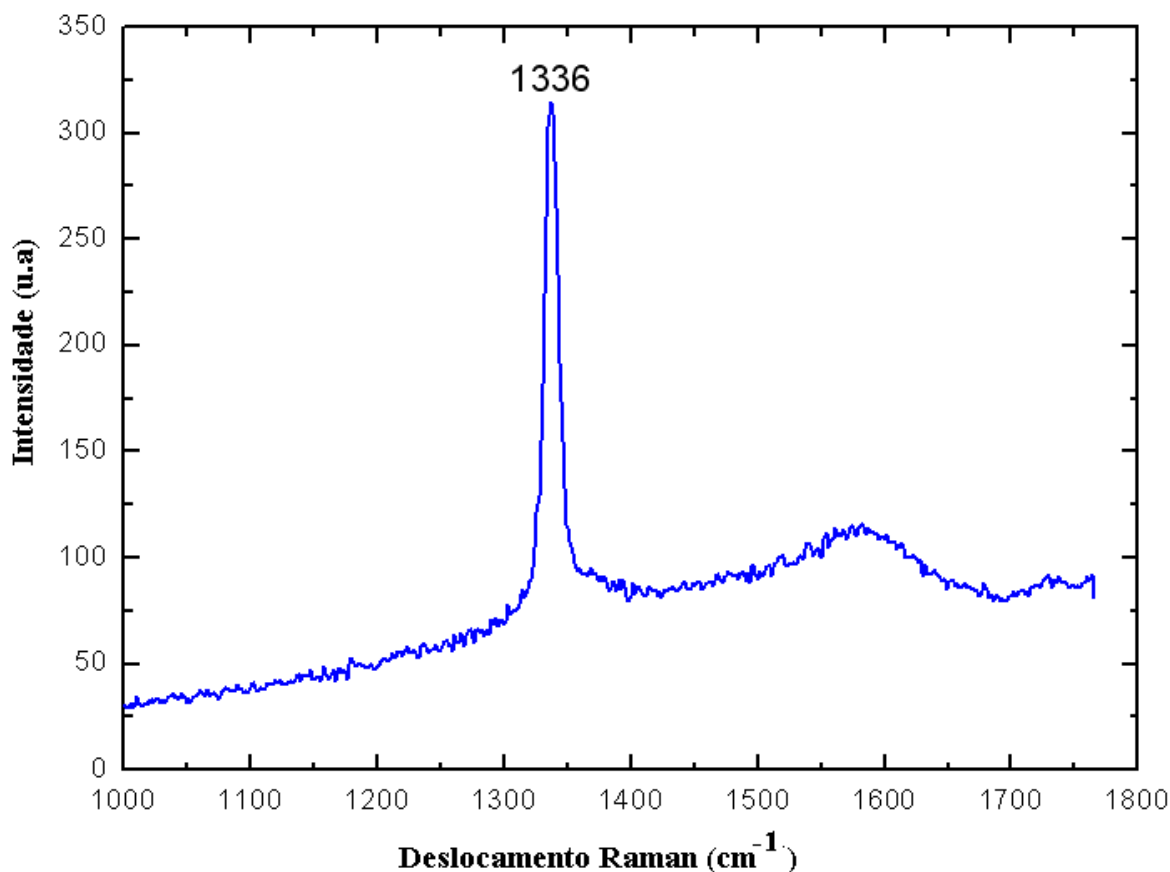


Figura 4.29 - Gráfico do espectro Raman da amostra de WC-Co após o crescimento diamante por 5h.

de diamante com aparecimento do pico em 1332 cm^{-1} característico do diamante. As [Figura 4.29](#) e [Figura 4.30](#) mostram, respectivamente, os gráficos do espectro Raman obtidos das amostras com filmes de diamante sobre WC-Co e WC-Co com TiC, respectivamente. Esses espectros mostram que o filme de diamante crescido sobre esses substratos é de boa qualidade. Observa-se em ambos os materiais um pequeno deslocamento da linha Raman, o que indica a existência de tensões compressivas na interface. Estas tensões surgem no resfriamento, devido à maior contração do substrato que do filme de diamante causada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica entre ambos.

4.8 Deposição de diamante CVD sobre amostras corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ e $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ e boretadas.

Paralelamente às corrosões ácidas feitas na amostra anterior, foram feitas corrosões ácidas usando $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e em seguida foram feitas corrosões alcalina usando $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ (2:3:20) por 3 minutos numa outra amostra, (referente a [Figura 4.16](#)). Como a corrosão alcalina ataca os grãos de carboneto de tungstênio,

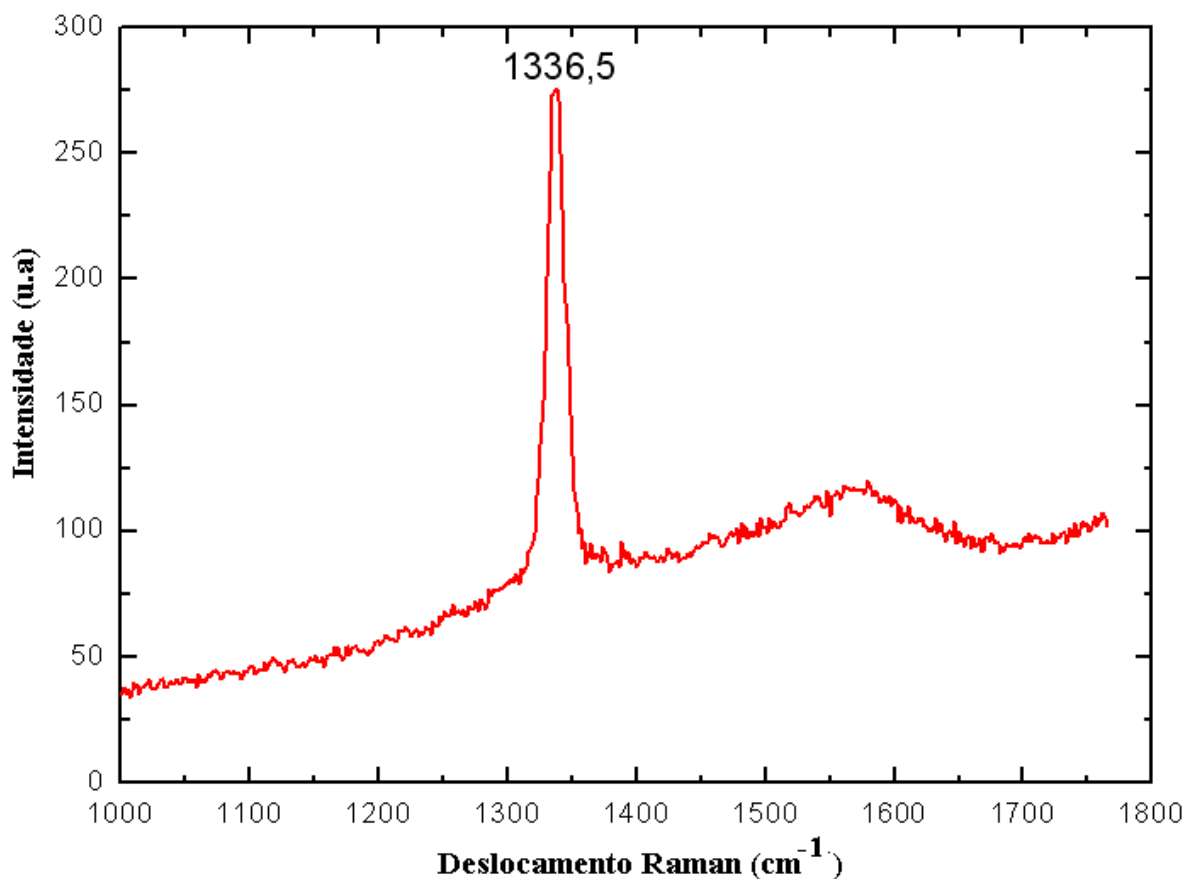


Figura 4.30 - Gráfico do espectro Raman da amostra de WC-Co com aditivo de TiC após o crescimento diamante por 5h.

esperava-se que houvesse adesão entre os grãos de WC e o filme de diamante; no entanto, como explicado anteriormente, esta adesão não ocorreu. Nesse caso, além do problema da temperatura estar baixa, a camada fragilizada nesse tipo de corrosão foi maior devido a amostra estar mais exposta ao ambiente corrosivo. Com a boretação, o boro difunde para o interior do substrato, arrastando parte do cobalto superficial para o interior; aumentando ainda mais essa camada fragilizada. Comparando as [Figura 4.26](#) e [Figura 4.31](#) é nítida a diferença entre a camada fragilizada de uma para outra amostra.

4.9 Testes de aderência do filme de diamante nos substratos.

As medidas de aderência do filme de diamante nos substratos de WC-Co foram feitas por ensaio de indentação com máquina de dureza Rockwell C, com carga de indentação variável. Nesses ensaios as cargas foram variadas e em cada amostra analisada foram efetuadas uma série de indentações com cargas crescentes até determinarmos a carga crítica para ruptura do filme de diamante. Esses testes foram feitos nas amostras que foram inicialmente boretadas com $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ na temperatura de

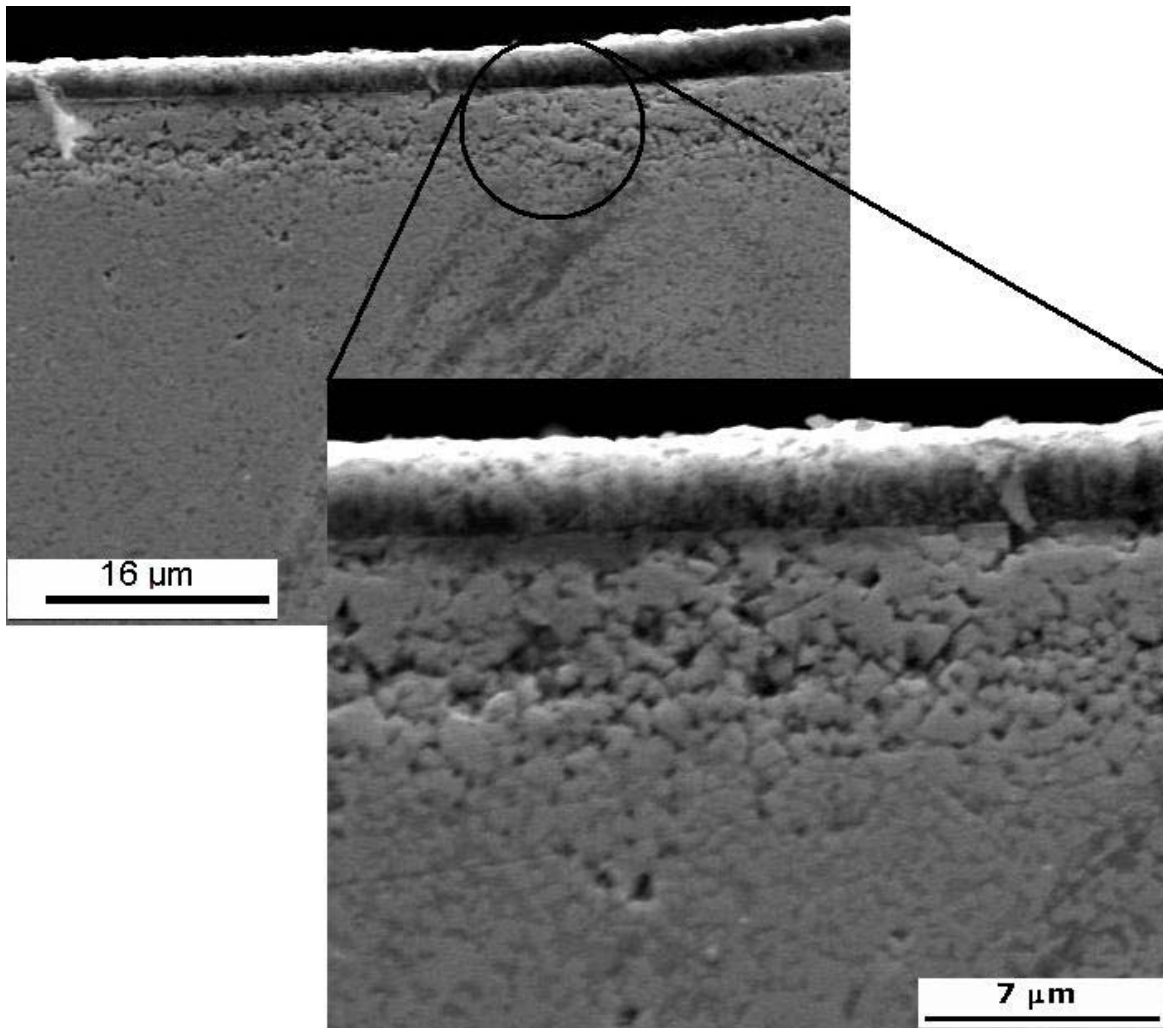


Figura 4.31 - Interface da amostra após corrosão ácida com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e corrosão alcalina com $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ (2:3:20) por 3 minutos; boretção com 15% B_4C + 10% KBF_4 + 5% C + 70% SiC e crescimento de diamante.

1000°C por 5h e corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos, seguido do crescimento de diamante por 5h. As [Figura 4.32](#), [Figura 4.33](#) e [Figura 4.34](#) mostram as regiões em que foram feitas indentações com cargas respectivamente de 20Kgf, 60Kgf e 80Kgf.

Fazendo uma análise inicial da indentação com carga de 20Kgf, podemos observar que com essa carga já ocorreu a ruptura do filme de diamante o que é facilmente identificado pelo desprendimento do diamante nas bordas da região afundada pela ponta do penetrador e confirmada na figura ao lado com maior aumento (1500x). A desvantagem ao fazer corrosões em tempos longos (acima de 1 minuto) é a de que essas corrosões fragilizam a camada superficial e nessa região forma-se uma camada apenas com grãos de WC. Com a aplicação da carga no penetrador, ocorre o afundamento dessa região fragilizada ou a quebra de partes desse camada. Na [Figura 4.33](#), em que foi aplicada uma carga de 60Kgf, fica evidente o desprendimento de uma placa do esqueleto de WC com o afundamento do penetrador na amostra. Foram feitas identações com cargas de 30, 40 e 50 Kgf e os resultados foram semelhantes ao apresentado com o uso da carga de 60Kgf, com diferença de que nessa carga o levantamento das placas ficou mais evidente. Com o usa da carga de 80Kgf, [Figura 4.34](#), ocorreu o desprendimento total do filme e o afundamento de toda região indentada. As figuras com maior aumento e inclinação de 30° destacam as bordas da região afundada. Nessas figuras fica claro que a delaminação do filme foi devido ao tempo de corrosão. Em seguida foram feitos testes de aderência do filme de diamante na amostra de WC-Co com TiC após boretção com a mistura de pós com 15%B₄C + 10%KBF₄ + 5%C + 70%SiC, boretado na temperatura de 1000°C por 5h e corroídas com $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) por 5 minutos e crescimento de diamante por 5h. Nesta amostra foram feitas identações com cargas de 40, 60, 80Kgf. As [Figura 4.35](#) e [Figura 4.36](#) mostram as indentações com cargas de 40Kgf e 60Kgf, respectivamente, e observa-se que com essas cargas não ocorreu a delaminação do filme de diamante, apenas a marcação da ponta do penetrador nas amostras. Com o aumento de carga para 80Kgf, [Figura 4.37](#) já ocorreu a delaminação do filme de diamante.

Os testes de indentação mostram que, apesar da grande evolução obtida no controle da migração do cobalto, em nossos experimentos foi obtido apenas sucesso parcial em aumentar a adesão do filme de diamante ao substrato. Nas amostras de WC, o problema crítico é a corrosão superficial, que deixa uma estrutura fragilizada, formada pelo esqueleto de WC sinterizado. A microscopia eletrônica de varredura mostra que o processo de indentação quebra esta estrutura fragilizada, provocando a ruptura do filme de diamante. As amostras de WC com TiC, mostraram um comportamento melhor sob a indentação, suportando cargas maiores sem delaminação. A razão mais provável para isso seja o fato dos grãos de WC de sua estrutura serem maiores e, por isso, a corrosão tenha deixado um esqueleto de

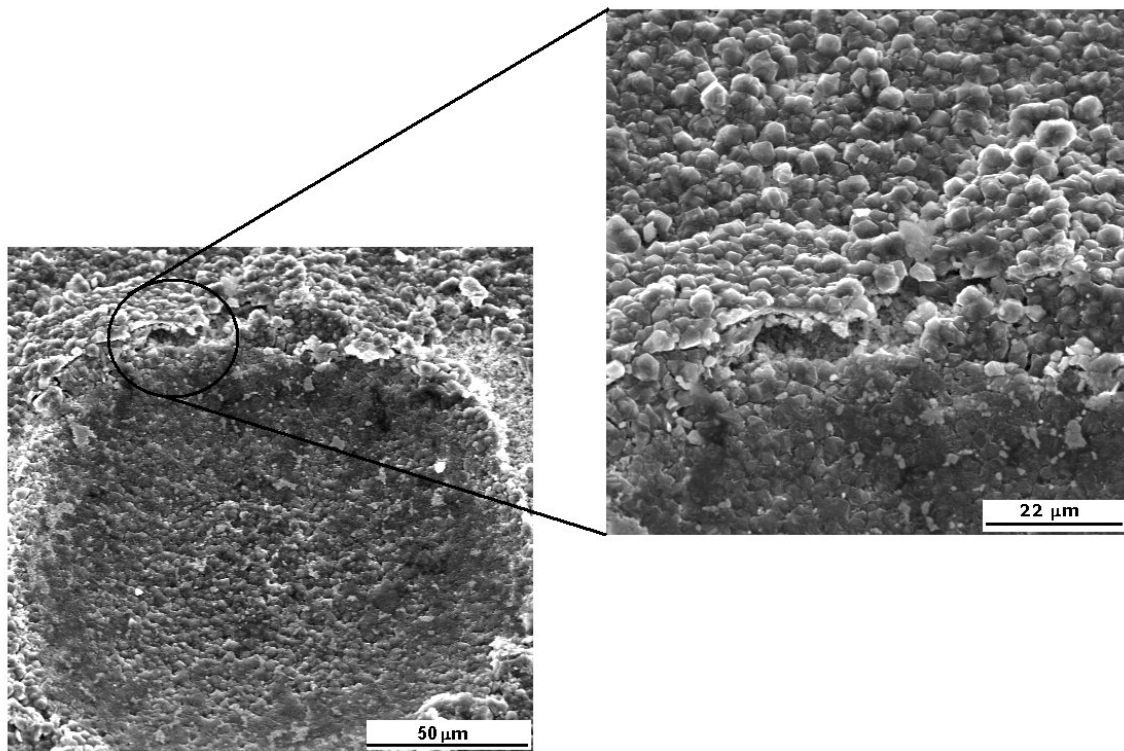


Figura 4.32 - Indentação com carga de 20Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

WC menos fragilizado. Independentemente dos resultados dos testes de indentação terem sido prejudicados pela fragilização do substrato, a adesão, propriamente dita, do diamante ao WC ainda não atingiu níveis satisfatórios. Nossa observação é de que a delaminação do filme de diamante e da área fragilizada do substrato ocorrem de forma relativamente independentes. Se a adesão estivesse suficientemente alta, a parte fragilizada do substrato deveria destacar-se do substrato e manter-se aderida ao diamante, o que não ocorreu. Para solução destes problemas é necessário continuar os estudos de variação dos parâmetros de corrosão do substrato e de crescimento de diamante. A tendência é minimizar a corrosão, para diminuir a fragilização superficial. Um compromisso entre o tamanho de grão do WC e o tempo de corrosão, parece ser crucial neste desenvolvimento. Quanto aos parâmetros de deposição, o mais crítico é a temperatura. Observamos que quanto maior a temperatura, mais alta a adesão do diamante ao WC. No entanto, encontramos um limiar de temperatura a partir do qual passa a ser difícil obter diamante de boa qualidade. Por isso, o mais provável seja o uso de misturas gasosas que aumentem esta adesão, com menos dependência da temperatura. Uma mistura gasosa contendo CF_4 tem esta característica e deverá ser fundamental para a melhoria do processo.

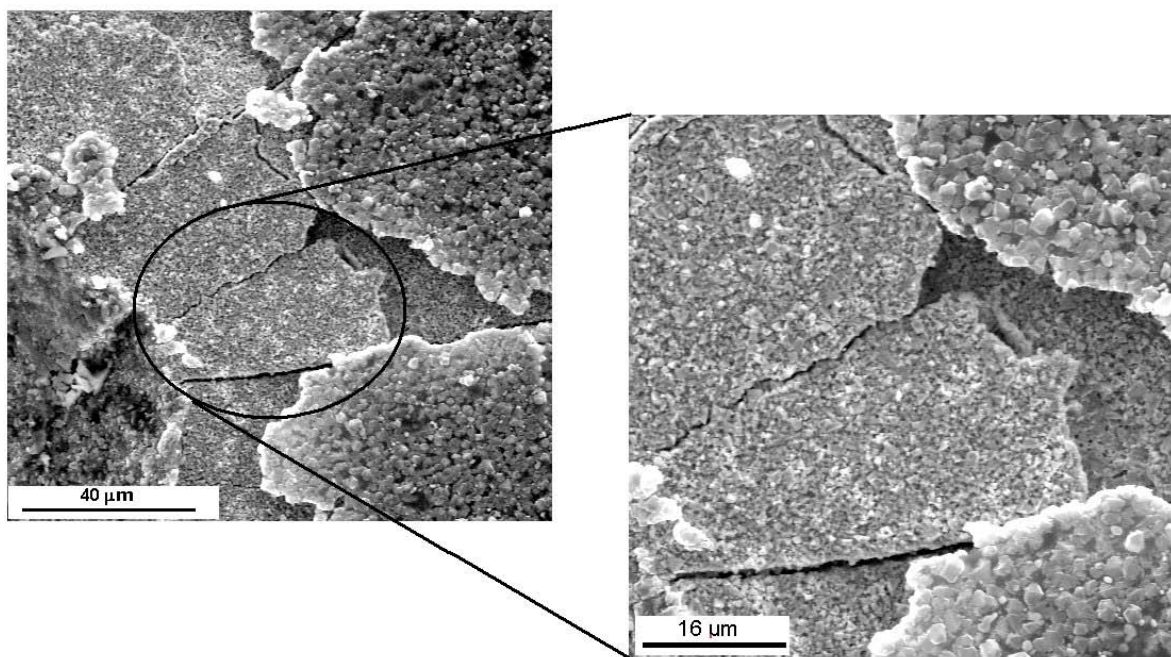


Figura 4.33 - Indentação com carga de 60Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

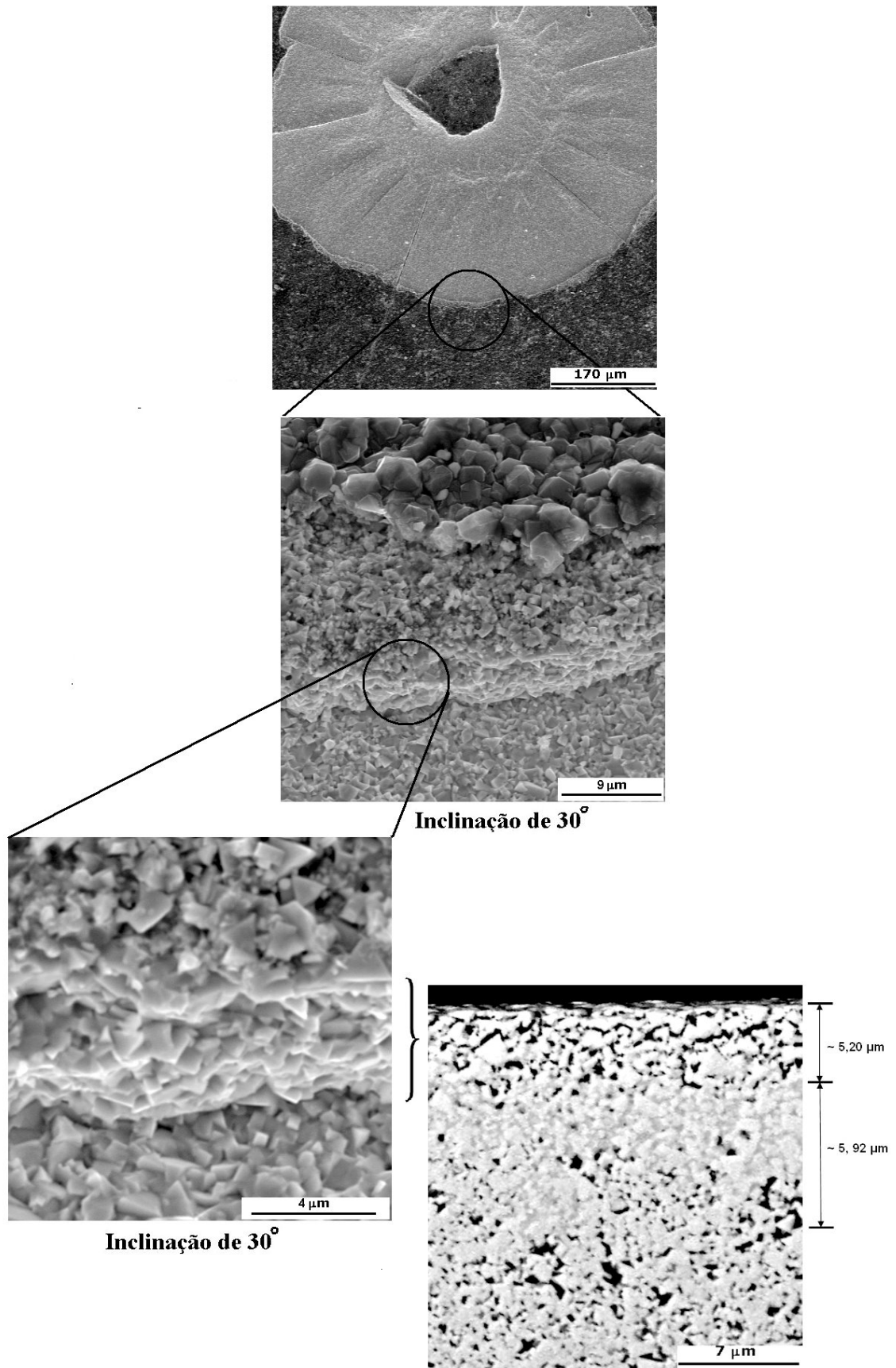


Figura 4.34 - Indentação com carga de 80Kgf na amostra boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

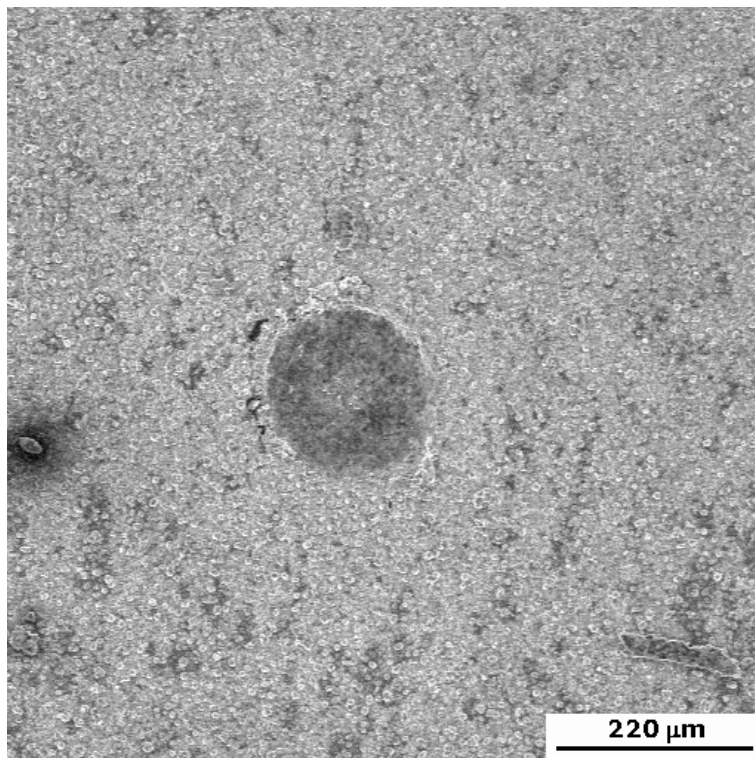


Figura 4.35 - Indentação com carga de 40Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

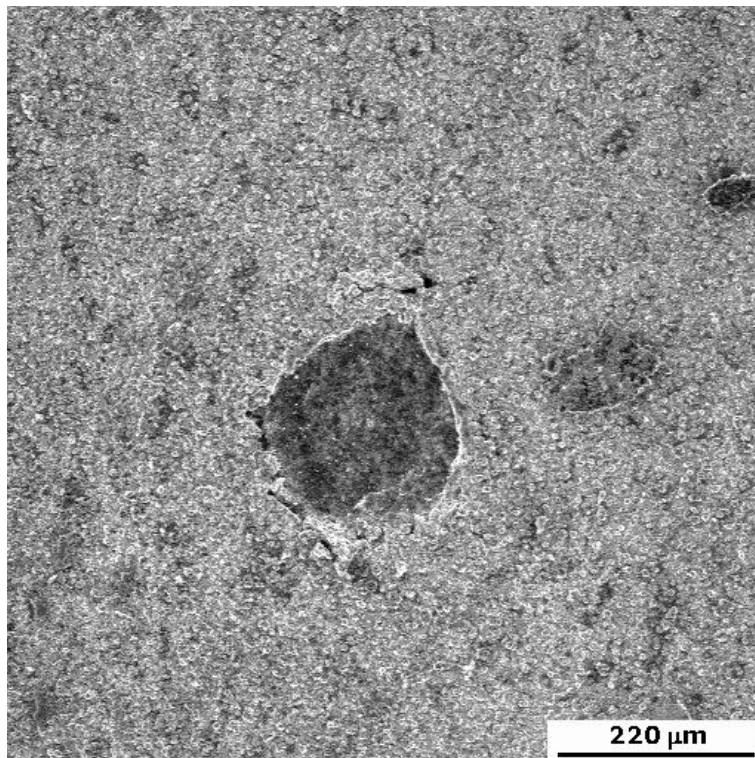


Figura 4.36 - Indentação com carga de 60Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

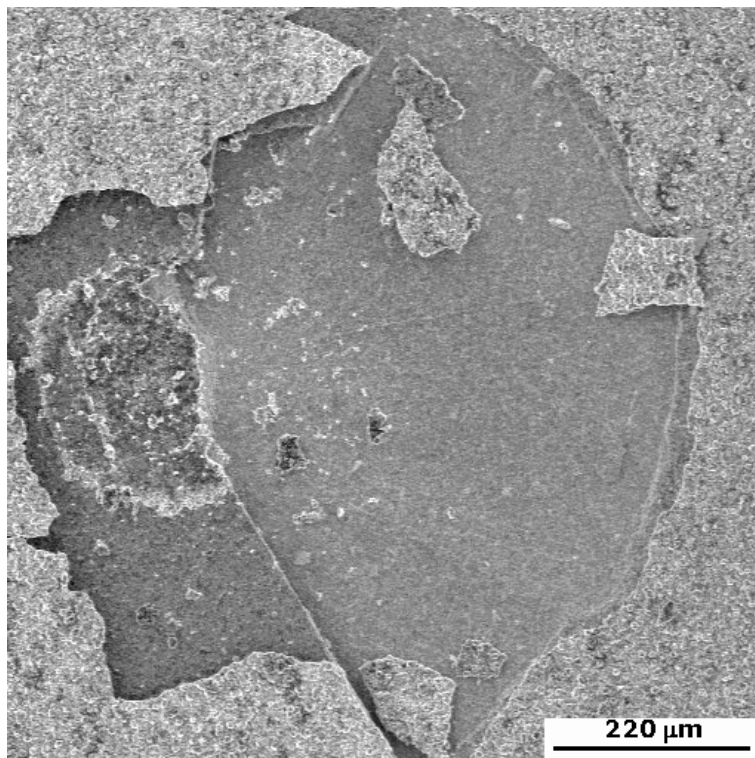


Figura 4.37 - Indentação com carga de 80Kgf na amostra de WC-Co com TiC boretada e atacada com corrosão ácida por 5 minutos.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudado crescimento de diamante-CVD sobre ferramentas de WC-Co e WC-Co com adição de TiC através de um processo de boretação para formação de uma interface boretada com o objetivo de bloquear a migração do cobalto para a superfície do substrato de WC-Co. Essa interface mostrou-se eficiente no bloqueio do cobalto para a superfície do substrato de WC-Co.

No estudo de boretações para a formação dessa interface surgem três fases de boreto: CoW_2B_2 , CoWB e CoB . Essas fases são formadas de acordo com a proporção de pó de boro adicionada na mistura. Quanto mais boro, maior a tendência de formação da fase ternária CoW_2B_2 e quanto menos boro maior a tendência de formação da fase ternária CoWB . A fase binária CoB é de difícil obtenção e surge numa condição muito específica de mistura de pós. A fase ternária CoW_2B_2 , apesar de não dar aderência ao filme de diamante é efetiva no bloqueio do cobalto para a superfície do substrato.

Encontramos que a melhor mistura de pós para a formação dessa fase é a mistura contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$. Misturas com quantidade de B_4C menor do que 15% é de difícil homogeneização no almofariz, o que pode levar ao surgimento de fases diferentes da que desejamos obter após a boretação. A termodifusão de boro na temperatura de $1000^\circ C$ e tempo de 5h foi suficiente para formação da fase boretada no WC-Co.

Crescimento de diamante diretamente em amostras apenas boretadas não apresentou bons resultados de aderência do filme de diamante. Foi necessário fazer corrosões químicas na superfície do WC-Co para retirada de parte do cobalto superficial. Foram feitos dois tipos de corrosões: corrosão ácida e corrosão alcalina. Na corrosão ácida foram usados $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8), essas corrosões retiram o cobalto superficial. Na corrosão alcalina foram usados $KOH + K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ (2:3:8), essa corrosão ataca os grãos de carboneto de tungstênio. Ambas as corrosões, ácida e alcalina, corroem a fase CoW_2B_2 .

Em amostras que foram atacadas com corrosão ácida e posterior corrosão alcalina não apresentam bons resultados durante o crescimento de diamante pois a soma do tempo de ataque das duas corrosões foi muito longo e as amostras ficaram muito tempo expostas ao ambiente corrosivo o que levou a fragilização superficial do substrato. Com a posterior boretação ocorreu o aumento dessa camada fragilizada, dando um efeito negativo nos crescimentos de diamante.

Em amostras que foram corroídas usando $H_2SO_4 + H_2O_2$ (2:8) em tempos longos (acima de 1 min.) e posterior boretação, também não apresentaram bons resultados devido ao

aumento dessa camada fragilizada após a boretação. A aderência do filme de diamante no substrato de WC-Co só passou a ocorrer após a boretação e posterior corrosão ácida em tempos curtos.

Não conseguimos aderência do filme de diamante no substrato de WC-Co na temperatura de crescimento entre $750-800^{\circ}C$ devido a essa faixa de temperatura ser muito baixa para adesão do filme de diamante no substrato de WC-Co. A temperatura ideal para o crescimento de diamante nesse substrato esta entre $800-900^{\circ}C$. Mesmo neste filmes que ficaram aderentes ao substratos, quando submetidos à indentação com indentador Rockwell C, com carga variável, observou-se que a fragilização superficial, devido à corrosão, prejudica os resultados. Os filmes delaminaram com cargas relativamente baixas (200N no caso de WC e 600N no caso do WC com TiC). A causa mais provável destas delaminações foi a ruptura do esqueleto de WC deixado pela corrosão.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros.

Baseada na experiência adquirida ao longo deste trabalho são propostos caminhos para obtenção de filmes de diamante aderente na superfície do WC-Co para fabricação de ferramentas diamantadas.

Neste trabalho, foram obtidos bons resultados a partir do momento em que foram feitas corrosões superficiais no substrato de carboneto de tungstênio após as boretações usando a mistura de pós contendo $15\%B_4C + 10\%KBF_4 + 5\%C + 70\%SiC$ e boretada na temperatura de $1000^{\circ}C$ por 5h. As corrosões usando $H_2SO_4 + H_2O_2$ foram as que apresentaram melhores resultados de aderencia do diamante. Durante o estudo do tempo de corrosão, foram obtidos bons resultados a partir do momento em que foram feitas corrosões superficiais em tempos curtos, menores do que 1 minuto, após a boretação.

A aderencia do diamante no WC-Co em tempos curtos deve ser melhor avaliada. Também deve ser feita corrosão alcalina na mesma condição descrita acima. A temperatura de crescimento de diamante deve ser mantida entre $800-900^{\circ}C$. Deve ser feito um estudo da adição de CF_4 durante o crescimento de diamante em amostras boretadas e atacadas com corrosão alcalina na faixa de temperatura de crescimento de diamante entre $850-900^{\circ}C$. Após o crescimento de diamante é necessário diminuir a temperatura lentamente para evitar delaminação do filme de diamante, principalmente no início do processo de resfriamento, no entanto a velocidade de resfriamento deve ser melhor avaliada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGUS, J.; HAYMAN, C. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamond-like" phases. **Science**, v. 241, p. 913, Aug. 1988. [21](#)
- ASHFOLD, M.; MAY, P.; REGO, C.; EVERITT, N. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. **Chemical Society Reviews**, v. 241, p. 21–30, 1994. [23](#), [24](#)
- BARQUETE, D. **Interface de carboneto de vanádio na deposição química de diamante a partir da fase vapor**. ITA-SP. Tese de Doutorado — ITA, São José dos Campos - SP, 2002. [22](#), [23](#), [24](#), [25](#), [54](#)
- BETTERIDGE, W. **Cobalt and its alloys**. New York: New York: John Wiley & Sons, 1982. [31](#), [38](#)
- BICHLER, R.; HAUBNER, R.; LUX, B. High temperature-high pressure. **Pure and Appl. Chem.**, v. 21, p. 576–593, 1989. [26](#)
- BUIJNSTERS, J.; SHANKAR, P.; FLEISCHER, W.; ENCKEVORT, V.; SCHERMER., W. Diamond deposition on steel using arc-plated chromium nitride interlayers. **Diamond and Related Materials.**, v. 11, p. 536–544, 2002. [28](#)
- BUTLER, J.; WOODIN, R. Thin film diamond growth mechanisms. **Phil. Trans. R. Soc. London**, v. 342, p. 209–224, 1993. [25](#)
- CAPPELLI, E.; PINZARI, F.; ASCARELLI, P.; RIGHINI, G. Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 292–298, 1996. [29](#)
- CATALDO, C.; GALLIGANI, F.; HARRADEN, D. Boriding of nickel by the powder-pack method. **Adv. Mater. Process.**, v. 4, p. 35–38, 2000. [41](#), [42](#)
- CHANDRA, L.; CHHOWALLA, M.; AMARATUNGA, G.; CYNE, T. Residual stress and debonding of diamond films on titanium alloy substrates. **Diamond Relat. Mater.**, v. 157, p. 823–36, 1996. [27](#)
- CHEN, X.; NARAYAN, J. Effect of the chemical nature of transition-metal substrates on chemical-vapor deposition of diamond. **J. Appl. Phys.**, v. 74, p. 4168–4173, 1993. [28](#)
- CRAMER, R.; MERTENS, R.; NEUSCHUTZ, D.; LEMMER, O.; FRANK, M.; LEYENDECKER, T. Formation of intermetallic cobalt phases in the near surface region of cemented carbides for improved diamond layer deposition . **Thin Solid Films**, p. 127–133, 1999. [28](#)

- FAN, W.; CHEN, X.; JAGANNADHAM k.; NARAYAN, J. Diamond-ceramic composite tool coatings. **J. Mater. Res.**, v. 4, p. 2850, 1994. [29](#)
- GOODWIN, D. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. ii. atomic hydrogen transport. **J. Appl. Phys.**, v. 74, p. 6895–6906, 1993. [25](#)
- HANSEN, M. **Constitution of Binary Alloys**. New York: McGraw-Hill, 1958. [35](#)
- HARRIS, S.; GOODWIN, D. Grown on the reconstructed diamond (1 0 0) surface. **J. Phys. Chem.**, v. 97, p. 23–28, 1993. [25](#)
- HAUBNER, R.; KöPF, A.; LUX, B. Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 555–561, 1994. [26](#), [27](#)
- HAUBNER, R.; LUX, B. Influence of the cobalt content in hot-pressed cemented carbide on the deposition of low pressure diamond layers. **J. Phys. Cs.**, v. 5, p. 169, 1989. [26](#), [27](#)
- HAWARD, S.; TSUI, Y.; CLYNE, T. The effect of residual stresses on the debonding of coatings: Part I, a model for delamination at a bimaterial interface. **Acta Metall. Mater.**, v. 42, p. 2823–2836, 1994. [27](#)
- JAIN, V. J.; SUNDARARAJAN, G. Influence of the pack thickness of the boronizing mixture on the boriding of steel. **Surf. Coat. Tech.**, v. 21, p. 149, 2002. [40](#)
- KAUFMAN, L. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems.-iv - calphad. v. 2, p. 295–318, 1978. [36](#)
- KULOV, A.; GUSEV, A. Phase equilibria in the w-c system and tungsten carbides. **J. Phys. Cs.**, v. 75, p. 687–708, 2006. [33](#)
- KURLOV, A. S.; REMPEL, A. Effect of sintering temperature on the phase composition and microhardness of wc-8%co cemented carbide. **Inorganic Materials**, v. 43, p. 685–691, 2007. [66](#)
- LU, F. X.; TANG, W.; TONG, Y.; MIAO, J.; HE, L.; LI, C.; CHEN, G. Novel pretreatment of hard metal substrate for better performance of diamond coated cutting tools. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 2039–2045, Aug. 2006. [29](#)
- LUX, B.; HAUBNER, R. Diamond substrate interactions and the adhesion of diamond coatings. **Pure and Appl. Chem.**, v. 66, p. 1783–1788, 1994. [26](#), [27](#)

MARINKOVIC, S.; STANKOVIC, S.; RAKOCEVIC, Z. Effects of cemented carbide surface pretreatment in combustion flame chemical vapour deposition of diamond. **Thin Solid Films**, v. 354, p. 118, 1999. [28](#)

MINEKEVICH, A. N. Diffusion boride layers in metals. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 3, p. 347–351, 1961. [40](#)

PARK, B. S.; BAIK, Y.; LEE, K.; EUN k.Y.; KIM, D. Behaviour of co binder phase during diamond deposition on wc-co substrate. **Diamond and Related Materials**, v. 2, p. 910–917, 1993. [27](#)

POLINI, R.; BRAVI, F.; MATTEI, G.; MARCHESELLI, G.; TRAVERSA, E. Effect of wc grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on wc-co cemented carbide. **Diamond and Related Materials**, v. 11, p. 242–248, 2002. [29](#)

POLINI, R.; NORMAND, F.; MARCHESELLI, G.; TRAVERSA, E. Early stage of diamond-film formation on cobalt-cemented tungsten carbide. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, p. 1429–35, 1999. [28](#)

POLLOCK, C. B.; B., C.; STADELMAIER, H. The eta carbide in the fe-w-c and co-w-c systems. **Met. Trans.**, v. 1, p. 767–70, 1970. [37](#)

SANTRADE LIMITED. Schachner H. Tippmannand H. Lux B. Stjernberg K. Thelin A. **Body with superhard coating**. 1988. US 4,734,339, mar. 29, 1988. [27](#)

SCHAEFER, L.; FRYDA, M.; STOLLEY, T.; L.XIANG; C.P.KLAGES. Chemical vapour deposition of polycrystalline diamond films on high-speed steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 116-119, p. 447–451, 1999. [29](#)

SEN, S.; SEN, U.; BINDAL, C. An approach to kinetic study of boride steels. **Surface and Coat. Tech.**, v. 191, p. 274–285, 2005. [42](#), [43](#), [44](#)

SILIVA, S.; MAMMANA, V.; M.C.SALVADOR; MONTEIRO, O. R.; BROWN, I. G. Effects of pretreatment on the performance of diamond-coated cemented carbide cutting tools. **Diamond. Relat. Mater**, v. 8, p. 1913, 1999. [29](#)

SPEAR, K.; DISMUKES, J. **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. New Jersey: Wiley-Interscience Publication, 1994. 244 p. [22](#), [24](#), [25](#)

SUN, F. H.; ZHANG, Z.; CHEN, M.; SHEN, H. Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on co-cemented tungsten carbide tools. **Diamond and Related Materials**, v. 12, p. 711–718, 2003. [28](#)

TAKAYAMA, T.; WEY, M.; NISHIZAWA, T. Effect of magnetic transition on the solubility of alloying elements in b.c.c. iron and f.c.c. cobalt. **Jap. Institute of Metals**, v. 2, p. 315–325, Jan. 1981. [36](#)

TAKESHI, T.; NARUKI, M. Formation of ternary carbide $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ by mechanical activation assisted solid-state reaction. **J. of The European Ceramic Society**, v. 22, p. 2401–2407, 2002. [62](#)

TANG, W.; WANG, S. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers. **Diamond. Relat. Mater.**, v. 9, p. 1744–1748, 2000. [29](#)

UHRENIUS, B.; FORSÉN, B. K.; HAGLUND, O.; ANDERSSON, I. Phase equilibria and phase diagrams in carbide systems. **Journal of Phase Equilibria**, p. 430–440, Aug. 1995. Section I: Basic and Applied Research. [30](#)

UPADHYAYA, G. **Cemented Tungsten Carbides - Production, Properties, and Testing**. New York: Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1982. 5 p. [32](#), [33](#), [34](#), [35](#), [36](#), [37](#), [39](#)

_____. Materials science of cemented carbides - an overview. **Material and Design**, p. 483–489, Sept. 2001. [30](#), [31](#), [32](#), [35](#)

VANDIERENDONCH, K.; QUAEYHEGENS, C.; NESLADEK, M.; HAEN, J. D.; VLEKKEN, J.; OLIESLAEGER, M. D.; STALS, L. Study of the diamond deposition on cemented carbides coating 10wt.% cobalt with a tungsten intermediate layer. **Surf. Coat. Technol.**, p. 819–826, 1995. [29](#)

WAGNER, C. Constitution of binary alloys. **Acta. Metall.**, p. 803–804, Jan. 1972. V. 20. [35](#)

WANG, Q.; ZHANG, Q.; WANG, S. G.; YOON, S. F.; AHN, J. Effects of pretreatment on the performance of diamond coated cemented carbide cutting tools. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 21, p. 1939–1942, Nov. 2003. [28](#), [29](#), [40](#)

WANG, Y.; MA, Y.; SUN, F.; ZHANG, Z.; CHEN, M. Deposition of diamond films on smooth surfaces of cemented carbide inserts with cobalt borides interlayers. **Trans. Tech. Publications, Switzerland**, p. 205–209, July 2006. Vs.315-316. [63](#)

WANG, Y.; MA, Y.; SUN, F. H.; ZHANG, Z.; CHEN, M. Diamond films on smooth surfaces of cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers. **Trans. Tech. Publ. Switzerland**, 2006. [29](#), [66](#)

ZHU, X.; YANG, P.; GLASS, J.; AREZZO, F. Diamond nucleation and growth on reactive transition-metal substrates. **J. Mater Res.**, v. 10, p. 1455–1460, 1995. [28](#)

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

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

Manuais Técnicos (MAN)

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

Notas Técnico-Científicas (NTC)

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

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

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

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

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

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

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

Programas de Computador (PDC)

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

Pré-publicações (PRE)

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