



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.10.19.52-TDI

DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE AÇO 304 COM INTERFACE DE SIC OBTIDA POR LASER CLADDING

André Contin

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Getúlio de Vasconcelos, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FNE9DS>>

INPE
São José dos Campos
2014

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

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

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

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

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

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.10.19.52-TDI

DEPOSIÇÃO DE DIAMANTE CVD SOBRE AÇO 304 COM INTERFACE DE SIC OBTIDA POR LASER CLADDING

André Contin

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e Getúlio de Vasconcelos, aprovada em 26 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FNE9DS>>

INPE
São José dos Campos
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Contin, André.

C767d Deposição de diamante cvd sobre aço 304 com interface de sic obtida por laser cladding / André Contin. – São José dos Campos : INPE, 2014.

xxiv + 72 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.10.19.52-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

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

1. filme de diamante CVD. 2. laser cladding. 3. aço inox 304. 4. HFCVD. 5. barreira intermediária. I.Título.

CDU 679.826



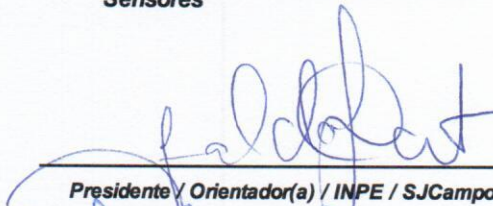
Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

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

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

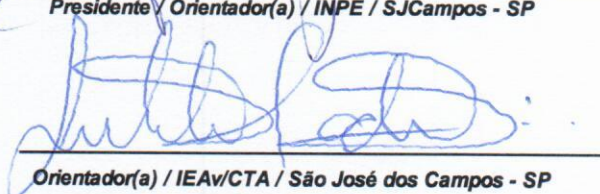
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



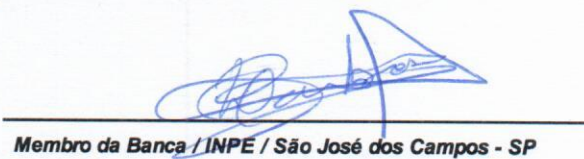
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Getúlio de Vasconcelos



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

Dra. Divani Barbosa Gavinier



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

Dr. Luis Francisco Bonetti



Convidado(a) / CLOROVALE / SJC Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Andre Contin**

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2014

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

(Max Huber)

A minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo discernimento para superar todos os obstáculos.

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

À minha namorada Aline pelo carinho e paciência.

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

Ao Raonei por todas as discussões e observações pertinentes e principalmente pela amizade e incentivo.

Ao pessoal da minha sala, Divani, Cintia, Úrsula, Leonardo, Kenya, Adriana, Fernando, Diego, Dalva, Marta, a todos os amigos do grupo DIMARE, especialmente para Vagner, Patrícia, Lânia, Guilherme, Renato, Eduardo, Marco, Lilian.

À Maria Lúcia Brison, pelas imagens de MEV.

Ao Vladimir pelas sábias palavras.

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

Agradeço ainda ao INPE, por ter-me proporcionado condições para que este trabalho pudesse ser realizado.

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

RESUMO

O emprego de filmes de diamante CVD em substratos de aço é uma aplicação de grande interesse devido às suas propriedades ímpares. O uso do diamante CVD como filme protetor, gera um aumento da dureza superficial, da condutividade térmica e na redução do atrito, e conseqüentemente, melhor proteção à corrosão. Apesar das dificuldades ainda encontradas em termos de aderência entre filmes de diamante e substratos de aço, a baixa razão custo-benefício do recobrimento com diamante sintético é vantajosa e, portanto, almejada. O objetivo deste trabalho foi o de depositar filmes de diamante CVD aderentes em substratos de aço inox 304, utilizando uma nova técnica de formação de barreira intermediária, realizada pelo processo de laser cladding. Nesta técnica, uma fina camada de pó é irradiada e fundida por um feixe de laser com o propósito de fundir a camada de pó e a camada superficial do substrato para criar o recobrimento. O controle dos parâmetros do feixe do laser permite a criação de camadas homogêneas de recobrimento, em áreas relativamente grandes, em poucos segundos. Neste trabalho, utilizou-se o pó de carvão de silício (SiC) para criar a camada intermediária. Antes do crescimento de diamante, as amostras foram submetidas ao processo de sementeira com pó de diamante. A deposição dos filmes de diamante foi realizada em um reator HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) com diferentes concentrações de gases para filmes microcristalinos e nanocristalinos. Como parte dos resultados obtidos, o teste de indentação Rockwell mostrou a melhoria da adesão dos filmes de diamante nos substratos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a morfologia dos filmes de diamante. Por difração de raios-X foi identificada as fases cristalinas da camada de SiC. O nível de tensão residual dos filmes de diamante e o de aderência da camada de SiC foram avaliados pela espectroscopia Raman e ensaio de microscratch, respectivamente.

CVD DIAMOND DEPOSITION ON STEEL 304 WITH SiC INTERFACE BY LASER CLADDING

ABSTRACT

The use of CVD diamond films on steel substrates is an application of great interest due to their unique properties. The use of CVD diamond film as a protective film generates an increase in surface hardness, thermal conductivity and reduced friction and, consequently, better corrosion protection. Despite the difficulties still encountered in terms of adhesion between diamond films and steel substrates, low cost-benefit ratio of the coating with synthetic diamond is advantageous and, therefore, desired. The objective of this work was to deposit CVD diamond films adherents in 304 stainless steel substrates using a new technique of forming intermediate barrier, made by laser cladding process. In this technique, a thin layer of powder is irradiated and melted by a laser beam in order to melt the powder layer and the surface layer of the substrate to create the coating. The parameters control of the laser beam allows the creation of homogeneous layers of coating, in relatively large areas in seconds. In this work, we used the powdered silicon carbide (SiC) to create an intermediate layer. Before the diamond growth, the samples were subjected to the process of seeding with diamond dust. The deposition of diamond films was carried out in a reactor HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) with different concentrations of gases for microcrystalline and nanocrystalline films. As part of the results obtained, the Rockwell indentation test showed the improvement of adhesion of diamond films on substrates. The scanning electron microscopy (SEM) revealed the morphology of the diamond films. The X-ray diffraction identified the crystalline phases of the SiC layer. The level of residual stress of the diamond films and the adhesion of the SiC layer were evaluated by Raman spectroscopy and microscratch test, respectively.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Processo a laser.	8
Figura 2.2 - Correlação da refletividade para diferentes comprimentos de onda.	13
Figura 2.3 - Célula unitária para a estrutura cristalina do diamante.	14
Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio do carbono.	17
Figura 2.5 - Esquema do processo de crescimento de Diamante CVD	19
Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de crescimento de diamante.....	20
Figura 3.1 - Tensão extrínseca.....	27
Figura 3.2 - Imagem MEV do pó cominuído de SiC	31
Figura 3.3 - Esquema de processo de laser cladding.	32
Figura 3.4 - Esquema de um reator HFCVD	35
Figura 3.5 – Sistema externo do reator HFCVD.....	36
Figura 4.1 - Espectro de difração de raios-X do aço inox.....	37
Figura 4.2 - Espectro de difração de raios-X do SiC	38
Figura 4.3 - Pó aspergido sobre o substrato de aço.....	39
Figura 4.4 - Imagem MEV do pó irradiado na superfície do substrato	40
Figura 4.5 - Imagem MEV da interface de SiC obtida por laser cladding	41
Figura 4.6 – Imagem análise de EDX por linescan da interface.....	42
Figura 4.7 - Mapeamento dos elementos da interface	42
Figura 4.8 - Representação gráfica do valor da carga crítica (Fz).....	43
Figura 4.9 – Imagem MEV do ensaio de riscamento.....	43
Figura 4.10 – (a) Fotografia do substrato com diamante e (b) Imagem MEV do filme crescido	44
Figura 4.11 – Espectro Raman do Filme de diamante delaminado.....	45
Figura 4.12 - Imagem MEV de topo da camada intermediária de SiC sobre a superfície.....	48
Figura 4.13 - Concentração de Metano versus tempo de deposição	48

Figura 4.14 - Imagem MEV do filme de diamante (Continua).....	49
Figura 4.14 - Conclusão	50
Figura 4.15 – Espectro Raman do filme de diamante	51
Figura 4.16 - Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell C sobre o filme de diamante.....	52
Figura 4.17 - Imagem MEV da camada de SiC sinterizada.....	54
Figura 4.18 - Representação gráfica do valor da carga crítica (Fz).....	55
Figura 4.19 – Imagem MEV seção reta da interface de SiC e aço.....	55
Figura 4.20 – Perfil de concentração linear da interface	56
Figura 4.21 – Imagem MEV do mapa dos elementos da interface.....	56
Figura 4.22 – Imagem MEV do filme de diamante nanocristalino	58
Figura 4.23 – Espectro Raman do filme de diamante	59
Figura 4.24 - Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell C com carga de 294 N sobre o filme de diamante.....	60
Figura 4.25 – Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell K com carga de 980 N sobre o filme de diamante.....	60
Figura 4.26 – Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell K com carga de 1470 N sobre o filme de diamante.....	61

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Condições de crescimento micro e nanocristalino	36
Tabela 4.1 - Parâmetros do laser	39
Tabela 4.2 - Parâmetros do crescimento de diamante CVD	44
Tabela 4.3 - Parâmetros do laser	47
Tabela 4.4 - Reajuste dos parâmetros do laser.....	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	Chemical Vapor Deposition
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
ESA	Electrostatic Self-Assembly
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
DIMARE	Diamante e Materiais Relacionados
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
TMCVD	Time Modulated Chemical Vapor Deposition
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
DEDALO	Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica
IEAv	Instituto de Estudos Avançados
TEM	Transverse Electro-Magnetic
PDDA	Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)
PSS	Poly Sodium Styrene Sulfonate
HPHT	High Pressure High Temperature
MCD	Microcrystalline Diamond
NCD	Nanocrystalline Diamond
UNCD	Ultra-nanocrystalline Diamond
SCCM	Standard Cubic Centimeters per Minute
Nd:YAG	Neodymium-doped yttrium aluminum garnet
D.I.	Deionizada
COF	Coeficiente de fricção

LISTA DE SÍMBOLOS

Fe	Ferro
Si	Silício
C	Carbono
H ₂	Hidrogênio Molecular
H	Hidrogênio Atômico
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
SiC	Carbeto de Silício
K	Kelvin
Kbar	Quilobar
DDP	Diferença de Potencial
mL	Mililitro
g	Grama
mm	Milímetro
N	Newton
kW	Quilowatt
µm	Micrometro
KeV	Quilo elétron Volt
cm ²	Centímetro quadrado

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Laser	5
2.1.1 Processamento via laser	7
2.1.2 Laser Cladding	9
2.1.3 Tipos de lasers usados no processo de laser cladding	12
2.2. Diamante CVD.....	14
2.2.1 Diamante	14
2.2.2 História da Síntese do Diamante	15
2.2.3 Deposição Química a partir da fase vapor (CVD).....	17
2.2.4 Processo de deposição química, a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD)	21
2.2.5 Filmes de diamante sobre substrato de aço inox	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1. Técnicas de Caracterização	25
3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	26
3.1.3 Difratomia de Raios-X	29
3.1.4 Indentação Rockwell	29
3.1.5 Teste de riscamento	30
3.2. Preparação do substrato	30
3.2.1 Preparação da solução de carvão de silício	30
3.2.2 Processo de Laser Cladding	31

3.2.3	Preparação para o crescimento de diamante CVD	33
4	RESULTADOS	37
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

O objetivo desta dissertação de mestrado consiste no desenvolvimento de meios que possibilitem a deposição de diamante CVD em substrato de aço inox 304. Desde sua descoberta, o diamante sintético tem despertado grande interesse no setor industrial da engenharia de superfície, devido as suas propriedades, tais como maior dureza, alta resistência ao desgaste aliada a um baixo coeficiente de fricção, baixo coeficiente de expansão térmica, inércia química, compatibilidade biológica e uma alta condutividade térmica.

Dependendo do tipo de aplicação, o diamante pode ser encontrado em diversos tamanhos e formas. Os filmes de diamante sintético vêm sendo empregados nas mais diversas áreas: na eletroquímica, em sensores de detecção de poluentes [1], janelas para utilização em raios-x [2], dopagem para produzir semicondutores do tipo-p [3], dentre outros.

Filmes de diamante são aplicados sobre ferramentas com o objetivo de aumentar sua vida útil [4]. O sucesso dos revestimentos de diamante sintético em ferramentas de corte e conformação de metais resulta das propriedades do filme, como a elevada dureza, promovendo então um aumento na vida útil da ferramenta, além de melhorar aspectos como: condutividade térmica, redução no atrito e melhor proteção à corrosão [5].

Neste trabalho o substrato utilizado foi o aço inox 304. A motivação desta escolha é devido a dois fatores: a) é um material muito empregado na indústria, tornando-se o revestimento de diamante um grande potencial para diversas aplicações e b) dificuldades encontradas na deposição sobre esse substrato. Neste contexto ainda existem estágios tecnológicos a serem superados, tanto em termos de crescimento do filme, como também na sua adesão ao substrato.

A deposição direta do diamante sobre o aço é problemática, pois o ferro catalisa a formação de ligação sp^2 durante o processo CVD, gerando uma camada de grafite sobre a superfície, outros problemas são a elevada

solubilidade do carbono na fase austenita do aço e a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do aço e do diamante [6].

A modificação ou a criação de uma barreira difusional são necessárias, com o intuito de bloquear as difusões do ferro e do carbono e agir como um elo com propriedades térmicas, mecânicas e químicas intermediárias entre o aço e o diamante [7]. Para minimizar a interação do cobalto com o carbono oriundo da fase gasosa na deposição de diamante CVD sobre metal duro, em trabalhos consultados na literatura, observa-se a realização do processo de boretação, para obter a formação de uma barreira intermediária, que impede a migração do cobalto para a superfície do substrato [8]. A utilização do alumínio é efetiva para suprimir a formação da camada de grafite [9], durante a deposição de diamante CVD em substrato de aço, através de um reator de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition); como também a formação de barreiras intermediárias [10] de carbeto de titânio (TiC) [7], nitreto de titânio [11].

O carbeto de silício (SiC) foi empregado neste trabalho como material para a criação da camada intermediária, este tem um coeficiente de expansão térmica de $4,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, intermediário entre os coeficientes do substrato e do diamante e é totalmente compatível com o crescimento de diamante por CVD. Com isso espera-se crescer um filme de diamante de boa qualidade e minimizar a tensão residual na interface.

A formação da barreira de SiC pelo processo de laser cladding é inovadora, não se observa na literatura o uso de processos de laser cladding para a formação de camadas intermediárias para a deposição de diamante CVD. Na literatura encontram-se barreiras feitas através de tratamento termoquímico [8], PVD (Physical Vapor Deposition) [10,11]. A utilização de laser para formação de recobrimentos tem recebido atenção significativa nos últimos anos devido aos fatores como: capacidade de utilização em diversos processos principalmente para endurecimento superficial em aço, propriedade de baixa divergência de emissão em um único comprimento de onda, elevada densidade de energia e

processo rápido quando comparado aos atuais encontrados na literatura. Portanto, o custo-benefício no emprego do laser para este processo é de fundamental importância para uma possível transferência da tecnologia para a escala industrial.

O objetivo do processo de laser cladding [12,13] é a deposição de uma camada fundida na superfície do substrato. A camada protetora de SiC em forma de pó é pulverizada sobre a superfície do substrato, e com a incidência do feixe do laser no ponto de ação, funde localmente o pó na superfície, formando um revestimento aderente ao substrato.

O mecanismo de nucleação das partículas de diamante foi baseado no processo chamado ESA (Electrostatic Self-Assembly) [14] para obter densidades de nucleação da ordem de 10^{11} part/cm². Neste método uma monocamada de partículas de nanodiamante é formada sobre a superfície do substrato funcionalizado. Esse processo é feito com a utilização de um polímero de carga oposta das partículas de nanodiamante durante a sementeira. A superfície do substrato foi funcionalizada com um polímero catiônico. Após o processo de sementeira, a deposição dos filmes de diamante foi realizada utilizando-se um reator HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) com diferentes concentrações de gases para filmes microcristalinos (MCD) e nanocristalinos (NCD).

O presente trabalho de mestrado foi realizado no grupo DIMARE (Diamante e Materiais Relacionados), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE) em parceria com o Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica (DEDALO) do Instituto de Estudos Avançados (IEAv-CTA), onde foi realizado o processo de laser cladding, que conta com nove fontes de laser e vários sistemas ópticos e mecânicos para o controle dos feixes de laser

No segundo capítulo são apresentadas as revisões bibliográficas sobre os aspectos do laser, sua história, laser cladding, e também do diamante, seu histórico, mecanismos de deposição e reator HFCVD.

A descrição das técnicas de caracterização e testes que foram feitos nos substratos e filmes são mostradas no terceiro capítulo. Também é feita uma descrição do procedimento de preparação do substrato de aço. No final deste capítulo é feita a descrição específica do reator de HFCVD empregado para depositar os filmes de diamante microcristalino e nanocristalino.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento e evolução das deposições de diamante CVD em substratos de aço

O quinto capítulo é destinado às conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Laser

Desde sua primeira operação em 1960 com a fabricação de um laser de rubi por T.H. Maiman [15], seu uso tem atingido diversas aplicações, devido aos fatores de propriedade de baixa divergência de emissão em um único comprimento de onda, elevada densidade de energia, o custo-benefício no emprego do laser é um dos atrativos pelo seu crescente uso atualmente [16]. A palavra laser é um acrônimo de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Amplificação da luz através da emissão estimulada de radiação) [17]. As principais propriedades da luz do laser são: monocromaticidade, a emissão da luz em uma mesma frequência, isto é, mesma cor; coerência temporal, que é a medida de quão monocromática é a fonte; coerência espacial, medida de quão uniforme é a fase na frente da onda, esta propriedade é importante nas aplicações onde são requeridas dimensões reduzidas do diâmetro do feixe (spot); brilhância descreve a quantidade de potência irradiada pelo laser dentro de um estreito cone de divergência e direcionalidade, que define a não propagação da potência do laser em todas as direções. Com isto, o laser é a única fonte de radiação que é capaz de originar campos eletromagnéticos intensos e coerentes no limite espectral que vai desde o ultravioleta até o infravermelho [18].

O laser é composto por um meio ativo, uma cavidade ressonante e uma fonte externa de energia. O meio ativo define o comprimento de onda gerado pelos fótons característicos do material que o compõe. A cavidade ressonante é composta por dois espelhos (espelho refletor e semirrefletor) que são separados por uma distância na qual confinam a radiação dentro da cavidade. Os fótons gerados no meio ativo refletem-se totalmente no espelho refletor, e são parcialmente extraídos do interior da cavidade através do espelho semirrefletor. De acordo com seu meio ativo, os lasers tem características

distintas, como seu comprimento de onda. Os diferentes tipos de meios ativos são agrupados em:

- Laser de estado sólido, o meio ativo é uma matriz sólida isolante de cristal ou vidro, a radiação é proveniente de uma lâmpada ou arco. O laser de Nd:YAG é um exemplo deste tipo de meio ativo, com comprimento de onda de $1,06 \mu\text{m}$;
- Laser de gás constitui de meios ativos gasosos atômicos neutros, moleculares ou ionizados, com fonte de excitação de natureza elétrica. O laser gasoso mais comum é o de CO_2 , com comprimento de onda de $10,6 \mu\text{m}$;
- Laser de corante, o meio ativo é um corante orgânico diluído em solvente líquido, sua fonte de excitação é feita por lasers ou lâmpadas;
- Laser de semicondutores, o meio ativo é uma junção p-n em um diodo de tipo semiconductor e o comprimento de onda depende desse material [19];

Os lasers são operados em alguns modos: a) onda contínua (CW) é um feixe contínuo de potência constante, b) pulsado, ocorre à emissão pulsada de energia, em frequências que variam dependendo do sistema e c) modulado, a potência utilizada é maior do que nos outros dois modos, devido ao uso de um armazenador de energia dentro da cavidade entre um pulso e outro.

O modo eletromagnético transversal (TEM) denomina as diversas distribuições de radiações oriundas da cavidade ressonante, de acordo com o tipo de perfil de energia têm-se diversas geometrias de modos. O TEM representa uma distribuição espacial de energia do feixe. O modo TEM_{00} é chamado de modo fundamental, que apresenta um perfil de distribuição gaussiana de intensidade de energia, no qual apresenta maior concentração de energia no centro do feixe, ideal nas aplicações onde são requeridas pequenas áreas de tratamentos de superfície.

2.1.1 Processamento via laser

O emprego do laser em tratamentos de superfície tem sido amplamente utilizado no setor industrial, com o intuito de modificar as propriedades térmicas, mecânicas e químicas na superfície do material, produzindo então uma melhoria nessas propriedades [20]. Uma das vantagens deste processo é a elevada densidade de potência atingida pelo laser, como também a rápida transferência de calor para o substrato. A superfície então absorve a radiação eletromagnética do feixe, interagindo com os elétrons do material e excitando-os, no qual transferem suas energias para a rede cristalina, aumentando rapidamente a temperatura da superfície do substrato.

Dentre as vantagens do emprego do laser como tratamento térmico, podemos citar: processo rápido, gerando um aumento na produtividade; redução no custo do material; processo limpo, redução da mão de obra. Encontra-se na literatura muitos trabalhos relacionados com tratamento térmico via laser em aços, com os mais variados objetivos, dentre eles: carbonetação [21], tempera superficial [22] e redução de atrito com aplicação de uma fina camada de grafita [23].

O feixe de laser apresenta características únicas devido a sua radiação eletromagnética. O tempo de interação do feixe do laser sobre o material, como também a densidade de potência originam ciclos térmicos diferentes na superfície dos substratos, que podem originar a fusão ou não da superfície do material, como evidenciado pela Figura 2.1. Estes processos são devido a diferentes combinações de absorção, condução, ponto de fusão, adição de pó, e solidificação rápida.

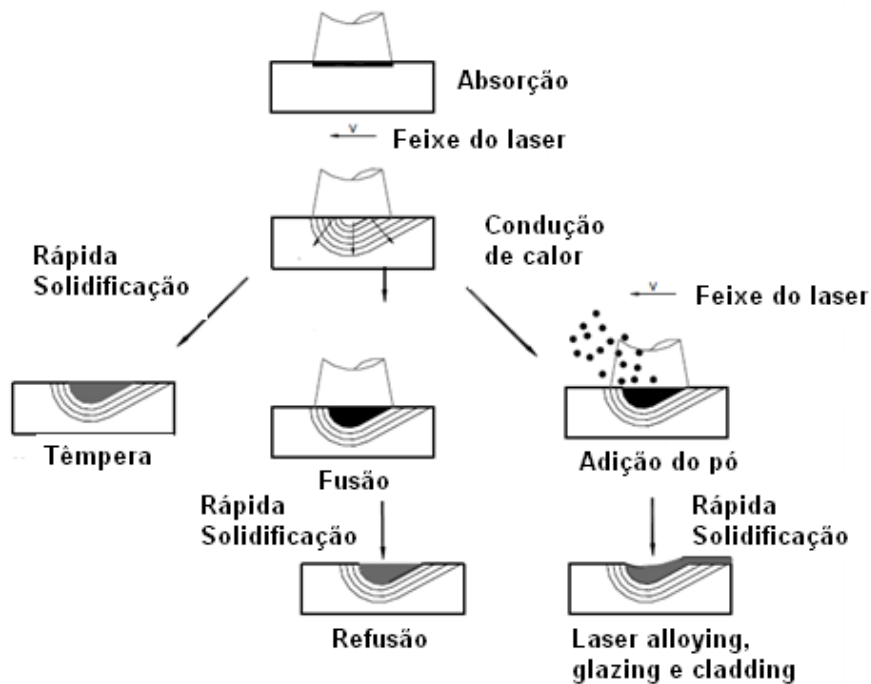


Figura 2.1 - Processo a laser.
 Fonte: Adaptadaref [24]

A têmpera por laser é feita através do rápido aquecimento e resfriamento da superfície do material, com o intuito de um aumento de dureza superficial, o feixe do laser irradia toda a superfície para aquecê-la, mas sem ocasionar a fusão ou ablação desta superfície.

Na refusão a laser, a superfície do material é fundida, então o tratamento com laser promove o aquecimento e resfriamento rápido da camada superficial, originando em transformações microestruturais.

A adição de uma camada de pó sobre a poça fundida na superfície cria três diferentes produtos [25], que variam do tipo e da quantidade do material adicionado, que são classificados como laser cladding (revestimento), laser alloying (liga) e glazing (vidro).

- O laser alloying consiste na adição de uma pequena quantidade de pó sobre a superfície fundida do substrato, com isso, uma mistura homogênea é obtida, com a formação de uma liga;
- No laser glazing, o revestimento que se forma, assemelha-se a um vidro, originando uma superfície efetiva em termos de corrosão e desgaste. Uma das vantagens é que nesse processo não ocorre à alteração da composição do substrato;
- O laser cladding é um processo de fusão no qual o feixe do laser é usado para fundir o pó aspergido sobre a superfície do substrato.

2.1.2 Laser Cladding

Na literatura encontra-se também o nome de recobrimento a laser [26], deposição a pó via laser. Com o surgimento de lasers de gás (CO₂) em 1975, foi possível utilizar o laser nos processos de endurecimentos de metais e soldagem via laser. O laser cladding foi criado no final dos anos de 1970 por Gnanamuthu em Rockwell International Corporation na Califórnia [27], utilizado para a aplicação de revestimento cerâmico em peças metálicas. Ao mesmo tempo, muitos grupos de pesquisa ao redor do mundo começaram a desenvolver projetos de aparelhagem para o aperfeiçoamento desta técnica.

O grupo do pesquisador Jyoti Mazumder, da Universidade de Illinois nos Estados Unidos na década de 1980 [28], contribuiu para o desenvolvimento dos princípios fundamentais, modelagem do processo como também aplicou a tecnologia em metais e cerâmicas, a fim de avaliar o potencial do revestimento nas aplicações de desgaste e corrosão. Em geral, na década de 1980, ocorreu um expressivo aumento no número de artigos e patentes relacionadas ao processo de formação de revestimento via laser.

Nesta mesma década, sua tecnologia recebeu atenção industrial devido as suas vantagens apresentadas em termos de proteção à corrosão e desgaste. O primeiro uso industrial foi em 1981 na fábrica da Rolls Royce [29], na aplicação

de revestimento na lâmina da turbina de um motor a jato. No mercado de reparo de componentes, o revestimento trouxe grande benefício na década de 1980, utilizado para reconstrução de palhetas.

O objetivo do processo de laser cladding é a deposição de uma camada fundida na superfície do substrato [30]. A camada protetora em forma de pó pode ser transferida para o substrato por injeção de pó, pulverização ou alimentação de arame e com a incidência do feixe do laser no ponto de ação, funde localmente o pó na superfície que é aderente ao substrato. Em uma camada aspergida ideal deve ocorrer, simultaneamente, na incidência do feixe do laser, a vaporização do solvente, a fusão e sinterização do pó e a absorção e transmissão de calor para o substrato. O revestimento fundido solidifica rapidamente, formando uma forte ligação metalúrgica com o substrato [12]. O laser cladding pode ser utilizado como:

- Revestimento, através de uma deposição de uma fina camada na superfície do substrato, alterando as propriedades da superfície do material, este revestimento pode proporcionar um aumento na resistência contra a corrosão e também da sua dureza [31]. Outra indicação do potencial de revestimento a laser para revestimento é a sua variedade de pós que podem ser aplicados na superfície. Uma grande parte dos trabalhos publicados relaciona-se com revestimentos metálicos, geralmente ligas à base de titânio, de cobalto, de níquel em materiais importantes na industrial aeroespacial, médica, e automotiva, como por exemplo, em substratos de aços, aços inoxidáveis, alumínio, ferro fundido. O substrato deve possuir condutividade térmica suficiente para atuar como um eficiente dissipador de calor para formar uma ligação metalúrgica.
- Reparo de peças ou remodelação é aplicado em componentes de alto valor, tais como ferramentas, lâminas de turbinas e componentes militares. Os métodos convencionais utilizam a soldagem para recuperação de peças danificadas, mas esse método ocasiona um

aumento da quantidade de calor durante a deposição do metal de solda, resultando em uma distribuição alta de temperatura ao longo da zona de solda, que provoca o aparecimento de poros na estrutura do material e consequente fragilidade mecânica, já o uso do laser cladding fornece um reparo estrutural permanente com baixa diluição e solidificação rápida [24].

- Prototipagem Rápida pode ser usada para produzir um componente a partir da formação de camada por camada, com a produção de geometrias complexas. As peças fabricadas nesta técnica geralmente não precisam de usinagem final, além de obter boa estrutura granular.

O pó pode ser introduzido na superfície por dois diferentes métodos:

- Dois estágios: O primeiro estágio consiste em aspergir uma camada do material de revestimento sobre a superfície do substrato, o segundo estágio compreende a criação da poça de fusão na superfície do substrato devido à absorção da energia do feixe, ocorre a expansão dessa poça para a interface devido à condução e a penetração do calor para o substrato, formando assim uma ligação de fusão na interface. O substrato atua como um dissipador térmico eficiente, causando uma rápida solidificação do revestimento [32]. O material depositado deve formar uma ligação metalúrgica ao substrato, é conveniente impedir a remoção das partículas do pó aspergido durante a aplicação do fluxo de gás durante a fusão na segunda etapa do processo. Usualmente o pó é misturado com um ligante químico, a fim de mantê-lo ligado ao substrato.
- No processo de uma etapa, o material aditivo é introduzido na poça fundida durante a passagem do feixe do laser, que pode ser fornecido por injeção de pó, alimentação de fio ou pasta. Na injeção de pó, partículas deste são introduzidas para a zona fundida; na alimentação por fio, é usado um fio que é normalmente alimentado por meio de um cilindro de cerâmica contendo o material desejado, devido ao

mecanismo de alimentação. É essencial a utilização de um fio esticado e armazenado sem deformação plástica, a fim de garantir um transporte sem vibração; e por último, na alimentação por pasta, um fluxo de pó com um ligante é depositado sobre o substrato. Nesta única etapa, o feixe do laser funde o pó de adição e também o substrato, uma forte ligação metalúrgica é formada.

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

Quando o feixe de laser atinge o substrato, uma parte significativa da sua energia é diretamente absorvida pelo substrato que forma a poça fundida na superfície, outra parte da energia do laser é absorvida pelas partículas de pó. O vetor gradiente de tensão de superfície conduz o fluxo de fluido no interior da poça de fusão. Na medida em que o campo de fluxo penetra no substrato, o mecanismo de transferência de energia muda para o mecanismo de convecção de massa, durante este fenômeno, as partículas de pó fundidas são misturadas rapidamente na poça de fusão.

2.1.3 Tipos de lasers usados no processo de laser cladding

Os lasers mais utilizados para este processo são: laser de CO₂, laser Nd:YAG bombeado por diodo, laser Nd:YAG bombeado por lâmpada e laser de diodo de alta potência (HPDL). Podem ser empregados os lasers pulsados e contínuos, no entanto, para o laser pulsado é necessário manter a potência de cada pico limitada, pois os pulsos com alta potência de pico podem vaporizar as partículas do pó antes de atingirem a zona de fusão da superfície do substrato [33].

Existe uma grande diferença no desempenho entre os lasers mais comuns. No laser de Nd:YAG a luz é emitida no comprimento de onda de 1,06 µm, enquanto

que no laser de HPDL é de $0,85\mu\text{m}$, já o laser de CO_2 a luz é emitida no comprimento de onda de $10,6\mu\text{m}$. Os metais refletem mais os comprimentos de onda da ordem de $10\mu\text{m}$ que os de $1\mu\text{m}$, como resultado, os lasers do infravermelho são mais eficientes para materiais metálicos.

A Figura 2.2 mostra a refletividade dos materiais para diferentes comprimentos de ondas, esta quantifica a porcentagem da energia do feixe do laser incidente que é refletida, além do comprimento de onda do laser, os fatores como acabamento superficial, nível de oxidação da superfície, temperatura da superfície influenciam na refletividade. Na literatura encontra-se a utilização de materiais foto absorvedores que são aplicados na superfície do substrato, dentre eles o mais usado é o revestimento de grafite [34].

Os lasers de CO_2 podem fornecer uma potência muito alta, da ordem de 45 kW, os lasers de Nd:YAG estão disponíveis com potências de até 4 kW.

Os lasers de CO_2 geralmente produzem o modo TEM_{00} ou TEM_{01} , que podem concentrar em um único ponto ou em um anel muito pequeno. Os lasers de Nd:YAG produzem feixes em vários modos TEM_{02} , TEM_{11} , TEM_{01} , TEM_{22}

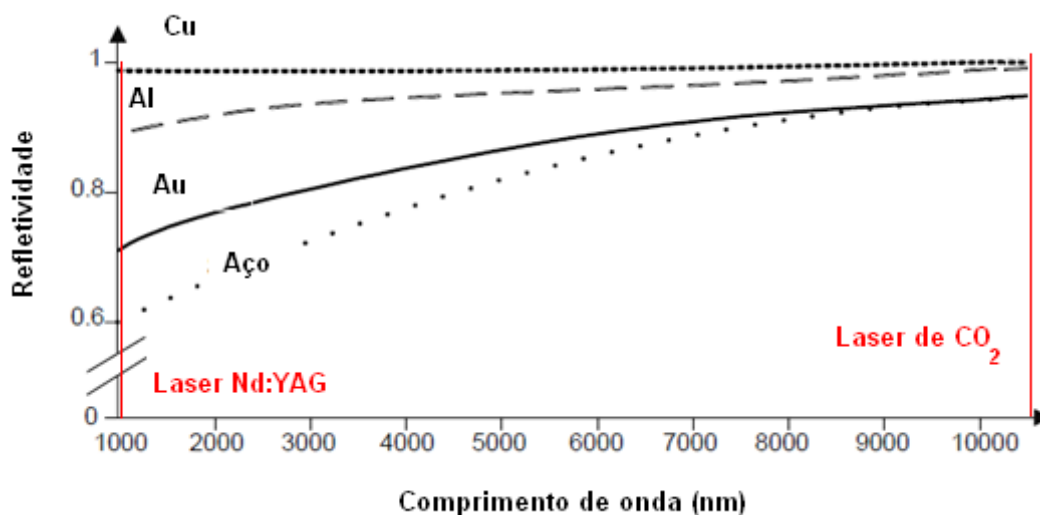


Figura 2.2 - Correlação da refletividade para diferentes comprimentos de onda.
Fonte: adaptada ref [24]

2.2. Diamante CVD

2.2.1 Diamante

A palavra diamante tem sua origem na palavra grega *adámas*, que significa invencível. O diamante é umas das formas alotrópicas cristalinas do carbono, como também o grafite e os cristais de fulereno.

As propriedades das formas alotrópicas do carbono dependem basicamente da configuração eletrônica em que se encontram seus átomos, do tipo de hibridização dos átomos de carbono, que podem ser do tipo sp^1 , sp^2 , sp^3 . A estrutura do diamante é uma variação da blenda de zinco, onde os átomos de carbono ocupam todas as posições de rede, formando ligações do tipo sp^3 [35]. A Figura 2.3 evidencia a célula unitária do diamante.

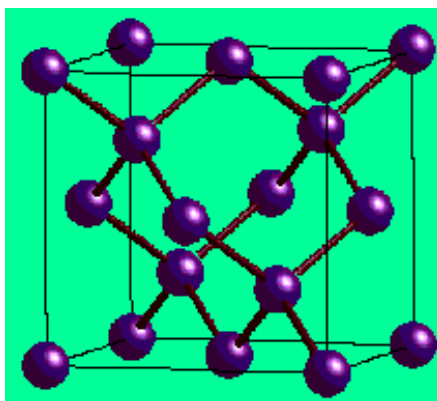


Figura 2.3 - Célula unitária para a estrutura cristalina do diamante.
Fonte: ref [35]

Na estrutura cristalina do diamante, cada átomo de carbono tem coordenação tetraédrica, formando fortes ligações covalentes com seus quatro vizinhos através dos orbitais atômicos sp^3 híbridos, criando uma estrutura cristalina totalmente covalente. Na estrutura do grafite, cada átomo de carbono é ligado covalentemente a três átomos vizinhos com ligação sp^2 , formando uma série de estruturas hexagonais contínuas localizadas em planos paralelos ligados por forças de Van der Waals, que são muito mais fracas do que as ligações covalentes. O diamante é um material único encontrado na natureza, devido a sua combinação extraordinária de propriedades físicas, químicas e mecânicas.

A dureza, densidade molar, a condutividade térmica, e o módulo de elasticidade do diamante são os mais elevados de todos os materiais conhecidos, enquanto a sua compressibilidade é a mais baixa de todos os materiais. O diamante também exibe o maior módulo de Young entre todos os materiais. O coeficiente de atrito dinâmico do diamante é tão baixo quanto o do teflon [36].

Por outro lado, o uso do diamante natural em larga escala, para muitas aplicações tecnológicas, é inviável, devido a seu alto custo. Por isto, é de grande importância o desenvolvimento de métodos de síntese artificiais e, o aperfeiçoamento dos métodos de produção do diamante sintético, tornando viável sua utilização em aplicações industriais.

2.2.2 História da Síntese do Diamante

Diante das propriedades ímpares do diamante, sua sintetização industrial sempre foi desejada. Em 1797 o químico inglês S. Tennant estabeleceu que o diamante fosse uma forma cristalina de carbono, com isso inúmeras tentativas de sintetizar o material foram desenvolvidas, mas nenhum experimento foi conclusivo [37].

Levando em consideração que a densidade do diamante ($3,52 \text{ g/cm}^3$), que é maior que do grafite ($2,25 \text{ g/cm}^3$), era de se esperar o emprego de elevadas pressões para a conversão de outras formas de carbono em diamante.

Em meados da década de 50, um grupo de pesquisadores da General Electric Company (GE), anunciaram a primeira síntese de diamante por HPHT (High Pressure High Temperature). Este sucesso foi atingido graças ao desenvolvimento da chamada Câmara Belt [38] montada em uma grande prensa hidráulica, que era capaz de produzir aproximadamente 6,9 GPa e 3.500 °C, e permitia também a adição de metais, como níquel e cobalto, que funcionam como catalisadores de transição, permitindo que a barreira de potencial químico fosse superada. Aplicando pressões de 50 Kbar a 100 Kbar e

temperaturas de 1800 K a 2300 K, o método HPHT foi usado para produzir cristais de diamante sintéticos durante décadas. Porém este diamante sempre foi produzido na forma de pós de pequenas dimensões.

Em paralelo com a tecnologia HPHT, Eversole desenvolveu um novo método no qual utilizava baixa pressão e temperaturas menores, em condições fora do equilíbrio termodinâmico. O processo cíclico desenvolvido por Eversole foi o primeiro método para demonstrar o crescimento de diamante CVD sob baixas pressões. No início de 1970, o pesquisador Angus estendeu este trabalho, eles cresceram filme de diamante dopado com boro em diamante [39], porém as taxas de crescimento eram extremamente baixas.

Em 1982 Matsumoto [40] apresentou a descoberta no processo de crescimento de filmes CVD, com síntese de diamantes a taxas de alguns micrometros por hora, utilizando um filamento quente para ativar diretamente o hidrogênio e hidrocarboneto, com misturas de pequenas porcentagens de metano em hidrogênio. Este método ficou conhecido no meio científico como HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). Em 1991, o grupo DIMARE, iniciava suas atividades, a fim de desenvolver filmes de diamante CVD para utilização em satélites do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

A Figura 2.4 mostra um diagrama de fase do carbono e nele estão resumidas as regiões de temperatura e pressão para os processos de sintetização de diamantes mais usados, entre eles o HPHT, a produção de nanodiamantes por ondas de choque e os processos CVD.

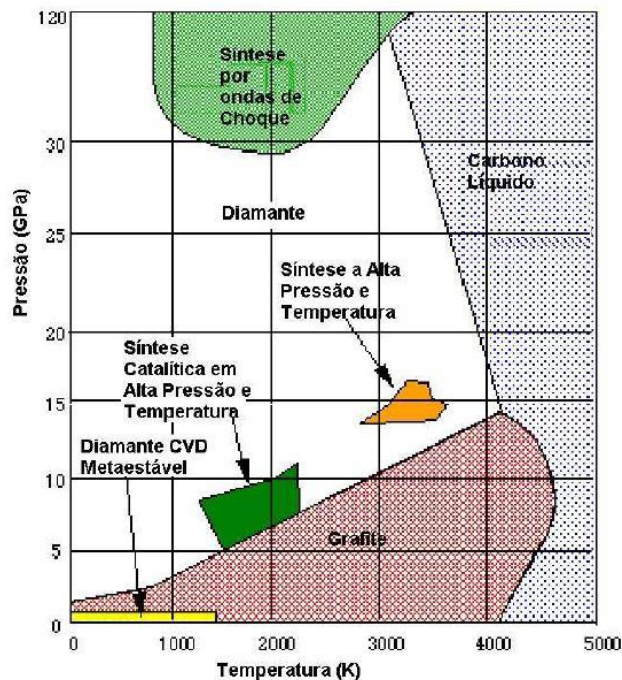


Figura 2.4 - Diagrama de equilíbrio do carbono.
Fonte: ref [41]

2.2.3 Deposição Química a partir da fase vapor (CVD)

É o método mais antigo para o crescimento de diamante em baixas pressões e também o mais popular. A técnica CVD consiste na deposição de espécies gasosas quimicamente ativadas sobre um substrato. Esta ativação pode ser feita através de filamento quente, tocha de oxi-acetileno, plasma ou descarga elétrica [40]. As características que distinguem os reatores são: a área de deposição, a taxa de crescimento, a qualidade, a uniformidade e a reprodutibilidade. Todos os métodos têm necessidades comuns para o crescimento de filmes de diamante de alta qualidade. Em condições normais de temperatura e pressão a fase estável é grafite [42]. As condições de crescimento pelo método CVD ocorrem fora do equilíbrio termodinâmico, onde o grafite é a forma estável do carbono cristalino, esta possibilidade só é possível graças à diferença de energia livre entre o diamante e grafite nas condições normais de temperatura e pressão.

O processo de deposição, mostrado esquematicamente na Figura 2.5, se inicia pela inserção dos gases reagentes dentro da câmara do reator, hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) para a condição de diamante microcristalino. O metano é utilizado em concentrações menores, cerca de 0,5% a 2% em volume. No entanto, podem ser empregadas outras substâncias orgânicas como fonte de carbono, ou juntamente com o metano, tais como metanol, acetona, etanol. A ativação química dos gases ocorre quando os reagentes passam através da região ativa, região esta com alta temperatura, feita com o auxílio de uma fonte de energia, no caso um filamento de tungstênio. A ativação é o processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, considerado o principal precursor de ativação para o crescimento e também a dissociação do hidrocarboneto [43], formando logo em seguida o radical metila, espécie precursora do mecanismo de crescimento de diamante mais aceito pelos pesquisadores [44]. Outros radicais também são formados, mas tem participação secundária no processo. As espécies químicas oriundas da ativação são dependentes da natureza e da quantidade de gás inserido, pressão e temperatura do reator, então elas são transportadas por convecção, ou difusão para o substrato. Quando partes dessas espécies alcançam a superfície do substrato, alguns fenômenos podem ocorrer: adsorção, desorção, difusão e ainda reações químicas que influenciam no filme, obtendo mecanismos concorrentes, como a grafitação do diamante, sua nucleação e o crescimento de depósitos de grafite.

O hidrogênio atômico desempenha papel importante no processo, pois é responsável por um ataque seletivo às faces carbonáceas a medida que elas se formam, privilegiando o crescimento de grãos de diamante frente aos de grafite. Além disso, o hidrogênio atômico estabiliza a superfície de diamante já formada, tornando-a mais estável que a grafite.

A concentração de radicais provenientes dos hidrocarbonetos aumenta, também, à medida que a temperatura do filamento aumenta. Desta forma, terá início o processo de nucleação, com posterior coalescência e crescimento dos

grãos do filme de diamante policristalino, sobre o substrato empregado. Na primeira etapa, surgem os primeiros grãos de diamantes, estes grãos crescem até se tocarem em um processo chamado de coalescência. A segunda etapa é o crescimento propriamente dito, as condições de pressão e temperatura do reator definem o crescimento preferencial dos planos (111) e (100) do diamante.

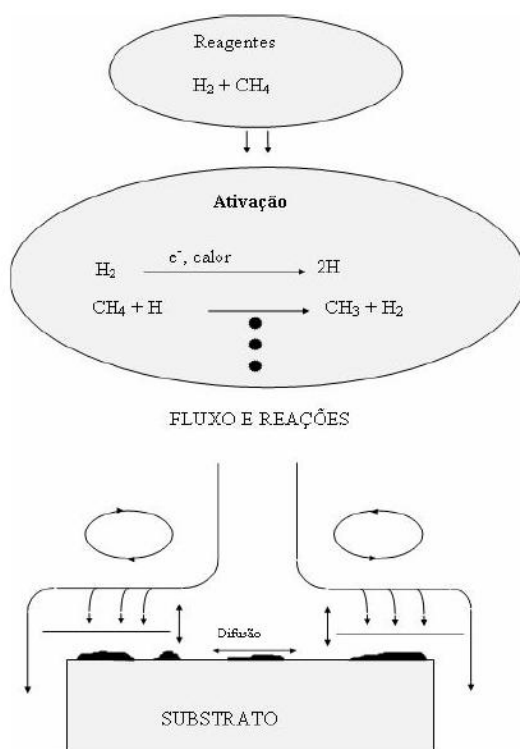


Figura 2.5 - Esquema do processo de crescimento de Diamante CVD
Fonte: Adaptada ref [43]

O processo de formação do filme de diamante CVD, de maneira simplificada, ocorre da seguinte maneira, e está ilustrado pela Figura 2.6. Na primeira etapa, o hidrogênio atômico abstrai um dos H ligados ao carbono superficial, na segunda etapa, outros dois H são abstraídos e um radical metila liga-se ao C disponível na superfície pela primeira etapa, já na terceira etapa, dois radicais C da superfície se ligam e outros 2 H são abstraídos, formando novos radicais

que, na última etapa se ligam fechando a superfície e dando continuidade ao crescimento da rede cristalina do diamante [45].

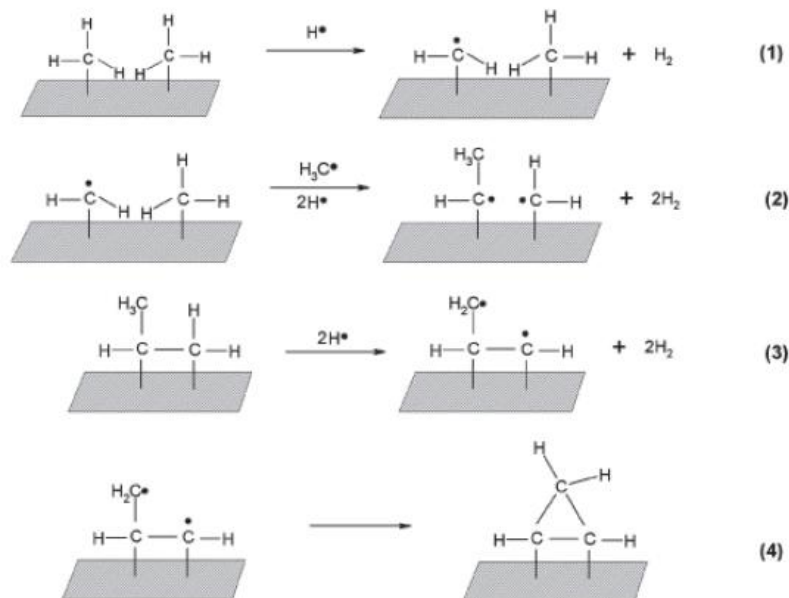


Figura 2.6 - Esquema do mecanismo de crescimento de diamante
Fonte: Ref [45]

Misturas de gases contendo gases nobres, em especial o argônio, diluindo a mistura de hidrogênio e metano, permitem o controle das dimensões dos grãos de diamante crescidos. É possível crescer diamantes microcristalinos (MCD), nanocristalinos (NCD) e ultranancristalinos (UNCD).

Os filmes de diamante microcristalinos são crescidos em uma atmosfera rica em hidrogênio, usualmente com 1-2% de metano dissolvido, os cristais têm uma forma alongada na direção do crescimento e formam uma estrutura colunar de grãos, onde alguns cristais continuam a crescer ininterruptamente, sendo o tamanho dos cristais dependente da espessura da camada.

Os filmes NCD são constituídos de pequenos grãos da ordem de 20–50 nm, os filmes são geralmente crescidos numa atmosfera com alta concentração de metano em hidrogênio [46] ou também pela adição de argônio na mistura gasosa [47], há um número maior de contornos de grão devido à alta densidade de nucleação que contém impurezas gráficas. Devido ao contínuo

ataque de sp^2 pelo hidrogênio atômico durante o crescimento, a renucleação é suprimida durante o crescimento, assim NCD tem proporções muito mais baixas de ligações sp^2 do que os filmes de UNCD. Com aproximadamente, 1 μm de espessura o filme começa a se tornar microcristalino, indicando que apenas os núcleos iniciais são menores e a densidade de nucleação é alta. Dependendo da temperatura [48] e do tempo [49] de crescimento do filme, sua morfologia pode ser facetada com crescimento colunar ou com os grãos de forma isotrópica, formados por uma coalescência de forma arredondadas (bolas) e a estrutura é do tipo granular.

Os filmes UNCD são crescidos em um ambiente CVD rico em argônio (>90%) e pobre de hidrogênio, e têm tamanho de grão típico de 2-5 nm, independentemente da espessura do filme [50], a redução no tamanho de grão sugere que o mecanismo de formação dos filmes de diamante UNCD, é diferente dos filmes de diamante CVD convencionais, pois seu crescimento é dominado pela renucleação. Não apresenta evidências de crescimento colunar e por isso a rugosidade da superfície é independente da espessura do filme.

2.2.4 Processo de deposição química, a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD)

No reator de filamento quente a ativação da mistura gasosa é fornecida pelo filamento de tungstênio aquecido. A energia adicionada aos gases no interior do reator para que ocorra o processo de formação de diamante é puramente térmica, com isso o hidrogênio molecular é dissociado em hidrogênio atômico sobre a superfície dos filamentos o que dá início a ativação do processo. A temperatura do filamento varia de 2000°C a 2300 °C, e o material geralmente empregado é o filamento de tungstênio que reage com o gás do processo de deposição absorvendo carbono e formando carbeto de tungstênio, com isso muda a resistividade do material, fazendo com que ele atinja maiores temperaturas [51]. Este filamento produz hidrogênio atômico em grandes quantidades. Uma bomba de vácuo se mantém ligada durante a deposição

enquanto os gases são inseridos a taxas predeterminadas, num fluxo total em torno de centenas de sccm. A pressão na câmara é mantida aproximadamente na ordem de 30-50 Torr. A temperatura do substrato varia de 600 °C a 1000 °C, sendo esta temperatura obtida pela radiação vinda do filamento, por transferência de energia química através da dissociação do hidrogênio molecular no filamento e a sua recombinação no substrato. A formação do hidrogênio atômico sobre a superfície do filamento é altamente endotérmica, por outro lado, a recombinação do hidrogênio atômico na superfície do substrato é altamente exotérmica. Assim, o hidrogênio atômico atua como um portador de calor do filamento para a superfície de crescimento. Para um aquecimento auxiliar no substrato, pode-se utilizar uma resistência elétrica montada na porta-substrato, que é controlada por uma fonte de corrente alternada, chamada de Variac.

2.2.5 Filmes de diamante sobre substrato de aço inox

O aço é um material muito empregado nos diversos setores industriais e com a aplicação do revestimento de diamante, torna-se um material com propriedades mecânicas e químicas ímpares, devido ao filme de diamante sintético possuir as propriedades intrínsecas do diamante natural. Apesar da vasta aplicação já consolidada do seu uso, desde seu desenvolvimento em 1982, no qual representou uma explosão na pesquisa e no desenvolvimento de novas aplicações, ainda existem desafios tecnológicos a serem superados na deposição de diamante CVD em aços tanto em termos de crescimento do filme como também na sua adesão. As dificuldades encontradas na deposição de diamante é a força motriz para o desenvolvimento de novas técnicas para se visar o êxito no revestimento com diamante CVD. A deposição direta do diamante sobre o aço é limitada pelo menos por três maiores obstáculos [52]:

- O ferro, principal elemento no aço inox, pertence à primeira série de transição da tabela periódica, que apresenta o subnível 3d incompleto, fazendo com que ele apresente interações químicas específicas com o

carbono da fase gasosa, resultando no efeito catalítico na nucleação preferencial de grafite;

- O carbono tem alta difusividade em aço nas temperaturas de deposição, levando a uma diminuição da nucleação de diamante;
- A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do aço ($17,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e do diamante ($0,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), que promove a criação de uma tensão residual compressiva na interface entre o substrato e o diamante durante o processo de resfriamento, originando uma delaminação do filme de diamante.

Devido a esses obstáculos, a modificação superficial ou a criação de uma barreira difusional são imprescindíveis [7]. A ação desses métodos tem como propósitos:

- Atuar como uma barreira difusional contra a migração do ferro na superfície do substrato e também do carbono oriundo da fase gasosa no interior do aço;
- Reduzir o efeito das tensões residuais entre o aço e o diamante, a diminuição das tensões intrínsecas e extrínsecas para a aderência entre os filmes de diamante e o substrato é de extrema importância para as aplicações mecânicas dos filmes;
- Garantir uma alta densidade de nucleação do diamante.

Na modificação da superfície do substrato de aço, encontram-se na literatura os usos de termodifusão reativa, com camadas depositadas de carbeto de vanádio [53] e o processo de boretação, com a formação de boretos [54].

Barreiras intermediárias têm obtido sucesso na deposição de diamante em aço, principalmente as feitas de alumínio [55], carbeto de cromo [56], nitreto de cromo [57], carbeto de titânio [58], todas depositadas por PVD. Multicamadas [59] também são empregadas como barreiras, como a de

Ni/Cu/Ti, com a utilização da eletrodeposição de níquel e cobre e a deposição por PVD de titânio formando o terceiro estágio da barreira.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico, serão descritos as técnicas de caracterizações empregadas no desenvolvimento deste trabalho e também os materiais e procedimentos para a deposição de diamante CVD.

3.1. Técnicas de Caracterização

3.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para investigar a morfologia das amostras, com imagens de alta ampliação (até 300.000 X). Nesta técnica incide-se um feixe de elétrons acelerado sobre a amostra que varre a superfície do material cristalino. O MEV produz imagens de aparência tridimensional de uma amostra sólida ou em pó em linhas paralelas, com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 keV e 50 keV. A detecção dos sinais resultantes permite a aquisição de imagens, originando informações sobre topografia, composição química, número atômico e estrutura cristalina. Quando os elétrons penetram na amostra, um número de interações que ocorrem podem resultar na emissão de elétrons ou fótons a partir de, ou através, da superfície. A interação entre o feixe e amostra nos permite obter imagens produzidas por elétrons retroespalhados, elétrons secundários e raios-X [60].

As imagens de elétrons secundários e retroespalhados são produzidas por diferentes mecanismos e as imagens correspondentes são normalmente separadas de acordo com as suas energias, que por definição os elétrons com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários.

Os elétrons secundários são provenientes da interação inelástica do feixe primário com o substrato, o contraste obtido na imagem resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros. Os sinais de raios-X provenientes da interação do feixe de elétrons com a amostra são bem

definidos e específicos para cada elemento, fornecendo uma análise da composição química da amostra.

O fornecimento dos elementos químicos em uma distribuição espacial é chamada de *elemental mapping*, onde o feixe de elétrons varre a área selecionada, informando a concentração dos elementos encontrados. Já no processo de *linescan*, uma linha é selecionada para a obtenção de um gráfico correspondendo a concentração versus posição do elemento químico. As imagens de MEV foram usadas para examinar a morfologia dos filmes de diamante e da camada de SiC. Todas estas análises e imagens foram realizadas no microscópio da marca JEOL JSM-5310 pertencente ao LAS/INPE.

3.1.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A análise por espectroscopia Raman baseia-se no exame da luz espalhada por um material ao incidir sobre uma amostra. Nesse processo uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente, experimentando ligeiras mudanças de frequência que são características do material analisado e independente da frequência da luz incidente. O termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta num ganho ou numa perda de energia pela molécula, ou seja, a frequência da luz espalhada difere daquele que incidiu sobre a amostra.

Essa diferença de frequência entre a radiação incidente e a radiação espalhada, está relacionada à frequência de vibração dos átomos e, em caso de materiais sólidos, da rede cristalina, que constitui o chamado deslocamento Raman [61]. Trata-se de uma técnica de espectroscopia vibracional usada para determinação de estruturas moleculares, quantificação, identificação de materiais e fornecimento de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

A espectroscopia Raman é utilizada para identificar as diferentes formas de carbono. O diamante apresenta um pico bem definido em torno de 1332 cm^{-1} . O crescimento de diamante CVD em substratos não diamante gera um estresse residual, que é a soma do estresse intrínseco e do estresse extrínseco. Este estresse total pode ser de compressão ou de tensão, dependendo da contribuição de cada um dos estresses, o resultado é o aparecimento de trincas e delaminações do filme.

O estresse intrínseco é originado no processo do crescimento do filme de diamante, por conta das coerências das tensões, efeitos da energia superficial, do crescimento de diferentes planos cristalinos durante a coalescência dos grãos [62]. O estresse extrínseco mostrado na Figura 3.1 é designado muitas vezes como estresse térmico, este é induzido pela diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o substrato e surge durante o resfriamento do filme e do substrato para a temperatura ambiente [63].

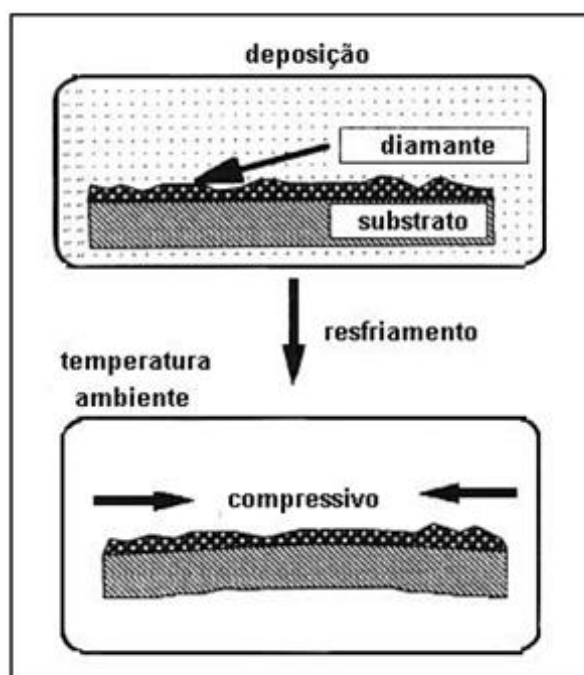


Figura 3.1 - Tensão extrínseca.
Fonte: ref [63]

Em casos em que a diferença entre estes coeficientes de expansão térmica é muito grande, como é o caso do substrato de aço, que é mais de uma ordem de grandeza maior, ocorre a delaminação espontânea do filme ainda durante o resfriamento do reator logo após o seu crescimento, pois o substrato se contrai mais do que o filme de diamante, originando esforços de compressão no filme.

A tensão residual total pode ser calculada por várias técnicas, tais como, difratometria de raios-X, método de curvatura e espectroscopia de espalhamento Raman. Esta última é a mais utilizada para a caracterização da tensão residual, devido a sua praticidade e a possibilidade de obter várias informações, como a qualidade do filme. No caso de filmes de diamante é possível obter informação sobre o nível de tensão do filme de diamante, a partir do deslocamento da posição do pico Raman em relação ao pico do diamante natural.

Na literatura encontram-se diversos modelos para efeitos do estresse em filmes por espectroscopia Raman. O modelo mais usado é pertencente à Ager e Drory [64], no qual desenvolveram um modelo capaz de caracterizar as tensões biaxiais residuais em filmes de diamante considerando o deslocamento do pico no espectro Raman. O nível de tensão pode ser calculado através da Eq. 3.1

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

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

O pico de espalhamento Raman do diamante CVD é deslocado em relação ao pico de espalhamento Raman do diamante natural, pois os cristais de diamante do filme são elasticamente distorcidos devido ao efeito das tensões. A posição do pico pode ser deslocada para valores menores (1327cm^{-1}), por conta do estresse intrínseco ou para valores maiores (1337cm^{-1}) ou mais, decorrente do estresse térmico. Tensões do tipo compressivas deslocam o pico para regiões de maiores números de onda. Os espectros de espalhamento Raman foram

obtidos usando um equipamento Micro-Raman Sistema 2000 de Renishaw, pertencente ao LAS/INPE.

3.1.3 Difratometria de Raios-X

Os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma DDP e atingem um alvo metálico, que está dentro de uma cápsula em alto vácuo, produzindo os raios-X. Os comprimentos de ondas, emitidos desses alvos em direção à amostra são da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos dos planos cristalinos, ocorrendo interferência construtiva e diferentes padrões de difração [65].

Difração de raios-X é uma técnica não destrutiva que analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material. Esta técnica foi utilizada nas identificações do aço inox 304 e da camada fundida de SiC sobre a superfície do substrato, após o processo de laser cladding. Os difratogramas deste trabalho foram obtidos usando um sistema marca PANalytical, da série X'PertPRO localizado no LAS/INPE.

3.1.4 Indentação Rockwell

Este método utiliza a profundidade da impressão causada por um penetrador sob a ação de uma carga como indicador da medida de dureza. O penetrador pode ser um cone de diamante com ângulo de 120° ou uma esfera de aço. Além de medir a dureza de um determinado material, esta técnica é empregada para avaliar a adesão entre suas superfícies. Neste trabalho a técnica é empregada para avaliar a aderência do filme de diamante no substrato. As cargas usadas foram variadas com a finalidade de analisar a aderência do filme de diamante. Esta técnica é muito utilizada para avaliar a adesão entre os filmes de diamante CVD em diversos substratos [66]. As impressões foram feitas, usando um durômetro da marca Wilson, modelo 3 JR, pertencente ao IEM/ITA.

3.1.5 Teste de riscamento

O teste de riscamento consiste em aplicar uma carga normal concentrada no substrato enquanto este se move a uma velocidade constante, e pelo aumento progressivo da força normal, é possível obter a carga necessária para a qual o revestimento no filme é removido. O valor da carga é chamado de carga crítica. Através da carga crítica é possível comparar os níveis de adesão de cada filme [67]. A adesão num sentido mais amplo é a força adesiva, como sendo o trabalho necessário para separar os átomos ou moléculas na interface. O teste de riscamento é uma medida semiquantitativa, que foi obtida usando um indentador de diamante cônico de 120° do tipo Rockwell C para avaliar a aderência da camada de SiC fundida pelo processo de laser cladding sobre o substrato de aço. O tribômetro usado foi do modelo UMT, CETR, pertencente ao LAS/INPE.

3.2. Preparação do substrato

As amostras de aço inoxidável 304 foram empregadas nesse trabalho como substratos. Essas amostras foram cortadas com auxílio de uma cortadeira metalográfica com sistema de refrigeração em pastilhas de três milímetros de espessura, a partir de um tarugo cilíndrico de aço adquirido comercialmente com 25,4 milímetros de diâmetro. Após o processo de corte, as amostras foram lixadas para a retirada das rebarbas provenientes do corte em lixas com granulometrias variadas de 100 a 600.

3.2.1 Preparação da solução de carvão de silício

O pó de SiC foi utilizado como material para a criação da camada intermediária entre o aço e o diamante. O diâmetro da partícula de SiC foi reduzido por meio de um moinho de bolas por via úmida da marca RETSCH PM 100 por duas horas, que visa aumentar a superfície específica do material e homogeneizar a formação da camada fundida sobre o substrato. O diâmetro médio final obtido foi de 3 μm , como mostra a Figura 3.2.

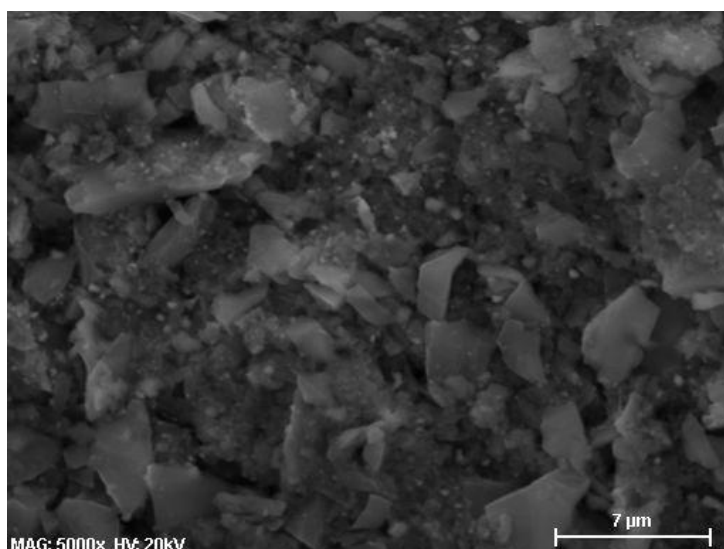


Figura 3.2 - Imagem MEV do pó cominuído de SiC

Para a aspersão do pó no substrato, foi preparada uma solução contendo a proporção de 25 g de SiC +1 g de carboximetil celulose (CMC), utilizado para aumentar a resistência a verde + 120 mL de álcool etílico. A solução foi então aplicada com auxílio de uma pistola pneumática sobre a superfície do substrato. Para os objetivos aqui descritos são necessárias múltiplas camadas de SiC.

3.2.2 Processo de Laser Cladding

O processo de laser cladding foi realizado no IEAv-CTA, nas dependências do Laboratório de Desenvolvimento de Aplicações de Laser e Óptica.

A Figura 3.3 mostra esquematicamente o processo, onde o feixe laser é focalizado sobre o substrato onde a camada de SiC já está aspergida. À medida que o feixe incide no pó ele se funde na superfície do substrato. Todo o processo é realizado com um fluxo de um gás inerte (N_2) de 5l/min.

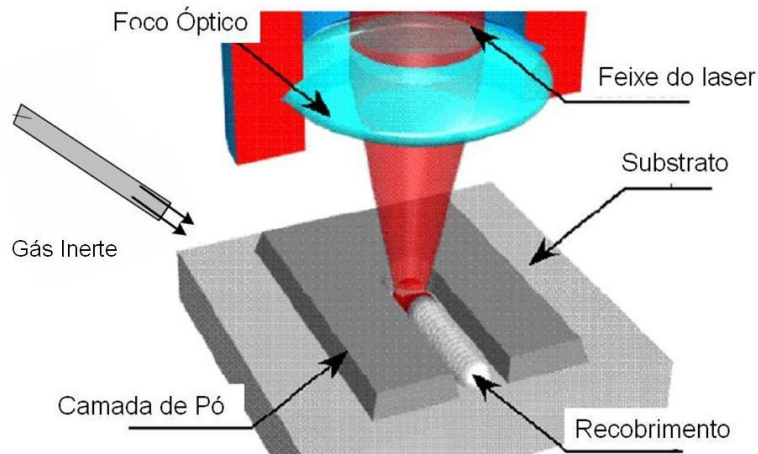


Figura 3.3 - Esquema de processo de laser cladding.
Fonte: Adaptada ref [31]

O laser utilizado como fonte de radiação foi um laser de CO₂ da marca Synrad modelo SH, com as seguintes principais características:

- Potência de saída igual a 50 W;
- Diâmetro do feixe de 300 µm;
- Comprimento de onda de 10,6 µm;
- Distância focal de 190 mm;
- Modo TEM₀₀;
- Excitação por meio de radio frequência.

A intensidade do feixe (W/cm²) foi fixada em 70 kW/cm².

O feixe do laser se movimenta devido a reflexão dos espelhos galvanométricos, formando trilhas com largura e comprimento predefinidos pelo programa utilizado. Os principais parâmetros do laser de CO₂ usado nesse trabalho são [68]:

- **Resolução**

É indicada como o número de pontos por polegada quadrada (ppp). O laser de CO₂ utilizado é um laser contínuo, porém irradia a superfície semelhante ao laser pulsado, originando pontos de irradiações. Cada

pulso tem o diâmetro do feixe do laser (300 μm). O tempo do deslocamento entre os pontos na irradiação é muito menor que o tempo de permanência do feixe em cada ponto, então o tempo de deflexão do espelho para cada pulso não é considerado. Neste equipamento, a resolução varia de 50 a 900 pontos por polegada quadrada. Considerando uma resolução de 85 ppp, cada pulso tangencia seu adjacente. Acima deste valor, cada pulso irá sobrepor ao anterior contribuindo com o aumento de energia acumulada em cada pulso;

- **Velocidade de varredura do feixe**

A velocidade de varredura determina o tempo de irradiação em cada pulso. A velocidade de deflexão do espelho é constante e não interfere na velocidade de cada pulso. Se considerarmos uma resolução constante, para um aumento gradativo da velocidade de varredura do feixe, o tempo de aplicação em segundos para cada pulso é inversamente proporcional ao aumento da velocidade. Conseqüentemente o aumento desta velocidade, reduz a energia aplicada em cada ponto;

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

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

- **Atmosfera de Nitrogênio**

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

A combinação destes parâmetros leva a diferentes resultados na camada fundida sobre a superfície.

3.2.3 Preparação para o crescimento de diamante CVD

Antes do processo de deposição de diamante CVD, é realizado o processo de semeadura nas amostras, que introduz sementes de diamante como núcleos para o crescimento do diamante CVD. O processo de desaglomeração das

partículas de 4 nm de diamante foi realizado com o auxílio de uma ponta de ultrassom de alta energia com potência de 750 W (Sonics VCX 750). A solução é composta pelo pó de diamante de 4 nm disperso em água D.I. com um polímero aniônico que funciona como um defloculante. As nanopartículas então são revestidas pelo polímero, com a função de dificultar a reaglomeração das mesmas. O polímero usado na dispersão foi o PSS (do inglês –*Poly Sodium Styrenesulfonate*).

Para a funcionalização dos substratos de aço, as amostras foram imersas durante trinta minutos em uma solução de água D.I. com um polímero de caráter catiônico solúvel em água conhecido por PDDA (do inglês *poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)*). Após esse processo, as amostras foram secas em um fluxo de nitrogênio. Por fim, as amostras foram imersas na solução de pó de diamante disperso em água D.I com o polímero aniônico durante o período de trinta minutos e após o término, o excesso de pó foi removido com ajuda de água D.I. [69,70].

Um incremento na densidade de nucleação tende a melhorar a homogeneidade dos filmes, permitindo uma melhora na adesão entre o filme e o substrato [71].

3.2.4 Crescimento de diamante CVD

Para o crescimento dos filmes de diamante, foi usado um reator de HFCVD mostrado na Figura 3.4, composto por um conjunto com 6 filamentos de tungstênio com diâmetros de 125 µm, equidistantes por 4 mm, mantidos numa temperatura de aproximadamente 2200 °C. Internamente há o porta substrato onde fica disposta a amostra de aço, e sobre a mesma estão os filamentos.

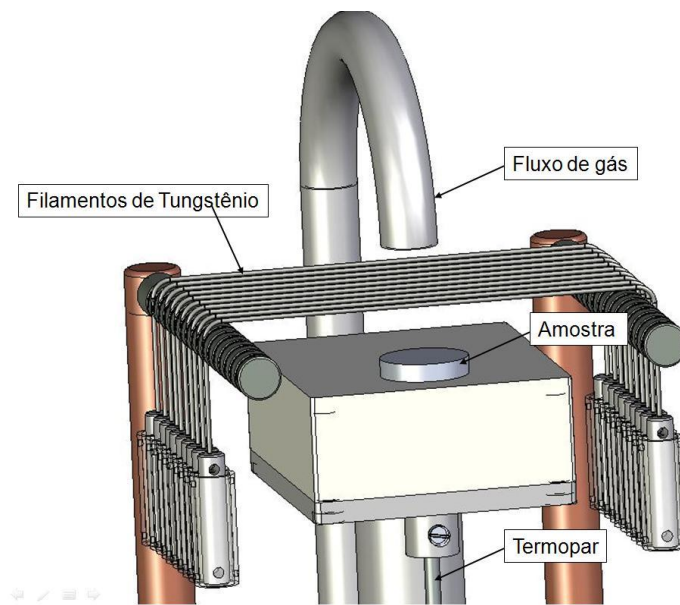


Figura 3.4 - Esquema de um reator HFCVD

Duas hastes de cobre sustentam os porta filamentos, onde estão conectados os cabos ligados na fonte, que aquece os filamentos para dar início ao processo de ativação do crescimento, dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme. Os filamentos reagem com o gás do processo, absorvendo carbono e formando carbeto de tungstênio. Isso aumenta a resistividade do material, e faz com que ele atinja temperaturas maiores. Para a leitura da temperatura na amostra, o porta substrato possui um orifício que permite que um termopar do tipo k (cromel-alumel) encoste-se à amostra. A pressão de trabalho da câmara foi mantida em torno de 50 Torr.

Na Figura 3.5 é mostrado um desenho esquemático do sistema externo do reator HFCVD usado nesse trabalho.

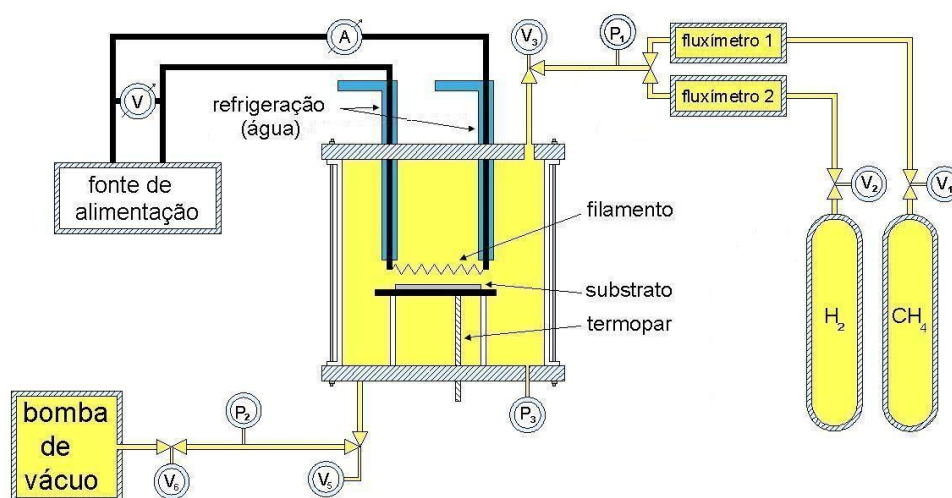


Figura 3.5 – Sistema externo do reator HFCVD

Os gases hidrogênio (H_2) e metano (CH_4) são mantidos em recipientes distintos, e misturados após a passagem por dois fluxímetros digitais. Após a passagem pelos fluxímetros, são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa. Esta câmara é ligada a uma bomba de vácuo, que mantém a pressão constante no seu interior durante todo o processo de crescimento do diamante CVD. As condições de crescimento MCD e NCD são listadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Condições de crescimento micro e nano cristalino

Filme de Diamante	Temperatura da superfície	Fluxo (sccm)	Pressão de trabalho da câmara
Microcristalino	750 °C	98% H_2 + 2% CH_4	50 Torr
Nanocristalino	630 °C	94% H_2 + 6% CH_4	50 Torr

4 RESULTADOS

Através da comparação dos picos encontrados no espectro de difração de raios-X com a literatura [72], foi possível à identificação da fase existente no padrão da amostra usada como substrato, que é mostrada na Figura 4.1. A fase encontrada foi a austenita. O aço inoxidável austenítico contém na sua composição como elementos principais cromo, níquel, manganês.

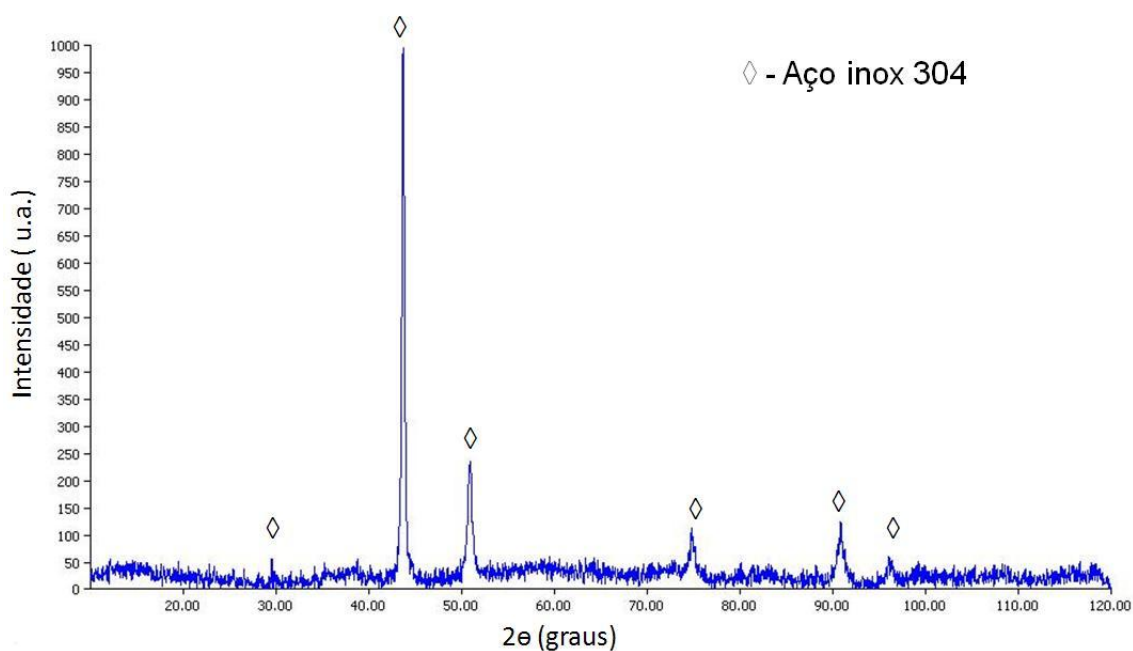


Figura 4.1 - Espectro de difração de raios-X do aço inox

A identificação das fases cristalinas do pó de SiC foi realizada através do difratograma apresentado pela Figura 4.2 na qual verificou-se a predominância da fase hexagonal (α -SiC) em comparação com a literatura [73]. Esta é a fase mais estável, que apresenta estrutura cristalina hexagonal. A sequência de empilhamento dos tetraedros de SiC combinando camadas paralelas e antiparalelas origina a formação de um cristal romboédrico ou hexagonal (α -SiC).

A solução contendo o pó de SiC e carboximetil celulose dispersa em álcool etílico cominuida, como descrita nos procedimentos de materiais e métodos, foi aspergida com o auxílio de uma pistola pneumática sobre as superfícies das

amostras. Apesar da espessura da camada ser controlada visualmente sobre a superfície do aço, ela é um fator importante para o processo de laser cladding.

Uma espessura fina do pó causa sublimação da camada e não ocorre transferência de calor para o substrato para a formação da ligação metalúrgica na interface, por outro lado, uma espessura grossa ocasiona apenas fusão e sinterização do pó que se encontra superficialmente na camada de SiC, não ocorrendo transferência de calor para o substrato.

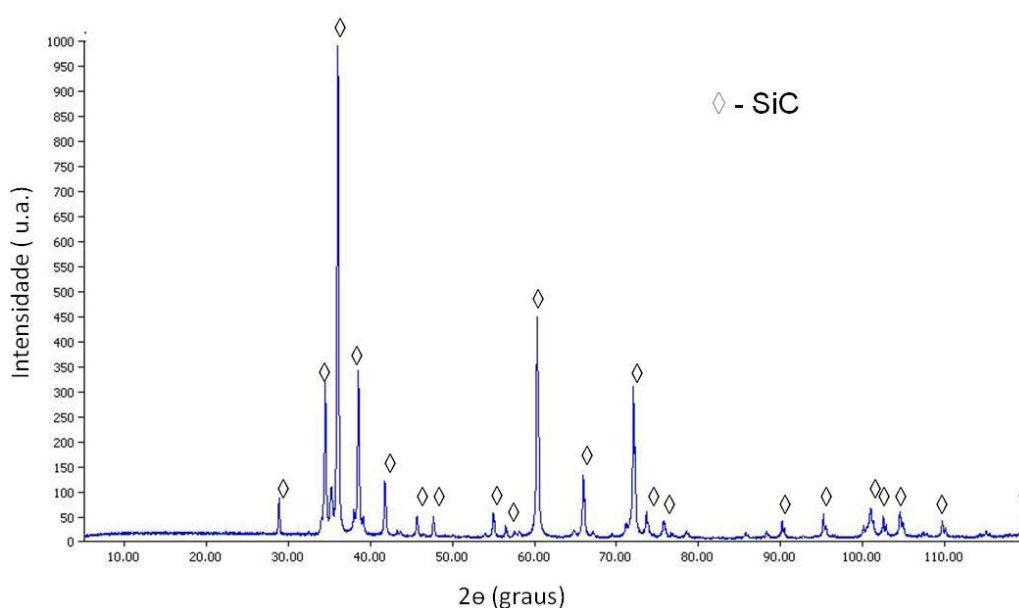


Figura 4.2 - Espectro de difração de raios-X do SiC

A superfície da amostra foi aspergida parcialmente com a solução pela pistola pneumática. A imagem MEV da Figura 4.3 evidencia a camada de SiC sobre a superfície da amostra, antes do processo de irradiação do laser.

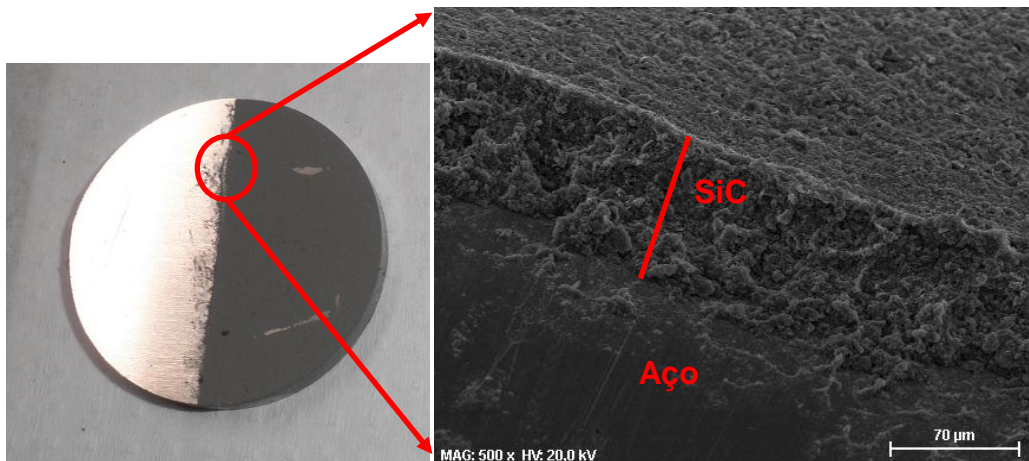


Figura 4.3 - Pó aspergido sobre o substrato de aço

Na fase inicial deste trabalho, os estudos foram concentrados no processo de laser cladding, com isso buscou-se a otimização da tecnologia de tratamento com a variação dos parâmetros do laser (potência, velocidade de varredura do feixe, número de ciclos de aquecimento), números de aplicações de pulverização e características do material particulado (espessura da camada). O resultado que obteve os melhores parâmetros do laser para a amostra de aço está descrito na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Parâmetros do laser

Parâmetros do laser	Primeira Camada de SiC	Segunda Camada de SiC
Resolução (pontos por polegada quadrada)	900	300
Número de ciclos de aquecimento	1	1
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	100	100
Atmosfera	Jato de N ₂	Jato de N ₂

Para os objetivos aqui descritos são necessárias múltiplas camadas de SiC. Como para cada camada depositada a condutividade térmica para o substrato varia, foi necessário alterar as condições de irradiações para o processo de laser cladding de cada camada. A diminuição da resolução do laser para a segunda camada é devido ao baixo coeficiente de condutividade térmica do SiC, oriundo da primeira camada fundida sobre o substrato, com esta redução se previne a ablação do pó durante o processo de sinterização da segunda camada. A área da superfície do substrato aspergida pelo pó de SiC da primeira e segunda camada foi totalmente irradiada pela ação do laser. Para estes parâmetros não ocorreu a ablação da camada de pó de SiC sobre a amostra e através da imagem de MEV da Figura 4.4 da primeira camada de SiC, constata-se o desenvolvimento do primeiro estágio de sinterização, que consiste em uma leve movimentação de rotação das partículas adjacentes para aumentar os pontos de contato e a formação de pescoço por difusão nos pontos de contato durante a irradiação do feixe do laser, indicando que estes parâmetros empregados forneceram uma boa estimava de início de sinterização dos grãos.

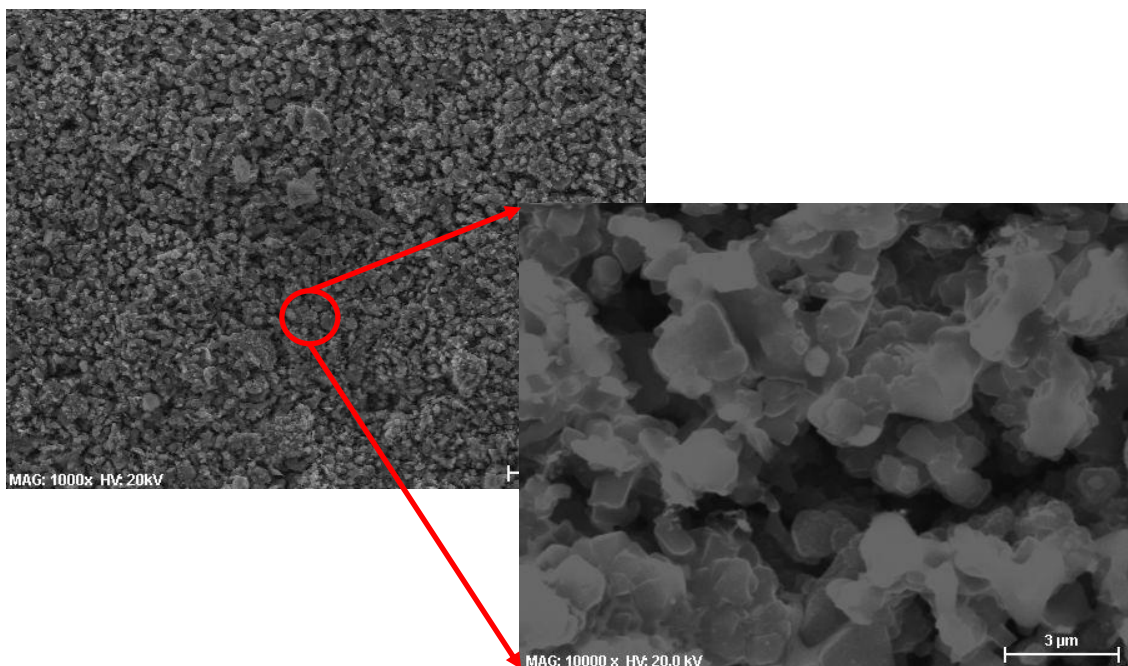


Figura 4.4 - Imagem MEV do pó irradiado na superfície do substrato

A imagem de MEV da seção reta da interface da amostra após o processo de laser cladding é mostrada na Figura 4.5. Observa-se a formação da camada intermediária de SiC com uma estrutura granular sinterizada. A espessura da camada total de SiC fundida na superfície ficou em torno de 9 a 16 μm . Esta variação ao longo do substrato é devido a pulverização ser manual de SiC feita por uma pistola pneumática.

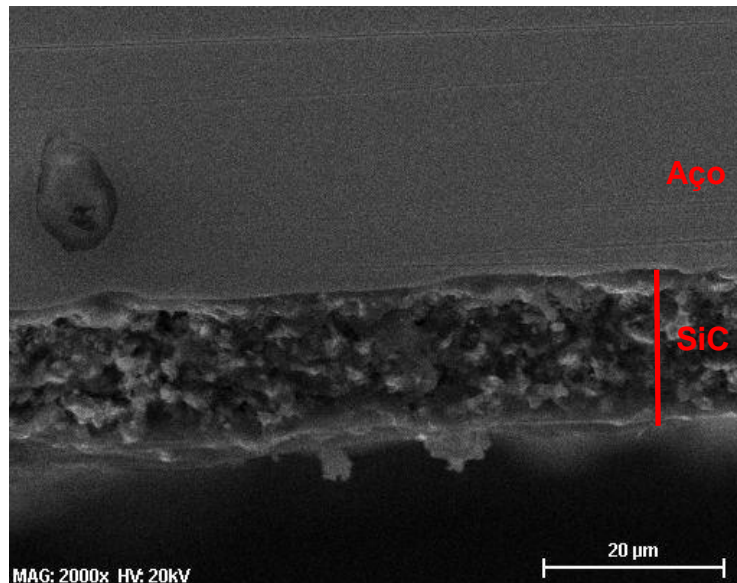


Figura 4.5 - Imagem MEV da interface de SiC obtida por laser cladding

A figura 4.6 mostra a análise de EDX (espectroscopia de energia dispersiva) por *linescan* (perfil de concentração linear) que indica uma interface diluída entre o aço e a camada de SiC, resultante de uma pequena difusão entre os átomos de silício e do ferro, obtendo assim uma aderência por ligação metalúrgica entre o aço e o SiC.

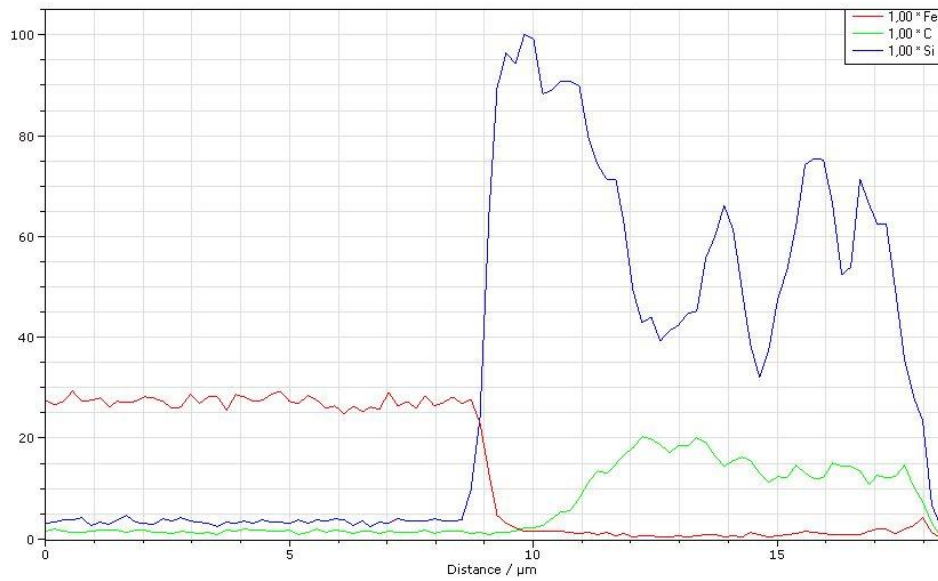


Figura 4.6 – Imagem análise de EDX por linescan da interface

O mapeamento dos elementos da interface entre a camada de pó e o substrato foi realizado e é mostrado na Figura 4.7. O mapeamento é uma técnica que permite varrer uma área da amostra, ao invés de uma linha, que é feita pelo processo de *linescan*. A interface dos elementos não mostra uma grande difusão entre os elementos do SiC (Si e C) e do aço inox 304 (Fe). A energia do laser não foi suficiente para que ocorresse uma migração elevada entre os elementos na interface.

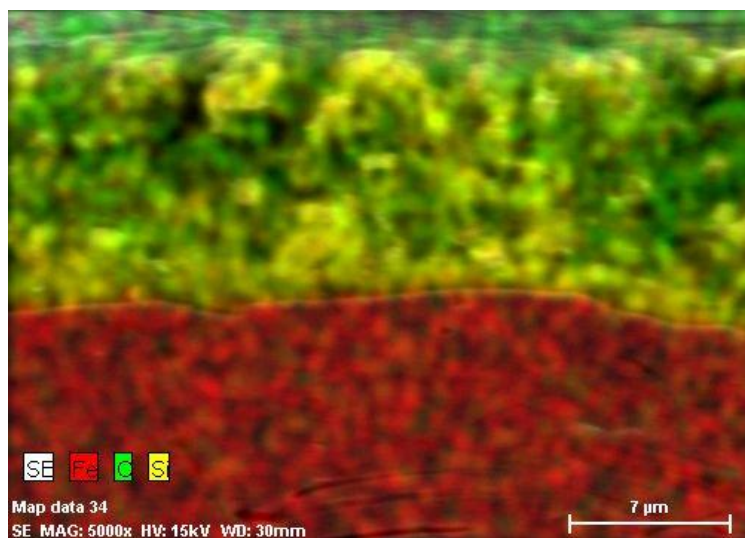


Figura 4.7 - Mapeamento dos elementos da interface

O ensaio de riscamento é utilizado para avaliar, de um nível qualitativo, a adesão do recobrimento de SiC ao substrato. A carga crítica encontrada foi de 14 N, conforme mostra a Figura 4.8, que foi determinada através da análise da variação do COF, que correspondeu a força necessária para o rompimento da camada de SiC sobre o substrato de aço. Faz-se necessário o uso da microscopia para avaliar o tipo de falha ocasionado com a passagem do indentador sobre a superfície da camada de SiC fundida no aço. É observada na Figura 4.9, a deformação plástica e o rompimento do filme apenas ao longo do risco, este fato indica que não houve falha coesiva, que é caracterizada pela propagação de trincas radiais laterais e delaminação ao redor do risco, é então considerado uma boa adesão ao substrato [74].

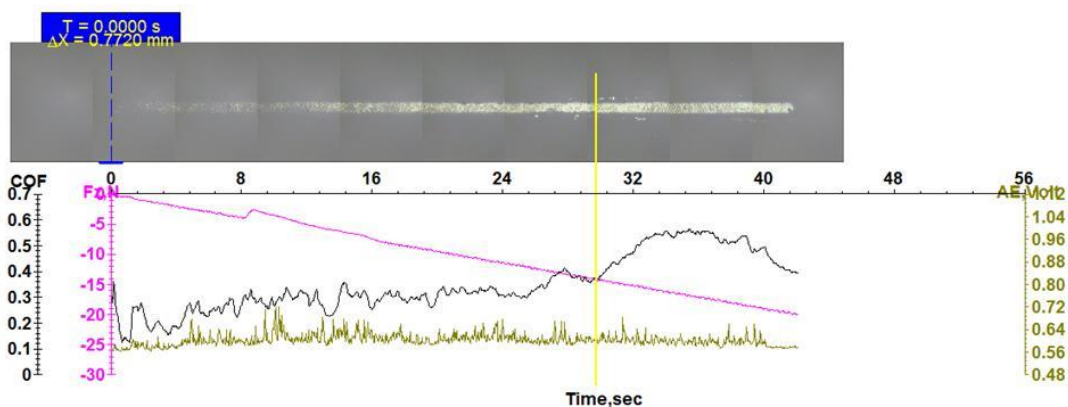


Figura 4.8 - Representação gráfica do valor da carga crítica (Fz).

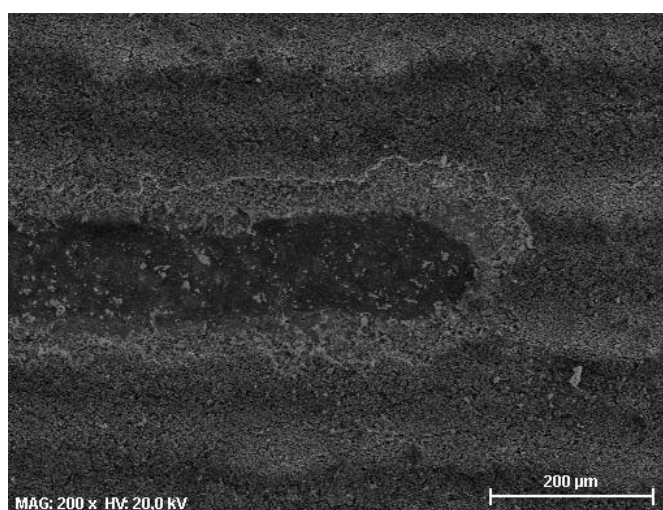


Figura 4.9 – Imagem MEV do ensaio de riscamento

Após o processo de laser cladding e consequente sementeira no substrato para alcançar uma elevada nucleação de diamante, foi depositado diamante CVD. Como parte dos estudos sobre os parâmetros ideais de crescimento, optou-se por empregar os parâmetros convencionais de crescimento para o diamante microcristalino [75], que é mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros do crescimento de diamante CVD

Filme de Diamante	Temperatura da superfície	Fluxo (sccm)	Pressão de trabalho da câmara
-------------------	---------------------------	--------------	-------------------------------

Micro cristalino	750°C	98% H ₂ + 2% CH ₄	50 Torr
------------------	-------	---	---------

O filme foi crescido durante um período de 6 horas. A fotografia (a) e imagem MEV (b) da Figura 4.10 mostram o desprendimento e a criação de um filme de diamante autossustentável. Com o crescimento por um período de 6 horas nas condições de microcristalino, a tensão residual excedeu o limite de deformação elástica do diamante durante o resfriamento do reator e ocasionou o rompimento do filme, uma grande parcela desta tensão é devido à tensão térmica compressiva que é originada durante o resfriamento do reator, devido às diferenças dos coeficientes de expansão térmica do aço e do diamante.

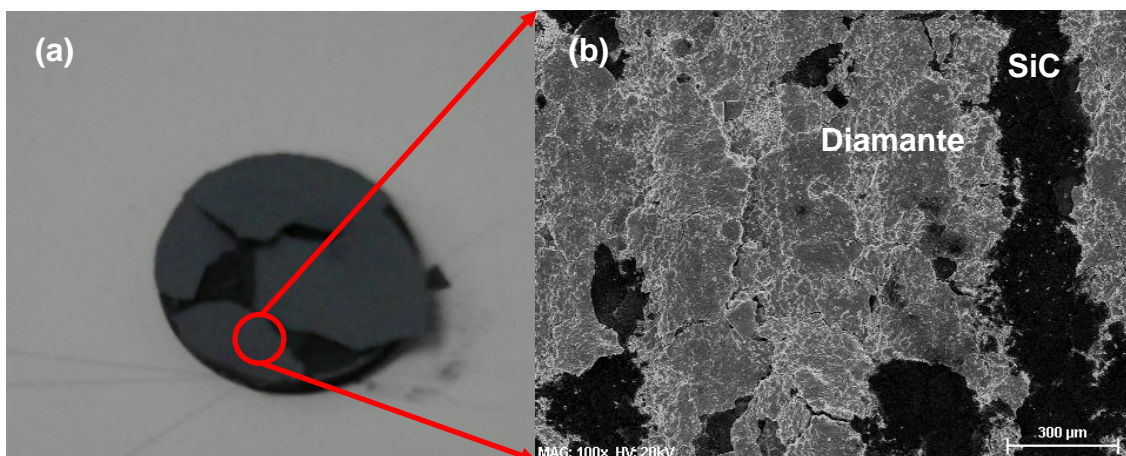


Figura 4.10 – (a) Fotografia do substrato com diamante e (b) Imagem MEV do filme crescido

Com o desprendimento do filme, o estresse residual de compressão que é dominado pela tensão térmica é aliviado, deixando evidente somente o estresse intrínseco, que desloca o pico do diamante para valores menores do

que o pico do diamante natural (1332 cm^{-1}) [76], isto é observado na Figura 4.11.

Apesar da delaminação do filme, um fato importante foi a comprovação da eficácia da camada de SiC no bloqueio das difusões durante a deposição de diamante e também do acompanhamento da contração do aço durante o resfriamento do reator, fato que comprova a boa aderência da camada de SiC.

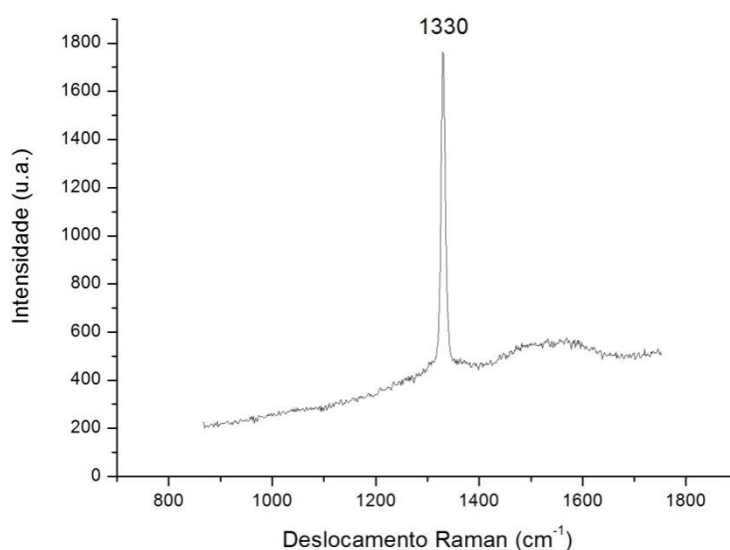


Figura 4.11 – Espectro Raman do Filme de diamante delaminado

Uma das grandes dificuldades na obtenção de filme de diamante sobre aço é a falta de aderência nesta interface. O crescimento convencional de MCD tem característica do crescimento colunar dos grãos, com isso estresse intrínseco é induzido no filme devido à desigualdade no perfil de crescimento do MCD. Além deste existe um estresse térmico, induzido pela diferença dos coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o substrato. Em casos em que a diferença entre estes coeficientes de expansão térmica é muito grande, como é o caso do substrato de aço, que é mais de uma ordem de grandeza maior, ocorre a delaminação espontânea do filme ainda durante o resfriamento do reator logo após o seu crescimento.

A fim de diminuir o estresse intrínseco do diamante e obter um melhor ancoramento do filme, foi empregado o método TMCVD (Time Modulated Chemical Vapor Deposition). Este método [77] consiste na alteração da concentração de metano de baixas para altas concentrações em tempos predeterminados; no período de alta concentração de metano ocorre a incorporação de fases não diamantes, ligações do tipo sp^2 , obtendo deste modo um crescimento granular, típico do NCD e nas condições normais de fluxo de metano ocorre o crescimento colunar, típico do MCD. O aumento da concentração de metano resultará em uma nucleação secundária promovida pelos grãos de diamante já existentes, onde a energia de superfície é menor, acabando, deste modo, com as irregularidades do perfil de crescimento colunar.

Os filmes crescidos usando o método TMCVD possuem menor tamanho de grão, devido à nucleação secundária, quando comparados com o crescimento convencional de CVD [78]. Resultados na literatura demonstram que a alternância entre o crescimento MCD e NCD diminuem a tensão residual nos filmes de diamante [79].

Para minimizar o estresse térmico as seguintes alternativas foram realizadas: minimizou a temperatura de crescimento, que ficou em torno de 630 °C e não em torno dos 750 °C normalmente usados para o crescimento de diamante CVD e criou uma superfície suficientemente rugosa. Espera-se que a estrutura granular refundida de SiC promova a transição entre os coeficientes de expansão térmica do aço e do diamante.

A partir disso, com os melhores resultados obtidos variando-se os parâmetros do laser, foi adicionado uma terceira camada de SiC sobre o substrato, com o intuito de aumentar a rugosidade superficial para aumentar o ancoramento mecânico do filme. A Tabela 4.3 mostra os novos parâmetros do laser.

Tabela 4.3 - Parâmetros do laser

Parâmetros do laser	Primeira Camada de SiC	Segunda Camada de SiC	Terceira Camada de SiC
Resolução (pontos por polegada quadrada)	900	300	300
Número de ciclos de aquecimento	1	1	1
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	100	100	100
Atmosfera	Jato de N ₂	Jato de N ₂	Jato de N ₂

A área da superfície do substrato aspergida pelo pó de SiC da primeira e segunda camada foi totalmente irradiada pela ação laser. Na terceira camada, a irradiação pelo feixe do laser de CO₂ seguiu a área preestabelecida na geometria de uma malha horizontal, formada por linhas com espessura de 300 µm espaçadas pelo mesmo valor. O intuito desta malha é obter um ancoramento mecânico, pelo aumento da rugosidade da superfície. Isto é análogo ao processo de recartilho que normalmente é utilizado em substratos convencionais com alto coeficiente de expansão térmica [53]. Na Figura 4.12 mostra-se a micrografia obtida por MEV de uma superfície em que foi feita esta malha. As designações (a) e (b) na figura correspondem à terceira e à segunda camada de carbetos de silício fundidas na superfície, respectivamente.

A primeira camada irradiada pelo laser é a responsável pela ligação metalúrgica com o substrato, como foi empregado o mesmo parâmetro anterior, é esperado o mesmo resultado de carga crítica para o ensaio de riscamento.

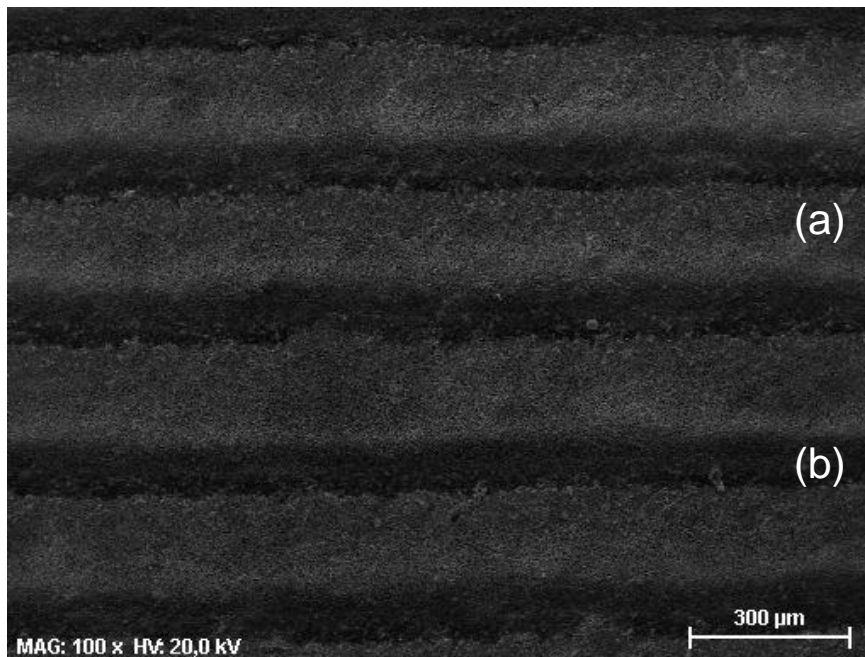


Figura 4.12 - Imagem MEV de topo da camada intermediária de SiC sobre a superfície

A modulação por tempo da concentração de metano dissolvido em hidrogênio é demonstrada na Figura 4.13, mantido numa pressão constante de 50 Torr num fluxo total de 100 sccm. A temperatura em todo o crescimento foi mantida em torno de 630 °C, utilizada para crescimentos em substratos de aço [58].

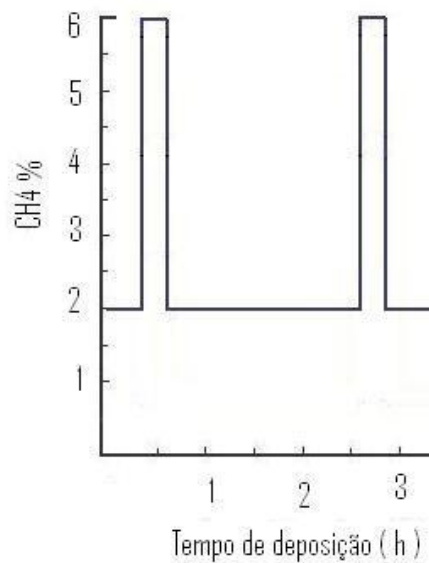


Figura 4.13 - Concentração de Metano versus tempo de deposição

No início do processo de deposição de diamante, as amostras foram submetidas por um período de 20 minutos em uma concentração típica de MCD, 2%CH₄ dissolvido em H₂, a fim de estabilizar o processo e a temperatura de crescimento. A primeira modulação de metano foi na porcentagem de 6% dissolvido em hidrogênio por um período de 15 minutos. Após duas horas de crescimento nas condições normais de MCD, se realizou a segunda flutuação nas mesmas concentrações descritas da primeira. A Figura 4.14 apresenta a fotografia de um filme de diamante sobre o substrato de aço.

A eficiência do processo de bloqueio difusional fica evidente devido ao crescimento do diamante. A morfologia apresenta estrutura do tipo nanoestruturada, formada pela coalescência de formas arredondadas (bolas), a estrutura resultante não tem direções preferenciais, apresentando estrutura do tipo granular [80].

O espectro Raman da Figura 4.15 mostra o pico característico do diamante deslocado para o valor de 1336 cm⁻¹ e uma banda larga próxima de 1550 cm⁻¹ atribuída às ligações do tipo sp². Este é um espectro típico de diamante nanocristalino [81].

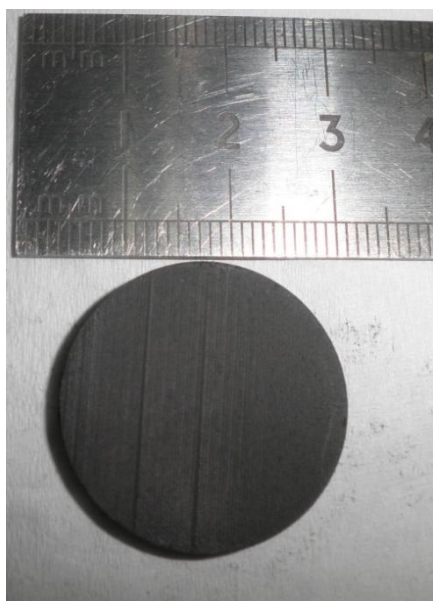


Figura 4.14 - Imagem MEV do filme de diamante (Continua)

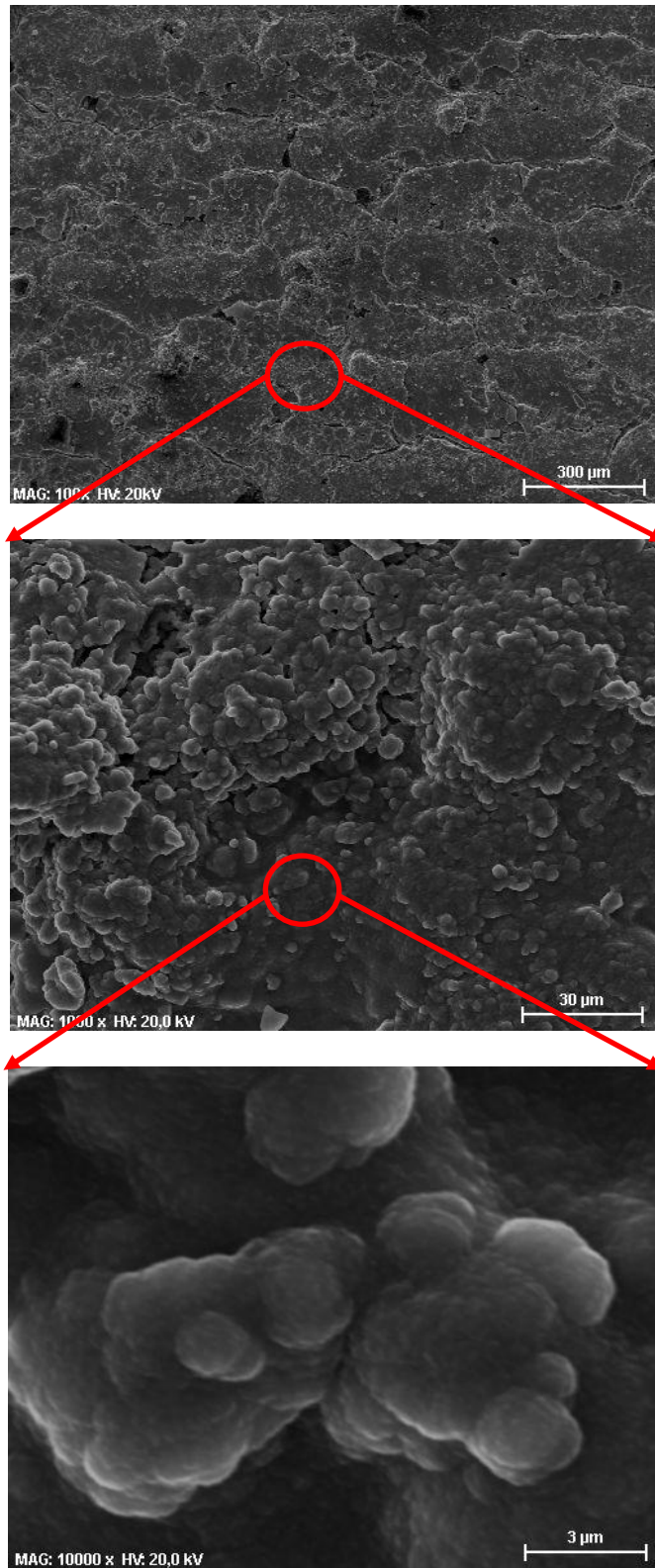


Figura 4.14 - Conclusão

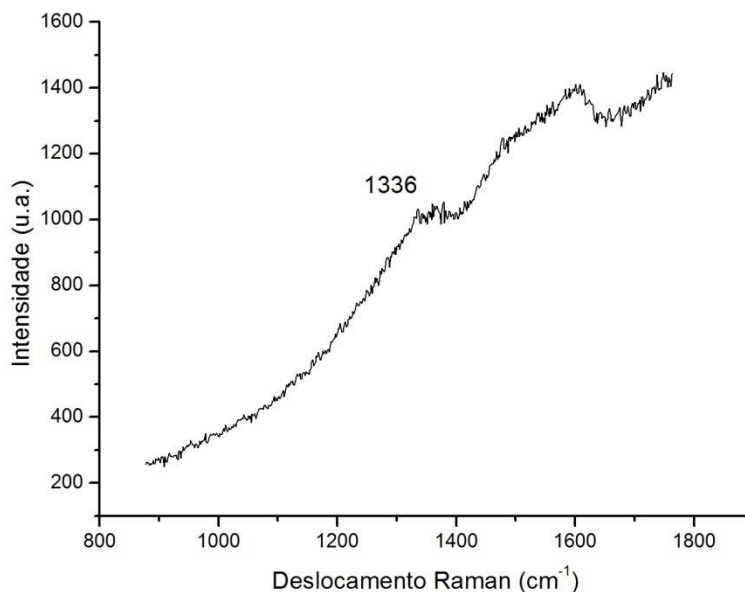


Figura 4.15 – Espectro Raman do filme de diamante

A partir do espectro Raman, é possível detectar o estado de tensão da rede cristalina, que é identificado pelo deslocamento da posição do pico Raman, com relação ao pico do material não tensionado, com base na equação 3.1. O estresse calculado no filme depositado sobre o substrato foi de -2,25 GPa. Essa tensão residual total é proveniente do processo de resfriamento do reator, onde ocorre uma maior contração do aço devido ao seu maior valor de coeficiente de expansão térmica, que induz tensões de compressões sobre a camada de SiC e no filme de diamante [82].

O filme obtido foi caracterizado mecânicamente para avaliar o nível de adesão utilizando-se o método de indentação Rockwell C, com penetrador cônico de diamante de 120°. A Figura 4.16 mostra a superfície resultante do teste de indentação Rockwell com carga de 294 N, onde ocorreu a propagação de fissuras radiais laterais e a delaminação do filme de diamante. A explicação para este fato foi a deformação plástica anisotrópica que ocorreu na superfície da malha, que ocasionou um efeito prejudicial no ancoramento mecânico do filme de diamante durante o teste de indentação. Por isso se faz necessária a

criação de uma superfície plana para a deposição de diamante e posterior teste de aderência.

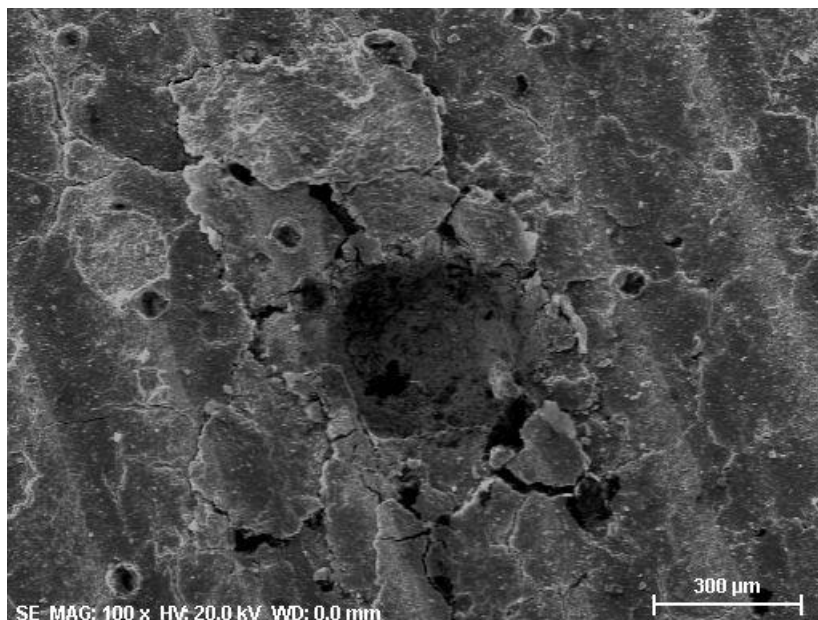


Figura 4.16 - Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell C sobre o filme de diamante

É necessária a obtenção de uma superfície ideal para a realização do teste de indentação, com a criação de uma camada de pó rugosa, mas sem o emprego da malha feita pela terceira camada de SiC sinterizada na superfície e também um aumento da ligação metalúrgica com o substrato, para isto, os parâmetros do laser foram reajustados. Os parâmetros da Tabela 4.4, foram os melhores encontrados em termos de não ocorrência de sublimação do pó durante a aplicação do laser.

Tabela 4.4 - Reajuste dos parâmetros do laser

Parâmetros do laser	Primeira Camada de SiC	Segunda Camada de SiC	Terceira Camada de SiC
Resolução (pontos por polegada quadrada)	600	600	300
Número de ciclos de aquecimento	2	2	2
Velocidade de varredura do feixe (mm/s)	50	100	100
Atmosfera	Jato de N ₂	Jato de N ₂	Jato de N ₂

Para este caso, a área da superfície do substrato aspergida pelo pó de SiC da primeira, segunda e terceira camada foi totalmente irradiada pela ação laser. A primeira camada em comparação com o parâmetro anterior foi reduzida a resolução de 900 para 600 ppp e também a velocidade, de 100 para 50 mm/s. Apesar da diminuição da sobreposição dos pontos de 90% para 87%, o tempo de aplicação para cada pulso em segundos foi aumentado, devido à redução da velocidade de varredura do feixe, isso aumenta a densidade de energia aplicada para sinterizar o pó. O feixe de laser irradiou duas vezes a superfície de cada camada.

Com a utilização das três camadas irradiadas totalmente pelo feixe do laser, é esperado o aumento da espessura da camada total de SiC, e quanto maior for a espessura, é previsto uma menor influência do aço sobre o diamante.

Com o aumento da energia recebida pela camada de pó, ocorreu um aumento dos pontos de contato entre as partículas e uma diminuição dos poros, conforme mostra a Figura 4.17 da primeira camada de SiC. Com a diminuição da velocidade de varredura do feixe, e com o aumento do número de ciclos, o grau de dissolução e engrossamento das partículas também foi aumentado [83].

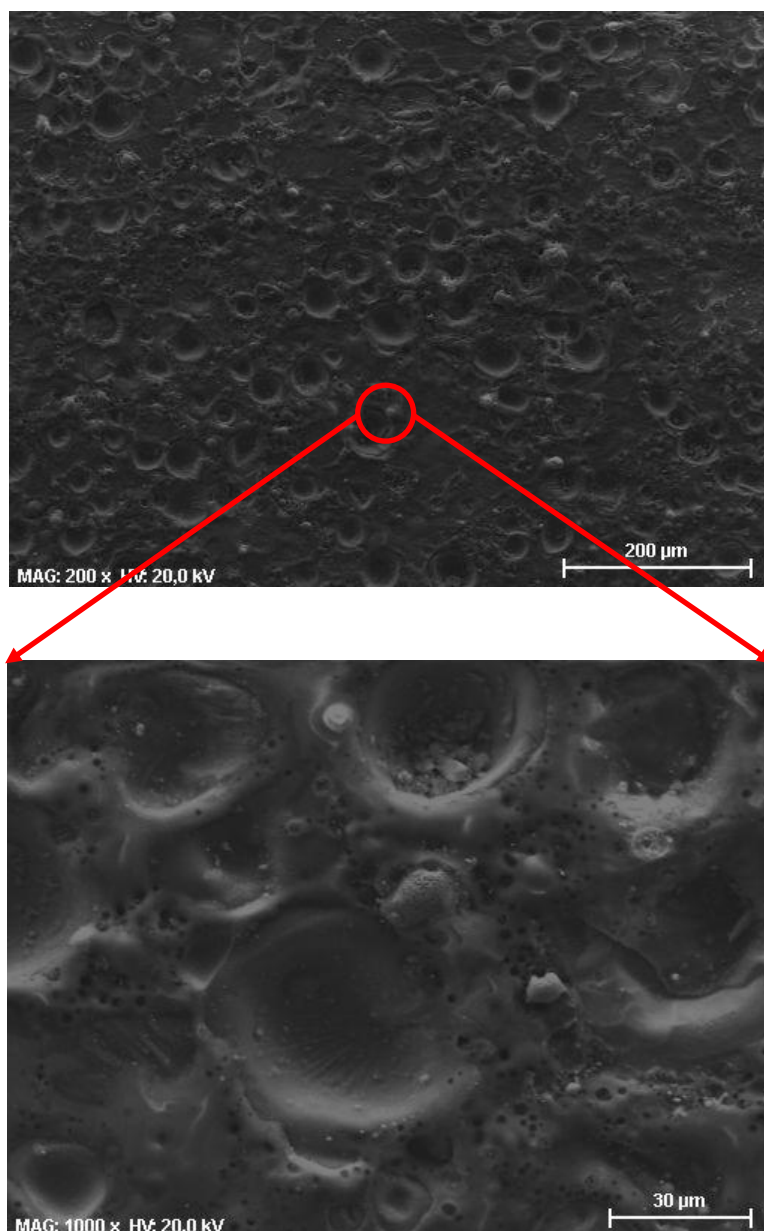


Figura 4.17 - Imagem MEV da camada de SiC sinterizada

O ensaio de riscamento forneceu a carga crítica necessária para a ocorrência do rompimento do filme, que nesse caso foi visualizada através da imagem de uma câmera fotográfica acoplada ao equipamento. Esta força condiz com a morfologia encontrada da camada fundida de SiC sobre o substrato, a ligação metalúrgica cresceu com este reajuste do parâmetro do laser, com uma ampliação de 193% de força para o rompimento do filme, de 14 N para 41 N,

mostrada na Figura 4.18. Esta carga crítica é encontrada em outros processos de recobrimentos com laser [84].

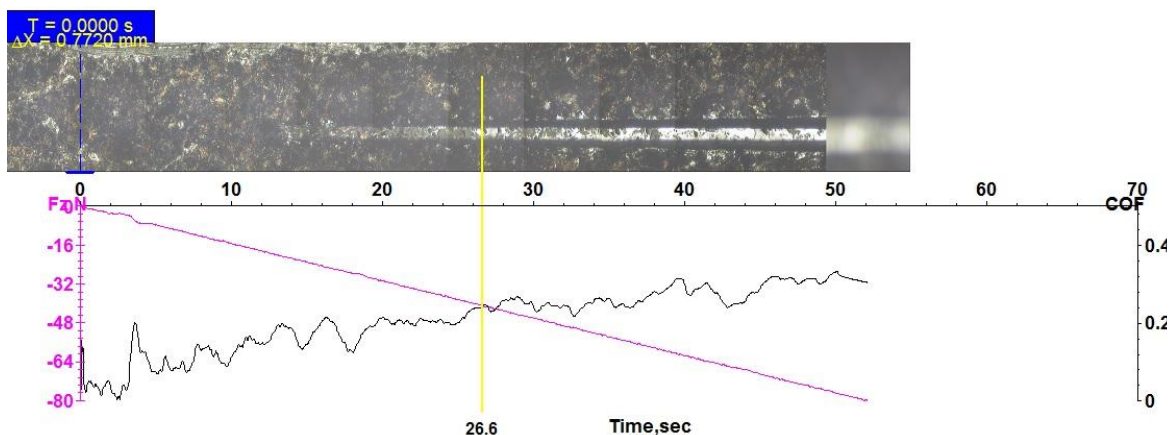


Figura 4.18 - Representação gráfica do valor da carga crítica (Fz)

A seção reta da interface de SiC fundida sobre o substrato é evidenciada na Figura 4.19, a seta em amarelo mostra a região escolhida para a realização do perfil de concentração linear dos elementos.

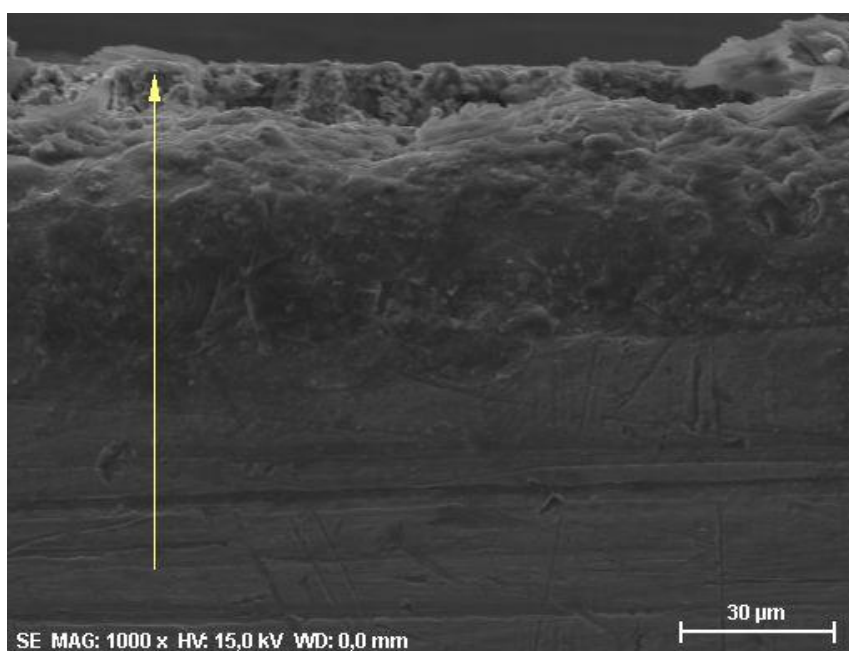


Figura 4.19 – Imagem MEV seção reta da interface de SiC e aço

A Figura 4.20 mostra o perfil de concentração linear, que indica uma interface também diluída entre o aço e a camada de SiC, com um aumento da difusão entre os elementos de ferro, silício e carbono.

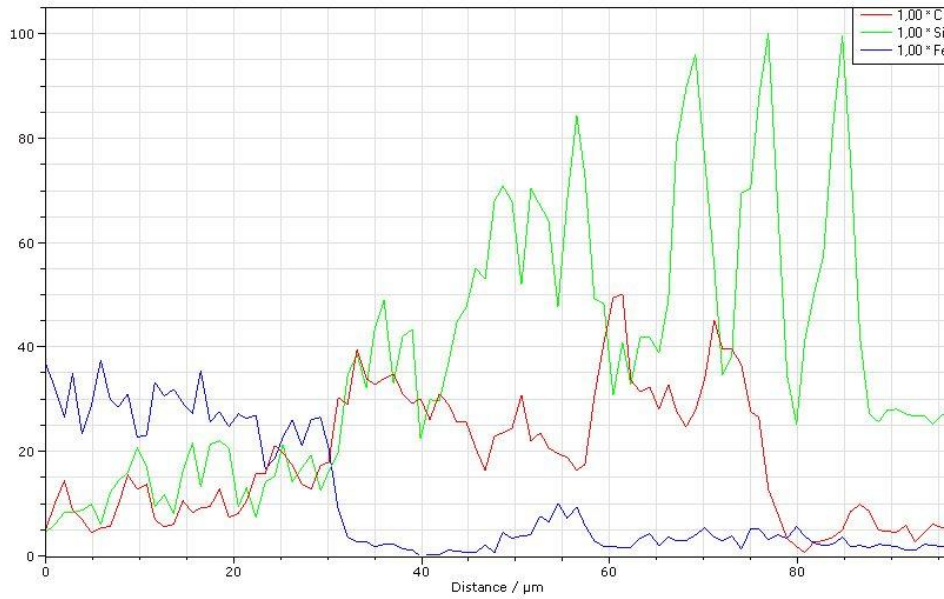


Figura 4.20 – Perfil de concentração linear da interface

O mapa dos elementos da imagem da interface evidencia uma migração dos átomos entre a matriz e a camada de pó causada pelo aumento da energia irradiada nas três camadas sinterizadas, mostrada na Figura 4.21. Diante dos parâmetros da primeira camada fornecer uma maior energia de laser, o ferro refundiu com o pó de SiC, por isso a necessidade da utilização de três camadas de pó, para evitar a presença de ferro na superfície da camada em que será depositado o filme de diamante.

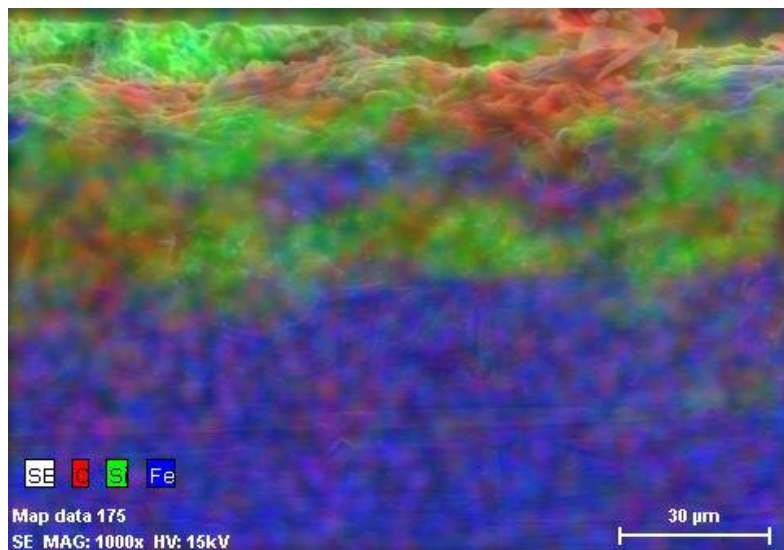


Figura 4.21 – Imagem MEV do mapa dos elementos da interface

A modulação por tempo para a deposição de diamante CVD foi à mesma do crescimento anterior, com tempo de deposição de 3 horas. Essa condição de tempo de crescimento foi encontrada como a máxima para que não ocorresse a delaminação do filme de diamante durante o resfriamento do reator. O filme foi crescido na mesma condição anterior, sua morfologia que é evidenciada na Figura 4.22 é nanoestruturada.

A técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada para avaliar a qualidade e a tensão residual do filme de diamante. O valor do pico do diamante do espalhamento Raman foi de 1334 cm^{-1} , Figura 4.23. Esse deslocamento corresponde a tensão residual de $-1,13\text{ GPa}$. Esta tensão é metade daquela encontrada anteriormente ($-2,25\text{ GPa}$) para a mesma condição e tempo de crescimento, este fato pode ser explicado pelo aumento da espessura da camada de SiC, fato que sugere que esse aumento está diminuindo a tensão compressiva de longo alcance imposta pelo aço durante o processo de resfriamento do reator.

Ambas as espessuras encontradas no primeiro caso (2 camadas irradiadas totalmente pelo laser) e no segundo caso (2 camadas irradiadas totalmente pelo laser + malha) ficaram em torno de 9 a $16\text{ }\mu\text{m}$. Com a total irradiação pelo laser de três camadas, a espessura ficou em torno de 20 a $30\text{ }\mu\text{m}$.

Esta variação nos dois exemplos, é devido a pulverização de cada camada de SiC ser totalmente manual através da pistola pneumática.

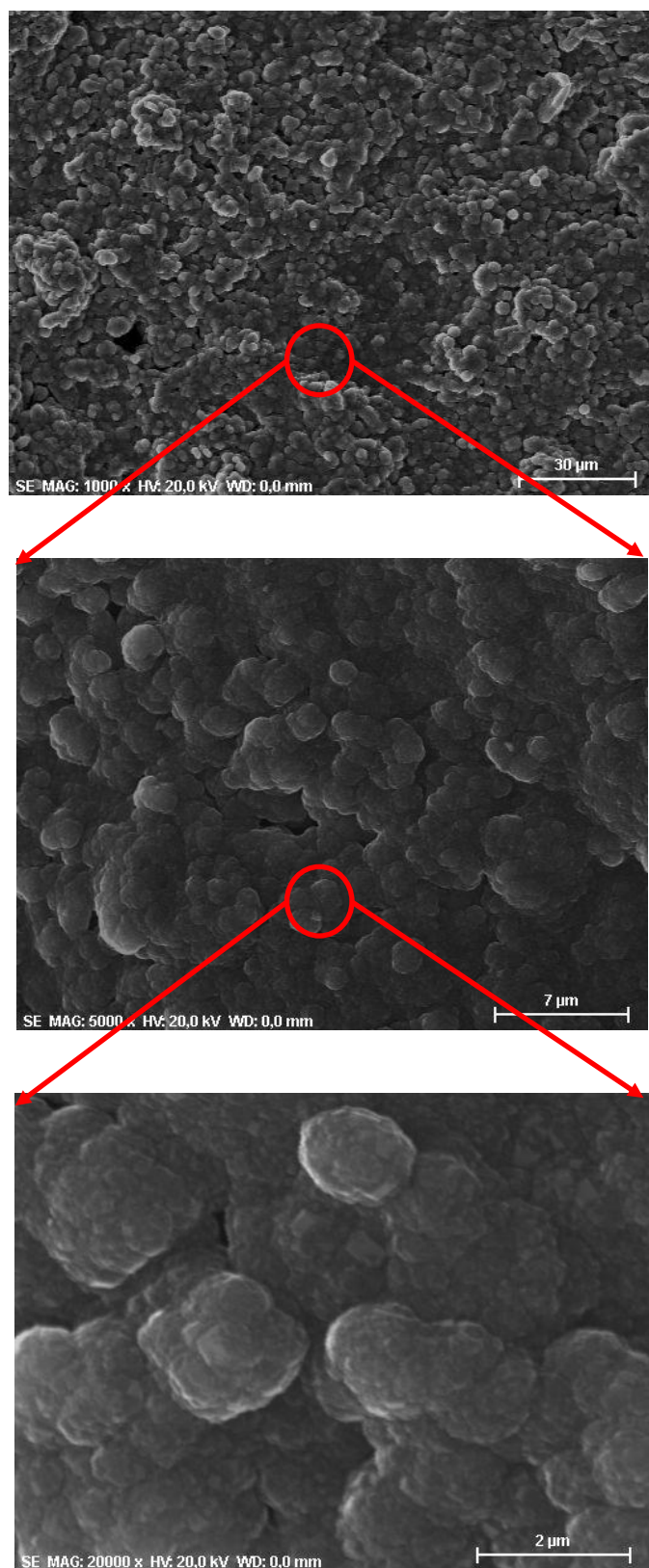


Figura 4.22 – Imagem MEV do filme de diamante nanocristalino

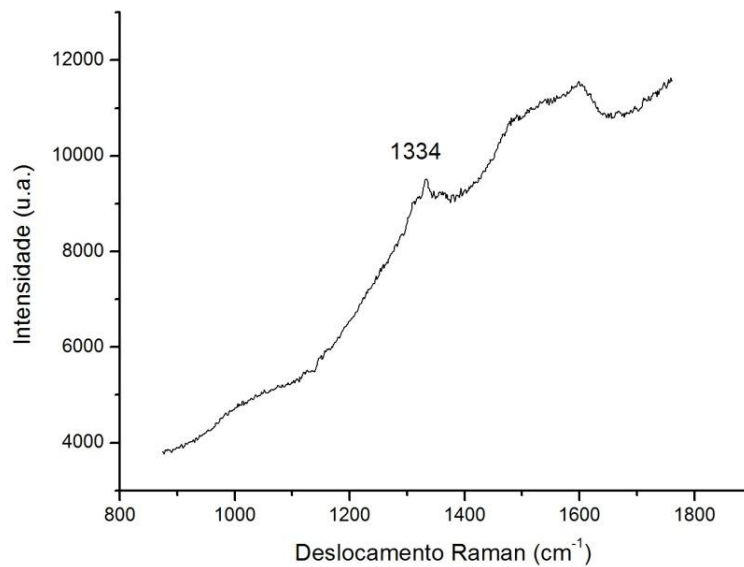


Figura 4.23 – Espectro Raman do filme de diamante

A Figura 4.24 mostra a superfície resultante do teste de indentação Rockwell C com carga de 294 N, sem a propagação de fissuras radiais laterais, pois o valor da carga crítica para a fratura do filme não foi atingido. Sem a criação da malha na superfície da camada de SiC, o filme não se deformou anisotropicamente, isso evidencia uma boa aderência [85], porém, para revestimentos relativamente duros (diamante) sobre substratos dúcteis (aço inox), o emprego do Rockwell C que utiliza uma ponta de diamante, não fornece um diâmetro da deformação plástica suficiente grande para avaliar de forma confiável a falha adesiva na superfície [86].

A partir disso foi realizado o ensaio de Rockwell com denominação de escala K, com esfera de aço temperado de 1/8 polegada de diâmetro, com cargas de 980 N e 1470 N, mostrada nas Figuras 4.25 e 4.26 respectivamente, onde evidenciam a boa aderência do filme de diamante [9].

A carga crítica é considerada a carga para a ocorrência da delaminação, rompimento do filme e não a carga correspondente à formação das fissuras concêntricas e radiais [85].

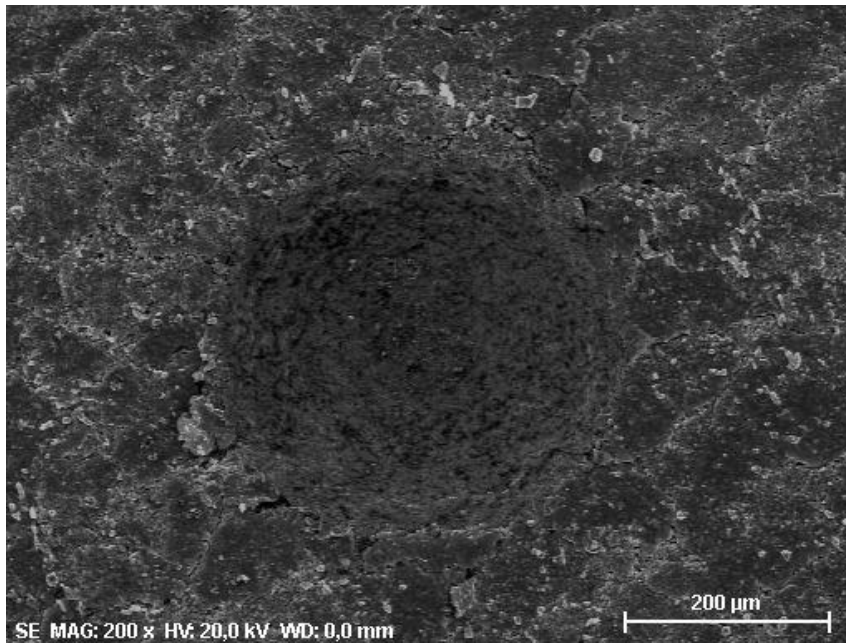


Figura 4.24 - Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell C com carga de 294 N sobre o filme de diamante.

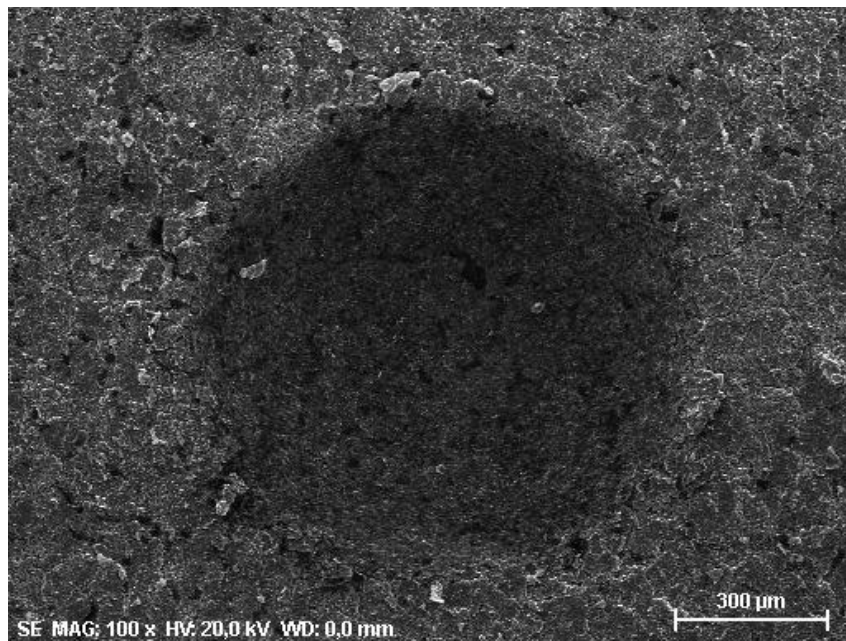


Figura 4.25 – Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell K com carga de 980 N sobre o filme de diamante

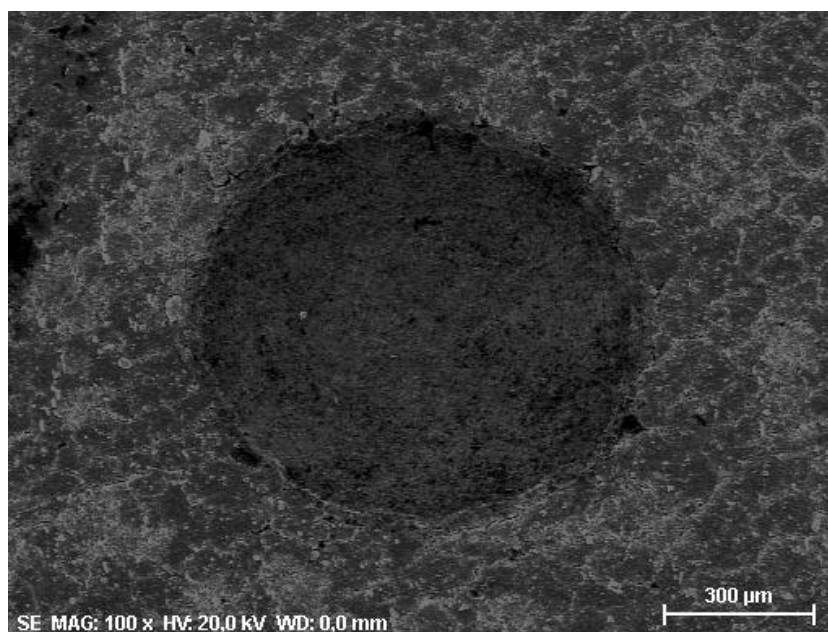


Figura 4.26 – Imagem MEV do teste de Indentação Rockwell K com carga de 1470 N sobre o filme de diamante

Em ambas as amostras, são observadas pequenas fissuras concêntricas, já a ausência de fendas radiais que iniciam nas fissuras concêntricas podem ser explicadas pelo elevado nível de tensão compressiva interna do filme [10, 87].

De acordo com os resultados mostrados, o aumento da energia do feixe do laser na primeira camada, aumentou a força necessária para o rompimento da camada de SiC, fato que denotou em um aumento da ligação metalúrgica com o substrato de aço. Com o aumento do número de camadas, partindo de 2 camadas totalmente irradiadas pela ação do laser até o uso de 3 camadas, ocorreu um aumento da espessura total de SiC fundido na superfície, e isso provocou uma diminuição na tensão residual compressiva, que na sua maioria é exercida pela ação do coeficiente de expansão térmica do aço. A diminuição da temperatura de crescimento do diamante diminuiu a tensão extrínseca que é gerada durante o resfriamento do reator. Para o teste de indentação, foi visto a necessidade de uma superfície plana.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram depositados filmes de diamante aderentes em substrato de aço inox 304. Foi adaptado com êxito o processo de laser cladding para a criação da camada intermediária de pó, que conforme os resultados mostrados bloqueou a difusão do ferro para a superfície do substrato e do carbono da fase gasosa no interior do aço, durante a deposição de diamante CVD. A diminuição da temperatura de crescimento do filme de diamante e o uso da técnica TMCVD mostraram-se viáveis nas deposições sobre substratos de aço e também contribuíram para o aumento da aderência na interface do aço e do diamante.

O aumento da espessura da camada de SiC diminuiu a influência do coeficiente de expansão térmica do aço, tornando a camada um elo de ligação com propriedades mecânicas e térmicas intermediárias entre o aço e o diamante. Para a espessura de camada de SiC e a temperatura de deposição empregadas, foi encontrado um tempo de deposição limiar do filme de diamante, que ocasionou um valor mínimo de tensão residual na interface.

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao longo desse projeto, o emprego do laser cladding para a criação de interface para deposição de diamante em substratos que necessitam de barreiras intermediárias é promissor, por exemplo, na utilização em substratos de metal duro e aço rápido. Pode-se também empregar outro pó para a formação da camada intermediária. O uso de um ligante nas múltiplas camadas sinterizadas de SiC pode aumentar a tenacidade e densificação da camada fundida, melhorando a adesão entre o substrato e o diamante. Viabilizar a deposição de diamante CVD sobre estes materiais pode criar uma importante base de aplicação, tanto na proteção de aços em meios abrasivos quanto na confecção de ferramentas de corte e de conformação com cobertura de diamante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AZEVEDO, A. F.; BRAGA, N. A.; SOUZA, F. A.; MATSUSHIMA, J. T.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N.G. The effect of surface treatment on oxidation of oxalic acid at nanocrystalline diamond films. **Diamond and Related Materials**, v. 19, p. 462–465, 2010.
- [2] CAMPOS, R. A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BAGNATO, O. R.; MORO, J. R.; CORAT, E. J. Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beam lines. **Vacuum**, v. 89, p. 21-25, 2013.
- [3] AZEVEDO, A. F.; FERREIRA, N. G. Filmes de nanodiamantes para aplicações em sistemas eletroquímicos e tecnologia aeroespacial. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 129- 136, 2006.
- [4] ABELE, E.; DORR, J. Ferramentas de corte protegidas contra a defasagem tecnológica. **Máquina e Metais**, v. 38, p. 38-53, 2002.
- [5] CAMPOS, R. A.; CONTIN, A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; MORO, J. R.; BARQUETE, D. M.; CORAT, E. J. CVD diamond films growth on silicon nitride inserts (Si₃N₄) with high nucleation density by functionalization seeding. **Materials Science Forum**, v. 727-728, p. 1433-1438, 2012.
- [6] WEIDONG, M.; JIANHUA, W.; BAOHUA, Z.; YUMING, B. Growth of free-standing diamond films on stainless steel. **Plasma Science and Technology**, v. 7, p. 2950-2952, 1995.
- [7] ENDLER, I.; LEONHARDT, A.; SCHEIBE, H, J.; BORN, R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 299-203, 1996.
- [8] TANG, W.; WANDE, S.; LU, F. Preparation and performance of diamond coatings on cemented carbide inserts with cobalt boride interlayers. **Diamond and Related Materials**, v. 9, p. 1744–1748, 2000.
- [9] LI, Y. S.; ET. AL. Diamond deposition on steel substrates with an Al interlayer. **Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 417-420, 2009.
- [10] VAZ, R. M. A. **Growing and Characterization of Diamond Coatings on Steel Substrates**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.
- [11] NEGREA, G.; VERMESAN, G. Investigations of diamond layers growth on steel. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v.2, p. 698-703, 2000.

- [12] MCPHERSON, N. A.; CHI, K.; BAKER, T. N. Submerged arc welding of stainless steel and the challenge from the laser cladding process. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 99, p.134-174, 2003.
- [13] CHAO, J. M.; WANG, L. W.; LIANG, J. E.; , OUYANG, X. D. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding. **Surface and Coating Technology**, v. 202, p. 1918, 2008.
- [14] KIM, H, J.; LEE, K, S.; KWON, M, O.; HONG, I, S.; LIM, S, D. Thickness controlled and smooth polycrystalline CVD diamond film deposition on SiO₂ with electrostatic self assembly seeding process. **Diamond Related Materials**, v.18, p.1218-1222, 2009.
- [15] MAIMAN, H. T.T. Optical and microwave-optical experiments. **Physical Review Letter**, v. 4, p. 564-566, 1960.
- [16] DOBRZANSKI, L. A., ET. AL. Comparasion of the structures of the hot-work tool steels laser modified surface layes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 164-165, p.1014-1024, 2005.
- [17] STEEN, W.M. **Laser material processing**. London: Springer-Verlang, 1993
- [18] ROESSLER, D, M. An Introduction to the laser processing of materials. **In industrial Laser Annual Handook**, p-16-30, 1986.
- [19] TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S, F. **Laser cladding front cover**. [S.I.]: CRC Press, Technology & Engineering, 2004. 280p.
- [20] IERARDI, M, C, F. **Tratamento superficial a laser dos aços AISI 1045 e AISI 4340**: transformações microestruturais e propriedades. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - UNICAMP, Campinas, 2005.
- [21] KATSAMAS, A. I.; HAIDEMENOPOULOS, G.N. Laser-beam carburizing of low-alloysteels. **Surface and Coatings Technology**, v. 139, p. 183-191, 2001.
- [22] SORIANO, et. al. Effect of laser surface hardening on the microstructure, hardness and residual stresses of austempered ductile iron grades. **Applied Surface Science**, v.257, p. 7101-7106, 2011.
- [23] VASCONCELOS, G ET. AL. Thermal Treatment of the AISI M2 high speed promoted by CO₂ laser beam. **Materials Science Forum**, v.591-593, p. 62 – 67, 2008.
- [24] TOYSERKANI, E.; KHAJEPOUR, A.; CORBIN, S. F. **Laser cladding**. [S.I.]: CRC Press, 2004. 280p. ISBN (0849321727, 97808493217260).

[25] TONDU, et. al. Laser glazing of FeCr-TiC composite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, p. 247-251, 2000.

[26] QI, Y-T. ZOU, Z, D. Microstructure and wear properties of laser coating reinforced by Ti (C_xN_{1-x}) on Adamite Roller. **Journal of Iron and Steel Research, International**. v. 16, p. 78-88, 2009.

[27] GNANAMUTHU, D. S. Laser surface treatment. **Optical Engineering**, v. 19, p. 783-792, 1980.

[28] MAZUMDER, J. State-of-the-art laser materials processing. **Mechanical Engineering Magazine**, v. 2, p. 559-630, 1987.

[29] DORAN, S, B. The laser where flexibility ultimately means economy. **Production Magazine**, 13p, 1987.

[30] REIS, J. L.; **Tratamento térmico superficial do aço AISI m2 via laser CO2**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) ITA, São Joaé dos Campos, 2009.

[31] YEVKO, V.; PARK, B, C.; ZAK, G.; COYLE, W, T.; BENHABIB, B. Cladding formation in laser-beam fusion of metal powder. **Rapid Prototyping Journal**, v. 4, p. 168-184, 1998.

[32] MAJUMDAR, J. D.; MANNA, I. Laser surface alloying of copper with chromium I. Microstructural evolution. **Materials Science and Engineering**, v. 268, p. 216-226, 1999.

[33] SILVA, A. F.; **Avaliação tribológica da aplicação de lubrificantes sólidos com laser se CO2 em atmosfera ambiente em aço AISI 52100**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA, São José dos Campos, 2010.

[34] VASCONCELOS, G Et. AL. Thermal Treatment of the AISI M2 high speed promoted by CO2 laser beam. **Materials Science Forum**, v.591-593, p. 62 – 67, 2008.

[35] CALLISTER, W; D. **Materials science and engineering: an introduction**. New Work: John Willey, 2002, 975 p. ISBN (10: 0-471-73696-1).

[36] LEE, S. T.; LIN, Z.; JIANG, X. CVD diamond films: nucleation and growth. **Materials Science and Engineering**, v.25, p. 123-154, 1999.

[37] SANTO, I. S. **Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal duro**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) -UFRGS-RS, PortoAlegre, 2004.

[38] DAVIS, R. F. **Diamond films and coatings**: development, properties, and applications. Park Ridge, USA:Noyes Publications,1993.

[39]ANGUS, J. C. ; WANG, Y;SUNKARA, M. Metastable Growth of Diamond and Diamond like Phases, Annual Review. **Materials Science**, v. 21, p. 221-248, 1991.

[40] MATSUMOTO, S.; SATO, Y; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **Materials Science and Engineering**, v. 17, p. 3106-3112, 1982.

[41] LUCCHESI, M. M. **Estudo exploratório da deposição de filmes de diamante em alguns substratos cerâmicos** . Dissertação (Mestrado em Física) - UFRGS-RS, Porto Alegre, 2002.

[42] EDWARDS, E. R. **Estudos da formação de interface de boreto para a deposição de diamante cvd**. 2008. 103 p. (INPE-15262-TDI/1345). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2008/03.31.20.03>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

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

[44] HARRIS, S. J. GOODWIN, D. G. Growth on the reconstructed diamond (1 0 0) surface. **Journal Physics Chemical**, v. 97, p. 23-28, 1993.

[45] BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; SUMODJO, P. T. A.; JULIAO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopados com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, p. 317-325, 2005.

[46] BUTLHER, J. E.; SUMANT, A. V. The CVD of nanodiamond materials. **Chemical Vapor Deposition**, v. 14, p. 145-160, 2008.

[47] BARBOSA, D. C.; BARRETO, P. R. P.; RIBAS; TRAVA AIROLDI, V. J.; CORAT, E. J. Diamond Nanostructures Growth. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. [s.n.] 2010. v. 13, p.59-78. ISBN 1588830012.

[48] BARBOSA, C. D.;MELO L. L.; TRAVA-AIROLDI, V. J.;CORAT, E. J. The activation energy for nanocrystalline diamond films deposited from an

Ar/H₂/CH₄ hot-filament reactor. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, p. 3944-3948, 2009.

[49] WILLIAMS, O. A.; DAENEN, M.; D'HAEN, J.; HAENEN, K.; MAES, J.; MOSHCHALOV, V. V.; NESLÁDEK, M.; GRUEN, D. M. Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 654-658, 2006.

[50] ECKERT, M.; NEYTS, E.; BOGAERTS, A. Differences between ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond growth: theoretical investigation of C_xH_y species at diamond step edges. **Crystal Growth and Design**, v. 10, p. 4123-4134, 2010.

[51] MOUSTAKAS, T.D. Growth of diamond by CVD methods and effects of process parameters. In: SPEAR, K.E.; DISMUKES, J.P. (ed.). **Synthetic diamond: emerging CVD science and technology**. John Wiley & Sons, 1994.p.145-192.

[52] BAREISS, C.; PERLE, M.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R. F. Singer, Diamond coating of steel at high temperatures in hot filament chemical vapour deposition (HFCVD) employing chromium interlayers, **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 754-760, 2006.

[53] BARBIERI, F.C. **Filmes intermediários para a deposição de diamantes CVD sobre aços**. 2006. 189 p. (INPE-14595-TDI/1178). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/10.20.18.52>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

[54] BARQUETE, M, D. **Interface de carboneto de vanádio na deposição química de diamante a partir da fase vapor**. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA-SP, São José dos Campos, 2002.

[55] GODBOLEA, V. P.; NARAYAN, J. Aluminum nitride buffer layer for diamond film growth. **Journal of Materials Research**,v.11, p. 1810-1818, 1996.

[56] BAREIB, C.; PERLE, M.; ROSIWAL, S. M.; SINGER, R, F.; Diamond coating of steel at high temperatures in hot filament chemical vapour deposition (HFCVD) employing chromium interlayers. **Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 754-760, 2005.

[57] GOWRI, M. ET. AL. Critical parameters in hot filament chemical vapor deposition of diamond films on tool steel substrates with CrN interlayers. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, p. 4601-4608, 2007.

- [58] POLINI, R.; ET. AL. Raman spectroscopy characterization of diamond films on steel substrates with titanium carbide arc-plated interlayer. **Thin Solid Films**, v.515, p. 1001-1016, 2006.
- [59] SILVA, F. J. G.; ET. AL. Tribological behaviour of CVD diamond films on steel substrates. **Wear**, v. 255, p. 846-853, 2003.
- [60] GOLDSTEIN, J. J. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**.USA: Plenum Press, 1994. 675 p. ISBN (0306441756).
- [61] SALA, O.**Fundamentos de espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1995.
- [62] MICHLER, J.; MERMOUX, M.; VON-KAENEL, Y.; HAOUNI, A.;LUCAZEAU, G.; BLANK, E. Residual Stress in diamond films: origins and modelling.**Thin Solid Films**, v.357, p. 189-201, 1999.
- [63] AZEVEDO, A. F. **Estudos de aderência e tensões intrínsecas e extrínsecas entre filmes finos de diamante-CVD de alta pureza e de alta taxa de nucleação e Ti6Al4V**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - FAENQUIL, Lorena, 2004.
- [64] AGER, J. W.; DRORY, M. D. Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapor deposition. **Phys. Rev.** v. 48, p. 2601-2607, 1993.
- [65] KLUG H.P.; ALEXANDER L.E.**X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. [S.l.]:John Wiley & Sons, 1974. v. 2, 992 p. (ISBN: 978-0-471-49369-3).
- [66] CHAE, Ki-W; PARK, J-K; LEE, W-S. Adhesion strength of diamond films on heat-treated WC–Co cutting tools. **Diamond and Related Materials**, v. 16, p. 1992-1995, 2007.
- [67] SAMAR, F.**Técnica de teste de riscamento para investigação da adesão de filmes**.Dissertação (Mestrado em ciências em engenharia mecânica) – UFRJ, Rio de Janeiro, 1994.
- [68] REIS, J. L.**Tratamento térmico superficial do aço AISI m2 via laser CO2**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA, São José dos Campos, 2009.
- [69] CAMPOS, R. A. **Desenvolvimento de janelas de diamante micro e nanocristalino para aplicação em linhas de luz síncrotron**. 2013. 120 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.30.19.05-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas

Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DFAKJE>>. Acesso em: 28 fev. 2014.

[70] CAMPOS, R. A.; TRAVA-AIROLDI, V.J.;BAGNATO, O.R.;MORO J.R.;CORAT, E.J.Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beam lines.**Vaccum**, v.89, p. 21-25, 2013.

[71] YARBROUGH, W. A.; MESSIER, R. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond.**Science**, v.247, p.688-694, 1990

[72] PARIKIN; KILLEN, P.; RAFTERRY, A. Measurements of residual stresses in cold rolled 304 stainless steel plates using x-ray diffraction with rietveld refinement method. **Atom Indonesia**, v. 25, p. 19-36, 2009.

[73] SILVA, S. C. E. R. **Processamento de carbeto de silício ligado por reação**.Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

[74] RICHARD, P.; THOMAZ, J.; LANDOLT, D.; GREMAUD, G. Combination of scratch-test and acoustic microscopy imaging for the study of coating adhesion. **Surface and Coatings Technology**, v.91, p. 83-90, 1997.

[75] CAMPOS, R. A. **Estudos da deposição de filmes de diamante CVD sobre carbeto de tungstênio, com interface controlada de boreto**.2009. 107 p. (INPE-15735-TDI/1481). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354QRLB>>. Acesso em: 28 fev. 2014. .

[76] ZANIN, H, G. **Desenvolvimento de eletrodos cilíndricos de diamante para tratamento de águas**. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - UNICAMP, Campinas, 2012.

[77] JACKSON, J, M. et. al. Time-modulated chemical vapor deposition of diamond films. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, p. 163-172, 2005.

[78] ALI, N.; CABRAL, G.; LOPES, B. A.; GRACIO, J. Time-modulated CVD on 0.8mm-WC-10% hard metals study on diamond nucleation and coating adhesion. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 495-502, 2004.

[79] CAMPOS, R. A.; CONTIN, A.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; BARQUETE, D. M.; CORAT, E, J. CVD of Alternated MCD and NCD films on cemented carbide inserts. **Journal of ASTM International**, v. 8, p. 103242, 2011.

- [80] GAVINIER, B. D. **Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante**.2009. 159 p. (INPE-16580-TDI/1569). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/35RK7H8>>. Acesso em: 28 fev. 2014.
- [81] MORTET, V. et al. Grain Size tuning of nanocrystalline chemical vapor deposited diamond by continuous electrical bias growth: Experimental and theoretical study. **Phys Status Solid**, v. 9, p. 1675-1682, 2012.
- [82] RALCHENKO, G. V.; ET. AL. Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer. **Diamond and Related Materials**, v. 4, p. 754-758, 1995.
- [83] MAJUMDAR, J. D.; CHANDRA, B. R.; NATH, A. K.; MANNA, I. Studies on compositionally graded silicon carbide dispersed composite surface on mild steel developed by laser surface cladding. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 203, p. 505-512, 2008.
- [84] SERRES, N.; HLAWKA, F.; COSTIL, S.; LANGLADE, C.; MACHI, F. An investigation of the mechanical properties and wear resistance of NiCrBSi coatings carried out by in situ laser remelting. **Wear**, v. 270, p. 640-649, 2011.
- [85] BUIJNSTERS, J. G.; ET. AL. The adhesion of hot-filament CVD diamond films on AISI type 316 austenitic stainless steel. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 848-857, 2004.
- [86] XIE, Y.; HAWTHORNE, H. M. Effect of contact geometry on the failure modes of thin coatings in scratch adhesion test. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 121-129, 2002.
- [87] NOVIKOV, N. V.; DUB, S. N. Hardness and fracture toughness of CVD diamond film. **Diamond and Related Materials**, v. 5, p. 1026-1030, 1996.