



**Carina Filipa de Pina  
Soares Carvalho**

**Industrialização de revestimentos de diamante CVD  
em graus de metal duro**





**Carina Filipa de Pina  
Soares Carvalho**

**Industrialização de revestimentos de diamante CVD  
em graus de metal duro**

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento, Professor Coordenador Convidado da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda da Universidade de Aveiro e Engenheiro Adjunto da Direção para a Metalurgia na empresa Durit, do Doutor Miguel Ângelo da Costa Neto, Investigador do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro.

*“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida.”*  
- Sócrates

## **o júri**

presidente

Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva  
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Jorge de Araújo Pereira Soares  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor Joaquim Manuel da Graça Sacramento  
Professor Coordenador Convidado S/ Agregação da Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Engenheiro Joaquim Sacramento e ao Doutor Miguel Neto pela orientação e motivação que me foi dada ao longo do trabalho.

A todos os professores do DEMaC que se cruzaram no meu percurso, pelos conhecimentos transmitidos, pelas palavras amigas e de incentivo.

Aos trabalhadores da secção de metalurgia da empresa Durit pela disponibilidade, em especial ao meu colega de trabalho e amigo, Engenheiro Nuno Ferreira, por todo o apoio.

Aos meus colegas de laboratório por toda a ajuda e conhecimentos transmitidos, em especial à Doutora Ana Violeta Girão.

A todos os meus amigos por todos os momentos e incentivo ao longo deste caminho.

Em especial à minha família pelo amor incansável, pelo apoio e sacrifícios, pelos valores e educação que me transmitiu.

A todos, muito obrigada.





## Palavras-chave

Diamante CVD, WC-Co, HFCVD, maquinagem, furação

## Resumo

A maquinação de metal duro no estado pré-sinterizado é uma das etapas mais importantes na produção das peças de metal duro, pois determina a sua integridade em etapas posteriores, a qualidade do produto e a capacidade de cumprir prazos. Este é um processo bastante moroso, pelo que qualquer solução que diminua o tempo de maquinação, garantindo a mesma qualidade de acabamento, integridade da peça e fiabilidade do processo, será uma vantagem competitiva. Assim, surgiu o objetivo principal deste trabalho, que consistiu em otimizar os parâmetros de deposição de diamante por Chemical Vapor Deposition (CVD), para que se conseguisse um revestimento de diamante microcristalino (MCD) em brocas de metal duro, num reator Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD), de grande dimensão, instalado na empresa Durit, como alternativa às ferramentas que a Durit compra a uma empresa externa.

Tendo em consideração estudos anteriores, foram elaboradas duas tabelas L9 de Taguchi para que se pudessem otimizar os parâmetros de forma mais eficiente. Foram alterados parâmetros de deposição, como a pressão, fluxo de gases e a razão dos mesmos, sendo, também, necessário ter em atenção a espessura dos filamentos de tungsténio, a temperatura e corrente dos mesmos, assim como a temperatura do substrato.

Com base nas alterações, desenvolveram-se condições para o crescimento de filmes de MCD em brocas de metal duro, com taxas de crescimento de 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ . De forma a testar a adesão do filme de diamante à broca, foram feitos ensaios de desgaste. Foram efetuados testes de furação em blocos de metal duro pré-sinterizado, e para tal foi utilizado uma fresadora denominada de *Grafimet*.

Nos testes de furação, em blocos de metal duro pré-sinterizado, foi usada uma broca revestida com diamante CVD com espessura de 6.15  $\mu\text{m}$ . Esta broca efetuou 3250 furos, com 10 mm de profundidade e 1 mm de incremento, a uma velocidade de corte 14 m/min. No final de 3250 furos, a broca foi analisada no microscópio eletrónico de varrimento e concluiu-se que a mesma ainda se encontrava em perfeitas condições de funcionamento. As brocas revestidas na Durit apresentaram uma performance semelhante às brocas comerciais revestidas com diamante CVD, que apresentam uma espessura de 5.95  $\mu\text{m}$  e efetuam entre 4000 a 5000 furos, para as mesmas condições de furação usadas.



**keywords**

Diamond, Chemical vapour deposition (CVD), WC-Co, HFCVD, machining, drilling

**abstract**

Pre-sintered carbide machining is one of the most important steps in the production of carbide parts because it determines their integrity in later steps, product quality and the ability to meet deadlines. This is a very time-consuming process, so any solution that shortens the machining time, ensuring the same quality standard, part integrity and process reliability, will be a challenging advantage. Thus, the main objective of this work consisted on optimizing the Chemical Vapor Deposition (CVD) of the diamond deposition parameters on carbide drills in a large Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) reactor installed at Durit to achieve a microcrystalline diamond (MCD) coating as an alternative to the tools Durit buys from an outside company.

In order to optimize the parameters more efficiently, two Taguchi L9 tables were generated based on previous studies. The changed conditions were the pressure conditions, gas flow and the ratio. The thickness of the tungsten filaments, its temperature and current are also of great importance, as well as the temperature of the substrate. Based on the changes, conditions were developed for the growth of MCD films in carbide drills with growth rates of  $1 \mu\text{m} / \text{h}$ . Wear tests were performed to test the adhesion of the diamond film to the drill. For this purpose, drilling tests were performed on pre-sintered carbide blocks, using a device called Grafimet.

For drilling tests on pre-sintered carbide blocks, a  $6.15 \mu\text{m}$  CVD diamond coated drill bit was used. This drill drilled 3250 holes, 10 mm deep and 1 mm increment, at a cutting speed of 14 m/min. At the end of 3250 holes, the drill was analyzed under the scanning electron microscope and it was concluded that it was still in perfect condition to continue machining. This is consistent with the results of commercial CVD diamond coated drills, which have a thickness of  $5.95 \mu\text{m}$  and drill between 4000 and 5000 holes, for the same drilling conditions used in Durit coated drills.

## Índice

Índice de Figuras.....	3
Índice de Tabelas.....	6
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	7
1. Introdução.....	8
1.1. Enquadramento e objetivos.....	3
1.2. A empresa DURIT.....	4
1.3. Tecnologia do metal duro.....	5
1.3.1. <i>Propriedades</i> .....	7
1.3.2. <i>Produção de componentes</i> .....	9
1.4. Revestimentos de brocas por deposição eletrolítica e diamante CVD.....	13
1.4.1. <i>Revestimento por deposição eletrolítica</i> .....	14
1.4.2. <i>Revestimento de diamante CVD</i> .....	15
1.4.2.1. <i>Processo HFCVD</i> .....	17
1.4.2.1.1. <i>Nucleação</i> .....	19
1.4.2.2. <i>Crescimento</i> .....	20
1.4.2.3. <i>Revestimento de diamante micro (MCD) e nanocristalino (NCD)</i> .....	22
1.4.3. <i>Substratos de metal duro</i> .....	24
2. Materiais e Métodos.....	3
2.1. Brocas de WC-Co.....	29
2.2. Tratamentos de superfície das brocas.....	29
2.3. Método de Taguchi aplicado aos parâmetros de deposição de diamante CVD num reator HFCVD.....	31
2.4. Deposição de filmes de diamante CVD.....	33
2.5. Caracterização das brocas após revestimento.....	35
2.6. Ensaio de furação.....	36
3. Resultados e Discussão.....	30
3.1. Resultados obtidos – Influência dos parâmetros de deposição na qualidade dos revestimentos - método de Taguchi.....	41
3.1.1. <i>Controlo visual dos revestimentos</i> .....	42
3.1.2. <i>Otimização dos parâmetros de deposição – método de Taguchi</i> .....	49
3.2. Comparação dos revestimentos obtidos com revestimentos comerciais.....	56

3.2.1. <i>Revestimento industriais de referência</i> .....	56
3.2.2. <i>Ensaio industriais com brocas revestidas na Durit</i> .....	57
3.2.2.1..... <i>Ensaio com brocas de diâmetro 1.3 mm</i>	57
• <i>Análise do revestimento após produção 750 furos</i> .....	61
• <i>Análise do revestimento da broca após produzir 3250 furos</i> .....	62
3.2.2.2. <i>Ensaio com brocas de diâmetro de 3.7 mm</i> .....	63
• <i>Análise do revestimento após produção de 800 furos</i> .....	65
3.2.2.3. <i>Brocas revestidas com outros diâmetros</i> .....	67
4. <i>Conclusões</i> .....	41
<i>Referências Bibliográficas</i> .....	72
<i>Anexos</i> .....	75
<i>I. Procedimentos para utilização do Reator HFCVD</i> .....	76
<i>II. Pré-tratamentos efetuados a brocas de metal duro</i> .....	80

## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Microestrutura típica de um grau de metal duro com tamanho de grão de WC de 6 µm e 15 % de Co. ....	6
<b>Figura 2:</b> Estrutura cristalina do WC <sup>[10]</sup> . ....	7
<b>Figura 3:</b> Fluxograma do processo produtivo DURIT <sup>[2]</sup> . ....	10
<b>Figura 4:</b> Secção vertical através do diagrama de fases ternário W-C-Co <sup>[15]</sup> . ....	12
<b>Figura 5:</b> Exemplo de uma broca a maquinar um bloco de metal duro. ....	13
<b>Figura 6:</b> Principais zonas de corte de uma broca <sup>[14]</sup> . ....	14
<b>Figura 7:</b> Exemplo de uma ferramenta convencional com revestimento eletrolítico <sup>[11]</sup> . ...	14
<b>Figura 8:</b> Processo de revestimento eletrolítico das brocas diamantadas <sup>[11]</sup> . ....	15
<b>Figura 9:</b> Estrutura tetragonal do diamante <sup>[19]</sup> . ....	16
<b>Figura 10:</b> Micrografia SEM da superfície de um furo em metal duro de uma broca de WC sem revestimento (A) e com revestimento de diamante CVD (B) <sup>[1]</sup> . ....	17
<b>Figura 11:</b> Representação esquemática do processo HFCVD <sup>[21]</sup> . ....	18
<b>Figura 12:</b> Representação do método de ativação e deposição de diamante da técnica HFCVD <sup>[20]</sup> . ....	19
<b>Figura 13:</b> Diagrama de fases C-H-O para o crescimento de diamante <sup>[15]</sup> . ....	21
<b>Figura 14:</b> Representação esquemática da formação de tensões térmicas na interface diamante / WC-Co <sup>[20]</sup> . ....	25
<b>Figura 15:</b> Esquema ilustrativo das brocas usadas no trabalho <sup>[38]</sup> . ....	29
<b>Figura 16:</b> Micrografia SEM em “cross-section” de uma broca depois do pré-tratamento. No esquerdo da linha preta temos metal duro sem ataque e do lado direito o metal duro depois de atacado. ....	30
<b>Figura 17:</b> Interior da câmara de reação com as brocas posicionadas, antes de se iniciar a deposição. ....	31
<b>Figura 18:</b> Reator HFCVD. a) Câmara de reação. ....	33
<b>Figura 19:</b> Reator HFCVD. b) Interior da câmara de reação, antes da deposição; c) Sistema de controlo/aquisição de dados. ....	34
<b>Figura 20:</b> Gráfico da temperatura do substrato em função do tempo de deposição. ....	35
<b>Figura 21:</b> Ensaio de furação num bloco de metal duro pré-sinterizado. ....	37
<b>Figura 22:</b> Gráfico 3D dos resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento dos revestimentos, por hora, em função dos parâmetros de deposição. ....	42
<b>Figura 23:</b> Aspeto das brocas após deposição de diamante CVD. a) revestimento com grafite; b) bom revestimento de diamante CVD. ....	43

<b>Figura 24:</b> Micrografias SEM dos revestimentos. A e A1 - Deposição 5; B e B1 – Deposição 1; C e C1 – Deposição 9; D e D1 – Deposição 7; E e E1 – Deposição 2.....	45
<b>Figura 25:</b> Espectros obtidos por $\mu$ -Raman das Brocas 1, 2, 5, 7 e 9, revestidas com diamante CVD. ....	47
<b>Figura 26:</b> Gráficos dos parâmetros de deposição em função da taxa de crescimento, para pressão fixada em 25 e 50 mbar.....	49
<b>Figura 27:</b> Gráfico 3D dos resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento dos revestimentos, por hora, em função dos parâmetros de deposição. ....	50
<b>Figura 28:</b> Micrografias SEM dos revestimentos. A e A1 - Deposição 1; B e B1 – Deposição 3; C e C1 – Deposição 6; D e D1 – Deposição 7.....	52
<b>Figura 29:</b> Espectros obtidos por $\mu$ -Raman das Deposições 1,3, 6 e 7, revestidas com diamante CVD. ....	54
<b>Figura 30:</b> Gráficos dos parâmetros de deposição em função da taxa de crescimento, para a razão de gases fixada em 0.4 e 1 %. ....	55
<b>Figura 31:</b> Broca comercial revestida com diamante CVD <sup>[39]</sup> .....	56
<b>Figura 32:</b> Micrografias SEM da broca comercial revestida: a) espessura do revestimento; b) microestrutura.....	57
<b>Figura 33:</b> Broca $\varnothing$ 1.3 mm revestida com diamante CVD. ....	58
<b>Figura 34:</b> Micrografias SEM da broca de $\varnothing$ 1.3 mm revestida por diamante CVD. a) espessura do filme; b) microestrutura; c) ponta da broca com as principais partes assinaladas a cores diferentes; d) bico de corte; e) e f) arestas de corte. ....	59
<b>Figura 35:</b> Ensaio de furação: a) máquina usada; b) ensaio de furação. ....	60
<b>Figura 36:</b> Bloco de metal duro GD16 após testes de furação com uma broca de $\varnothing$ 1.3 mm revestida diamante CVD. ....	60
<b>Figura 37:</b> Micrografias SEM: a) bico e aresta de corte após 750 furos; b), c) e d) imagens em detalhe das respetivas zonas assinaladas em a).....	61
<b>Figura 38:</b> Micrografias SEM. a) após 3250 furos; b) bico de corte; c) detalhe do bico de corte; d) aresta de corte, onde é possível observar o revestimento de diamante. ....	62
<b>Figura 39:</b> Micrografias obtidas através de SEM da broca de $\varnothing$ 3.7 mm revestida por CVD.....	64
<b>Figura 40:</b> Broca de $\varnothing$ 3.7 mm a maquinar metal duro pré-sinterizado, de grau GD08NC. ....	65
<b>Figura 41:</b> Micrografias SEM da broca após 800 furos: a) bico de corte; b) detalhe do bico de corte; c) aresta de corte, onde é possível observar o revestimento de diamante; d) aresta de corte ampliada.....	66



**Figura 42:** Micrografias SEM dos revestimentos das brocas para a produção: a) Ø2.1 mm; b) Ø2.5 mm; c) Ø2.7 mm; d) Ø3.8 mm; e) Ø4.8 mm; f) Ø4.9 mm.....68

**Figura 43:** Gráfico da taxa de crescimento em função do diâmetro da broca. ....69

## Índice de Tabelas

Tabela I: Exemplos de graus de metal duro produzidos na DURIT e as suas especificações <sup>[2]</sup> . .....	6
Tabela II: Características do metal duro em função do seu tamanho de grão do WC e quantidade de ligante <sup>[11]</sup> . .....	8
Tabela III: Propriedades mecânicas de diferentes graus de metal duro <sup>[16]</sup> . .....	9
Tabela IV: Comparação da vida útil entre as brocas revestidas com diamante eletrolítico e com diamante CVD <sup>[1]</sup> . .....	23
Tabela V: Etapas do pré-tratamento das brocas antes da deposição de diamante CVD. .	30
Tabela VI: Tabela de Taguchi, com os parâmetros de entrada, para um tempo de deposição de 7 horas. ....	32
Tabela VII: Tabela de Taguchi, com os parâmetros de entrada, para um tempo de deposição de 4 horas. ....	32
Tabela VIII: Parâmetros de furação usados nos ensaios de furação no bloco GD16. ....	37
Tabela IX: L9 de Taguchi com os parâmetros de deposição e taxa de crescimento obtida, para deposições de 7 horas. ....	41
Tabela X: Resultados das brocas analisadas. ....	45
Tabela XI: Valores de corrente, tensão e temperatura registados para as deposições efetuadas. ....	46
Tabela XII: Valores da banda de diamante das diferentes deposições. ....	47
Tabela XIII: L9 Taguchi de com os parâmetros de deposição e taxa de crescimento obtida, para deposições de 4 horas. ....	50
Tabela XIV: Resultados das brocas analisadas. ....	53
Tabela XV: Valores de corrente, tensão e temperatura registados para as deposições efetuadas. ....	53
Tabela XVI: Parâmetros utilizados para o revestimento da broca de Ø 1.3 mm usada na produção. ....	58
Tabela XVII: Parâmetros utilizados para o revestimento da broca de Ø 3.7 mm. ....	63
Tabela XVIII: Parâmetros usados nas brocas da produção, com o diâmetro do filamento, tempo e a respetiva taxa de crescimento. ....	67

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

<b>Abreviatura</b>	<b>Designação</b>
CICECO	Centro de investigação em materiais cerâmicos e compósitos
CVD	Deposição química em fase vapor ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
DEMaC	Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica
HFCVD	Deposição química em fase vapor assistido por filamento quente ( <i>Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i> )
HIP	Prensagem isostática a quente ( <i>Hot Isostatic Pressing</i> )
HV	Dureza Vickers
MCD	Diamante microcristalino ( <i>Microcrystalline Diamond</i> )
NCD	Diamante nanocristalino ( <i>Nanocrystalline Diamond</i> )
PVD	Deposição física em fase vapor ( <i>Physical Vapour Deposition</i> )
SEM	Microscópio eletrónico de varrimento ( <i>Scanning Electronic Microscope</i> )
TPA	Transpoliacetileno
$e^-$	Elétrão
$I_{fil}$	Intensidade de corrente elétrica por filamento
$K_{IC}$	Tenacidade à fratura
$\sigma_{res}$	Tensões residuais
$T_f$	Temperatura de filamento
$T_s$	Temperatura de substrato
$\alpha_d$	Coeficiente de expansão térmico do diamante
$\alpha_{WC-Co}$	Coeficiente de expansão térmico do WC-Co
$\Delta u$	Desvio do pico de diamante no espectro Raman
$\phi$	Diâmetro do filamento de tungsténio

# **1. Introdução**



### 1.1. Enquadramento e objetivos

O processo de maquinação é uma das etapas fundamentais na produção de peças de metal duro. Nesta etapa as peças de metal duro no estado pré-sinterizado ou prensadas isostaticamente são conformadas até à sua forma final. Este processo pode ser muito demorado, pois as ferramentas de maquinação convencionais não são adequadas para parâmetros de corte elevados.

O revestimento das ferramentas com diamante CVD (obtido através da deposição química a partir da fase vapor) surge como solução para este problema. Espera-se que o tempo de maquinação seja substancialmente reduzido, e prevê-se uma melhoria no acabamento superficial dos furos devido à preservação e qualidade da aresta de corte em filmes com alguns micrómetros de espessura.

O presente projeto foi desenvolvido na colaboração entre o Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica (DEMaC) da Universidade de Aveiro e a empresa DURIT - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda. Esta empresa situa-se na zona industrial de Albergaria-a-Velha e o seu ramo de atividade é a produção de componentes à base de metal duro (WC-Co). O metal duro é um material compósito formado por grãos de carboneto de tungsténio ligados por uma fase ligante metálica, que pode ser o cobalto, níquel, titânio e crómio, ou uma combinação destes metais <sup>[1]</sup>.

Este projeto tem como principal objetivo a otimização dos parâmetros de crescimento de diamante CVD num reator HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) de dimensão industrial, que se encontra na DURIT, com base na deposição de filmes de diamante microcristalino (MCD) em brocas de metal duro de diâmetro de 1.3 mm.

Estas brocas são fornecidas pela DURIT e destinam-se à produção de componentes de metal duro. Os revestimentos foram caracterizados de acordo com a taxa de crescimento e a espessura, o conteúdo de carbono  $sp^2$  e  $sp^3$ , a dureza, a adesão do filme e a rugosidade. Para tal, foram realizadas diversas deposições, de acordo com o desenho de experiências de Taguchi com variação dos parâmetros de deposição: fluxo, razão total de gases (hidrogénio e metano) e pressão total dentro da câmara do reator. Essa caracterização foi feita recorrendo a técnicas, como a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia  $\mu$  - Raman e ensaios de dureza sobre o revestimento.

Posteriormente, foram efetuados, com base nos estudos realizados, revestimentos de diamante CVD em mais brocas de metal duro, com diferentes diâmetros, que a empresa DURIT considerou mais relevantes para a produção.

## Introdução

Espera-se que as brocas revestidas com diamante CVD possuam durabilidade elevada e resultem num bom acabamento das superfícies maquinadas, que possam trabalhar com maiores velocidades de corte e penetração, levando a uma diminuição substancial do tempo de maquinação e assegurando todas as particularidades da peça maquinada, com a subsequente redução dos custos de fabrico das peças de metal duro.

### 1.2. A empresa DURIT

Esta tese de mestrado resulta de um estágio curricular no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais na empresa DURIT – Metalurgia Portuguesa do Tungsténio, Lda., situada na zona industrial de Albergaria-a-Velha, que se foca na produção de peças em metal duro <sup>[2]</sup>.

A empresa DURIT está inserida num grupo industrial presente em vários países, tais como a Alemanha, Espanha, França e Brasil. A maior parte das peças (cerca de 90%) produzidas pela DURIT são exportadas para países com Alemanha, Brasil, Israel e Reino Unido, tendo uma área de aplicação nos mais diversificados setores, tais como a indústria automóvel, petroquímica, exploração petrolífera, farmacêutica, siderúrgica ou metalomecânica <sup>[2]</sup>.

Metal duro é o nome dado a um compósito de partículas de carboneto de tungsténio (WC) ligado com cobalto, níquel ou outras ligas metálicas, produzido por metalurgia do pó. Este material é obtido por prensagem e posterior sinterização de uma mistura de pós de WC e dos outros ligantes <sup>[3]</sup>.

Atualmente a DURIT é composta por três pavilhões fabris, em que cada um acomoda uma etapa diferente do fabrico de produtos. No pavilhão I está situada a secção de produção das peças de metal duro e aço, com operações como retificação, torneamento, fresagem eletroerosão e controlo final. O pavilhão II, onde se encontra a secção de Metalurgia, é o mais relevante para este trabalho. Neste pavilhão o metal duro é produzido envolvendo a mistura/moagem por via húmida das matérias-primas de metal duro, passando pela granulação e secagem dos pós misturados, conformação via prensagem uniaxial ou isostática, maquinação das peças em verde ou pré-sinterizadas, sinterização e controlo físico das peças sinterizadas <sup>[2]</sup>. No pavilhão III estão situadas as secções de acabamento por retificação do metal duro sinterizado.

### 1.3. Tecnologia do metal duro

O composto denominado por metal duro, consiste num composto de partículas carboneto de tungstênio (WC) ligado com cobalto (Co) e/ou níquel (Ni) ou outras ligas. Foi desenvolvido na Alemanha em 1923 por Karl Schröter <sup>[4]</sup>, resultado da necessidade de, naquela época, se obterem materiais com alta resistência ao desgaste, alta dureza e boa tenacidade.

A produção de metal duro inicia-se com a mistura/moagem dos pós de carboneto de tungstênio e cobalto, ou outro ligante, normalmente, por via húmida num meio líquido orgânico, para evitar a oxidação dos pós. O líquido é retirado no final deste processo através da secagem por meio de um processo atomização (“*spray-drying*”) <sup>[5]</sup>.

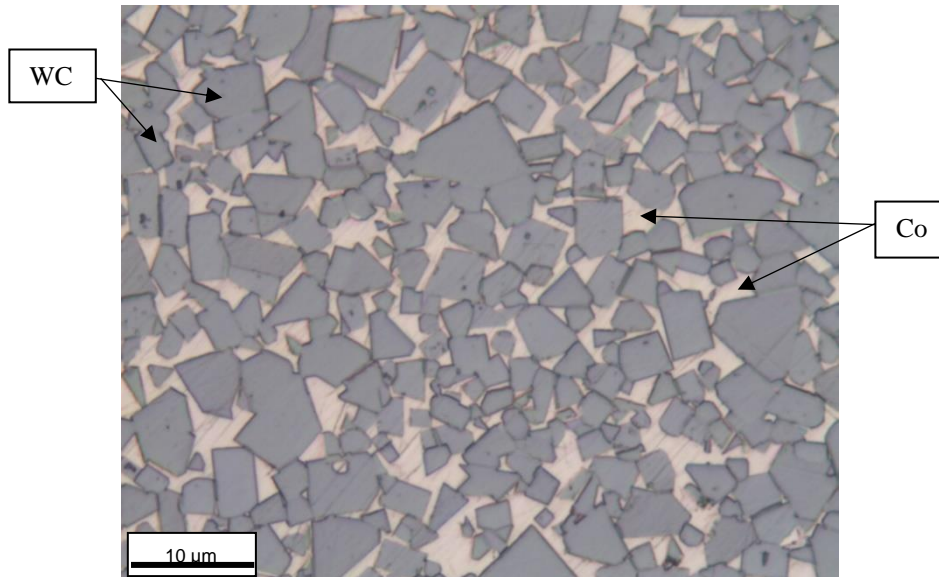
Dependendo da geometria final das peças, as misturas de pós são conformadas, normalmente, em formas aproximadas da final, por prensagem unidirecional (para as misturas de pós com parafina) ou isostática (misturas de pós sem parafina). As peças prensadas com parafina são desparafinadas em vazio, a temperaturas da ordem dos 650 – 750 °C. No caso da prensagem isostática, as formas prensadas não são desparafinadas.

De seguida, as peças são maquinadas para se obterem as formas finais. Segue-se a sinterização que, dependendo do conteúdo em Co do metal duro, pode ser em vácuo, ou sinterização assistida com uma pressão (até 30 bar) de Árgon (sinter-HIP). Durante a sinterização, as peças de metal duro sofrem uma retração linear de 20 %. Após a sinterização a qualidade e microestrutura das peças são controladas no controlo físico.

Na Figura 1 é apresentada uma micrografia da microestrutura de um grau de metal duro, com os constituintes identificados.



## Introdução



**Figura 1:** Microestrutura típica de um grau de metal duro com tamanho de grão de WC de 6  $\mu\text{m}$  e 15 % de Co, cedida pela Durit.

Através da combinação de várias percentagens de cada um dos seus elementos constituintes, é possível obter graus de metal duro com diferentes propriedades finais. Estas propriedades podem ainda ser alteradas modificando características microestruturais como o tamanho médio de grão e a sua distribuição granulométrica [5]. Normalmente o tamanho de grão do WC pode variar entre 0,7 e 8  $\mu\text{m}$ , e a percentagem de Co entre 3,5 a 30 %, em peso [6].

Na Tabela I são identificados alguns graus de metal duro produzidos na DURIT, cujas principais diferenças estão relacionadas com a composição e percentagem da fase ligante (Co ou Ni) e tamanho de grão do WC.

**Tabela I:** Exemplos de graus de metal duro produzidos na DURIT e as suas especificações [2].

Grau	WC (%)	Co (%)	Tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Dureza (HV 30)	Tenacidade à fratura ( $\text{MN}/\text{mm}^{1/2}$ )
<b>GD08</b>	92,00	8,00	0,8 - micro grão	14,75	1625	10
<b>GD13</b>	90,00	10,00	0,8 - micro grão	14,45	1550	12
<b>GD05</b>	94,50	5,50	1,2 - grão fino	14,95	1700	10
<b>GD10</b>	94,00	6,00	2,5 - grão médio	14,95	1600	10
<b>GD60</b>	73,00	27,00	2,5 - grão médio	12,95	770	25

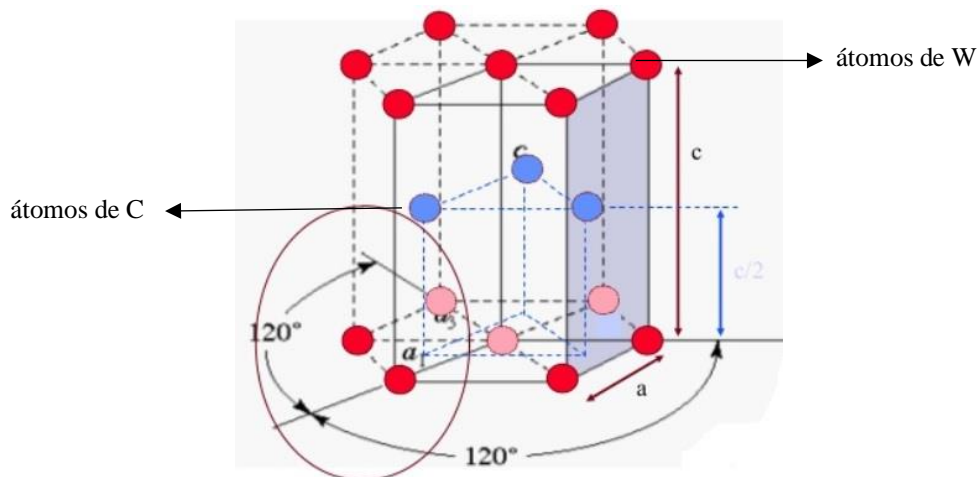
### 1.3.1. Propriedades

As propriedades mecânicas do metal duro à base de WC-Co dependem da microestrutura do material após a sinterização que, por sua vez, é influenciada pelas características dos pós iniciais de WC e Co.

O WC confere uma elevada resistência ao desgaste, sendo o principal componente do metal duro. A célula unitária do WC possui uma estrutura cristalina hexagonal, representada na Figura 2, com identificação dos átomos. Esta estrutura é estável até 2750 °C, em atmosferas inertes [7].

As propriedades desta célula unitária são isotrópicas e a sua dureza (Vickers) depende da orientação dos cristais, podendo variar de 1326 HV, no sentido dos planos prismáticos, até 2345 HV, no sentido dos planos hexagonais [7,9].

O cobalto tem duas funções principais: densificar o metal duro, atuando como fase líquida no processo de sinterização, para temperaturas acima de 1320 °C, e conferir tenacidade ao compósito. O cobalto possui uma temperatura de fusão de 1495 °C e uma densidade de 8,90 g/cm<sup>3</sup>. Este metal é frequentemente usado como fase ligante para a produção de metal duro devido à excelente molhabilidade e à solubilidade limitada do WC no cobalto, espalhando-se entre as partículas de WC e facilitando a densificação dos componentes [9].



**Figura 2:** Estrutura cristalina do WC [10].

Como referido anteriormente, o elemento Ni também pode ser usado como ligante metálico em substituição total ou parcial do Co quando a resistência à corrosão é um requisito da peça final e utilização a pH<7. Para esta finalidade, também é usado o

## Introdução

carboneto de crómio ( $\text{Cr}_2\text{C}_3$ ). Outros elementos como o carboneto de vanádio (VC), o carboneto de titânio (TiC), o carboneto de tântalo (TaC) e o carboneto de nióbio (NbC) são também constituintes do metal duro que são utilizados, por exemplo, para controlar o tamanho de grão durante a sinterização ou melhorar a dureza a quente dos produtos sinterizados <sup>[11]</sup>.

Na Tabela II são apresentadas as características do metal duro em função da quantidade de ligante e do tamanho médio de grão.

**Tabela II:** Características do metal duro em função do seu tamanho de grão do WC e quantidade de ligante <sup>[11]</sup>.

Grau de WC	Ligante	Tamanho médio de grão de WC	Características
<b>Nano, ultra-fino e microgrão</b>	3 – 10 %	< 1 $\mu\text{m}$	- Maior dureza e resistência à compressão; - Alta resistência ao desgaste
<b>Fino e médio</b>	6 – 30 %	1 - 3 $\mu\text{m}$	- Ligeira diminuição da dureza e resistência mecânica, e um aumento da tenacidade
<b>Médio grosso, grosso e extra grosso</b>	6 – 15 %	> 3 $\mu\text{m}$	- Utilizado principalmente quando é necessária uma elevada resistência ao impacto

Como já foi anteriormente referido, o composto WC-Co apresenta uma elevada dureza e resistência ao desgaste, aliados a uma elevada tenacidade à fratura, estando estas propriedades diretamente relacionadas com o tamanho médio de grão do WC e com a percentagem de ligante <sup>[6]</sup>.

A dureza do composto aumenta com a diminuição do tamanho médio de grão do WC. Uma quantidade reduzida de Co favorece o aumento da dureza mas tendo sempre o cuidado de garantir a quantidade mínima de Co para que a sinterização com fase líquida seja assegurada <sup>[11]</sup>.

A tenacidade à fratura,  $K_{IC}$ , aumenta com o incremento do teor de cobalto e do tamanho médio de grão de WC. Esta propriedade também é afetada pelo teor de carbono, uma vez que o aumento da quantidade deste elemento favorece a formação de carbono livre, o que pode influenciar os revestimentos, e uma diminuição favorece a formação da fase  $\eta$  ( $\eta$ ), ambas desfavoráveis, de ponto de vista mecânico <sup>[11]</sup>.

## Introdução

A variação de algumas propriedades mecânicas do metal duro em função do tamanho médio de grão de WC e do teor de cobalto encontra-se apresentada na Tabela III.

**Tabela III:** Propriedades mecânicas de diferentes graus de metal duro <sup>[16]</sup>.

Composição (%) em massa		Propriedades mecânicas			
WC	Co	Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Dureza (HV)	Módulo de Young (GPa)
97,0	3,0	0,4 – 1,5	15,25	1900	673
90,0	10,0	1,2- 2,8	14,50	1625	580
80,0	20,0	4,3	13,55	1050	490

### **1.3.2. Produção de componentes**

O metal duro passa por várias etapas durante a sua produção, desde a mistura e moagem dos pós até ao controlo final. Na Figura 3 é apresentado o fluxograma relativo ao ciclo produtivo da empresa DURIT.

## Introdução

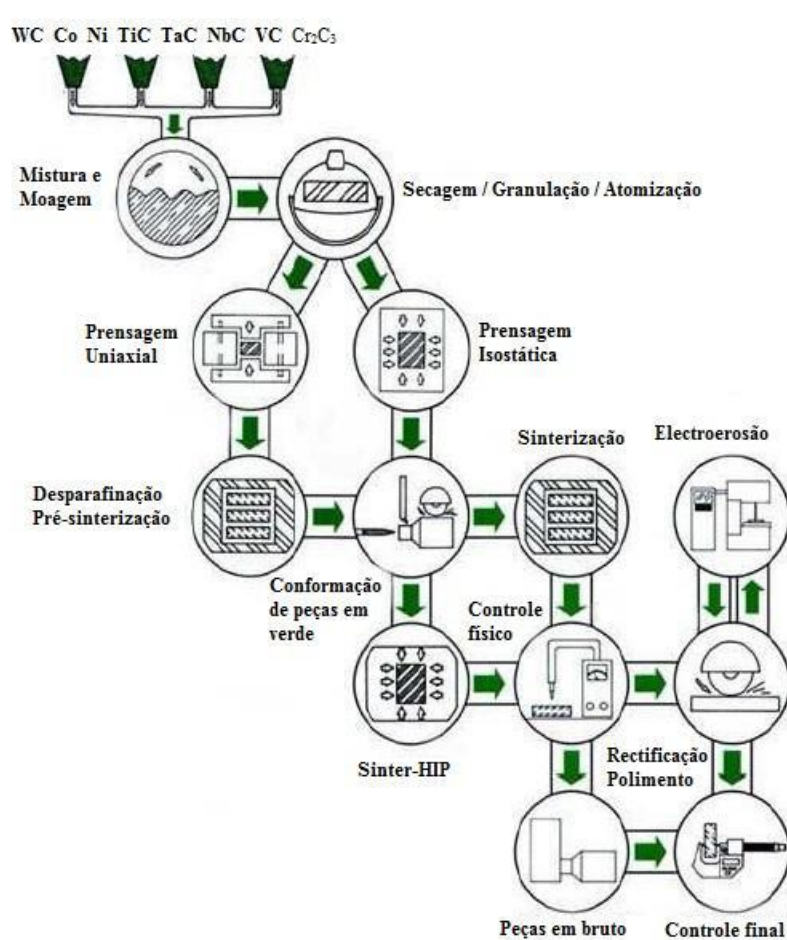


Figura 3: Fluxograma do processo produtivo DURIT [2].

O processamento do metal duro inicia-se com a preparação dos pós. Nesta etapa inicial são definidas as quantidades de cada componente. Aos pós de WC e Co são adicionados compostos importantes para o seu processamento, como solventes orgânicos e parafina, e também carbonetos para controlar a microestrutura, que vão atuar como inibidores de crescimento de grão.

No processo de mistura e moagem a húmido, em moinhos de atrito ou rotativos, deve obter-se uma distribuição homogênea dos componentes, principalmente do Co, que deve envolver as partículas de WC, o que é determinante para uma boa densificação. É nesta fase do processo que se pode adicionar até 2% de parafina, que ajudará na granulação e compactação dos pós durante o processo de prensagem unidirecional em verde [11].

Os pós misturados e moídos são secos e granulados (caso tenham parafina), sendo a etapa de secagem, normalmente por atomização (*spray-drying*), fundamental para assegurar a fluidez dos pós e, desta forma, melhorar o preenchimento das cavidades de

## Introdução

prensagem. A secagem pode ser realizada por dois processos: em vácuo (pós sem parafina), através do aquecimento em vácuo do pó e extração de vapores gerados, ou pelo processo de atomização, sendo este o mais adequado para um bom controlo da distribuição do pó granulado [11].

Durante a prensagem os grânulos dos pós são deformados e a densidade em verde do prensado é cerca de 50 a 60% da densidade teórica. As pressões utilizadas na prensagem variam entre os 100 e 400 MPa, dependendo da composição e do tamanho médio de grão [6].

A prensagem uniaxial é mais adequada para conformar peças com uma relação altura/diâmetro reduzida e que podem ter geometrias mais ou menos complexas e próximas da forma final. Neste tipo de prensagem, é necessário que o pó tenha boa fluidez para que possa preencher facilmente as cavidades das matrizes de prensagem, sendo, para isso, utilizadas misturas com parafina e pós granulados. De seguida, as peças passam por um processo térmico de desparafinação e pré-sinterização em vácuo, a cerca de 500 e 800 °C, respetivamente, para remover a parafina e aumentar a resistência mecânica em verde [11].

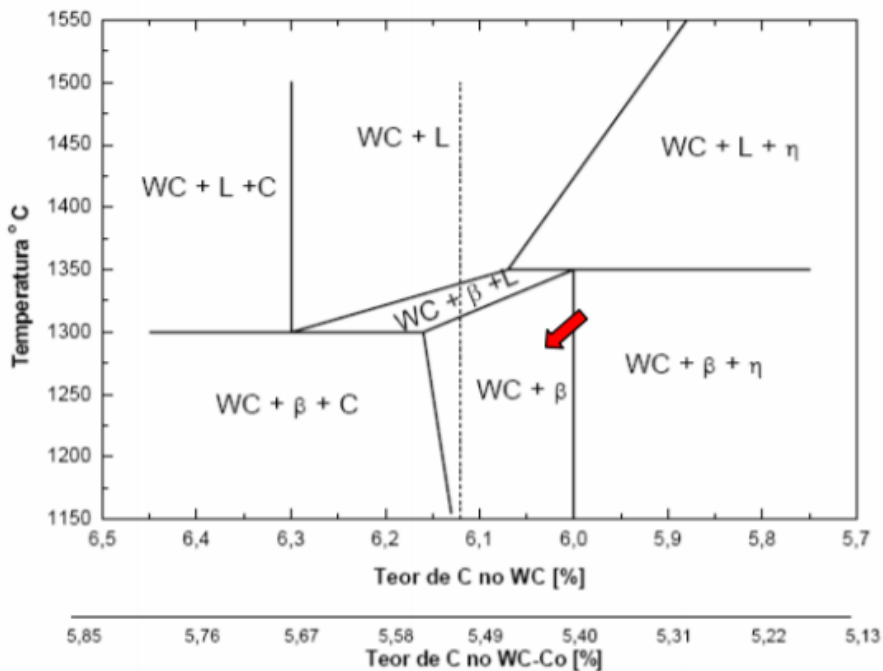
No processo de prensagem isostática, o pó é colocado em moldes de borracha, inseridos no interior de um vaso de pressão em meio líquido e é aplicada uma pressão isostática igual em todas as direções. Outra mais valia deste processo é a maior resistência em verde, evitando-se assim, o uso da parafina e a necessidade da fase de pré-sinterização [11]. Posteriormente, são realizadas operações de maquinação para obter as formas finais, dado que as formas prensadas são simples.

Na etapa de sinterização, as peças são densificadas até uma densidade perto da densidade teórica, sofrendo uma retração linear de cerca de 20% e adquirindo dimensões próximas das dimensões finais.

Durante o aquecimento das peças até à temperatura eutética (1320 °C) [8], ocorre densificação no estado sólido. Nesta fase, formam-se colos entre as partículas de Co, iniciando-se o processo de densificação [8]. Atingida a temperatura eutética, inicia-se a sinterização em presença de fase líquida, que dura até ao patamar de temperaturas de sinterização entre 1350 e 1460 °C [12], dependendo do teor de cobalto.

Na secção vertical do diagrama de fases presente na Figura 4 encontra-se representada, em função do teor em carbono, com uma seta encarnada, a zona ideal para obtenção da microestrutura final desejada de WC-Co.

## Introdução



**Figura 4:** Secção vertical através do diagrama de fases ternário W-C-Co <sup>[15]</sup>.

A sinterização na presença de Co líquido inicia-se com o rearranjo das partículas de WC. Durante esta etapa, e devido à excelente molhabilidade do Co, a fase líquida infiltra-se nos espaços intergranulares. Por efeito das forças capilares, as partículas com menores dimensões deslocam-se para os poros ainda existentes, ou movem-se em relação aos grãos adjacentes, eliminando, assim, a porosidade intergranular <sup>[11]</sup>.

Após este rearranjo prevalece a solução-precipitação, onde as partículas menores de WC começam a dissolver-se no Co líquido e, devido ao gradiente de concentração resultante, ocorre difusão de material das partículas menores para as maiores <sup>[9,13]</sup>.

Na etapa final da sinterização forma-se uma estrutura sólida e contínua na microestrutura do metal duro. Nesta fase, já não se verifica rearranjo das partículas e a densidade máxima irá depender do número e dimensão dos poros e gases que se encontram na estrutura <sup>[11]</sup>. A força motriz do processo de sinterização é a redução da área superficial específica, a qual diminui a energia superficial total <sup>[8]</sup>.

No final, obtém-se uma microestrutura homogênea e densa como aquela que foi apresentada na Figura 1, por exemplo <sup>[11,14]</sup>.

Na fase final de todo o processamento metalúrgico, as peças passam por um rigoroso controlo, onde as suas principais características finais, mecânicas e metalográficas, são comparadas com os valores padrão pretendidos. Posteriormente, as peças são

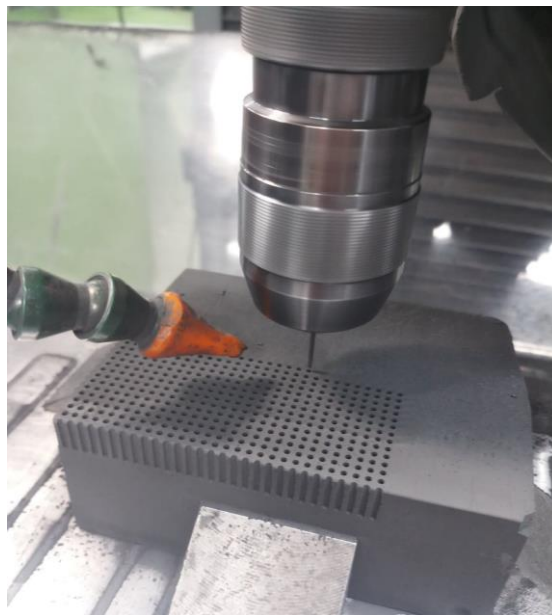
## Introdução

sujeitas a vários processos de acabamento como a retificação, o polimento, a eletroerosão e controlo final, ficando depois prontas para embalagem final.

### 1.4. Revestimentos de brocas por deposição eletrolítica e diamante CVD

A maquinação para dar a forma final ao metal duro em verde na metalurgia utiliza ferramentas que podem ter várias formas e dimensões, nomeadamente brocas, pastilhas e fresas. As brocas de metal duro que são usadas tradicionalmente na Durit são integrais ou são revestidas electroliticamente com diamante policristalino. Com a mudança do revestimento das brocas para diamante CVD pretende-se aumentar a capacidade de corte da ferramenta, bem como diminuir o atrito exercido pelo pó removido, minimizando possíveis fontes de aquecimento e ignição do metal duro <sup>[11]</sup>.

Na Figura 5 pode-se observar uma broca a efetuar furos num bloco de metal duro.

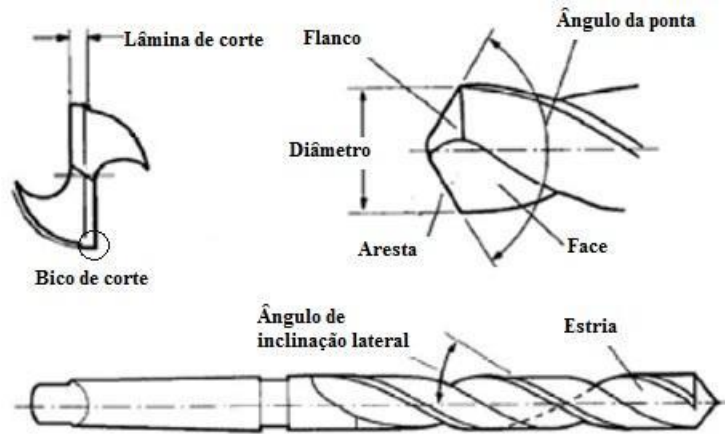


**Figura 5:** Exemplo de uma broca a maquinar um bloco de metal duro.

As principais características de uma broca são o ângulo da ponta, o número de lâminas de corte e as dimensões geométricas (diâmetro e comprimento) <sup>[11]</sup>. Na Figura 6 faz-se a representação esquemática de uma broca, com a identificação das suas partes ativas.



## Introdução



**Figura 6:** Principais zonas de corte de uma broca <sup>[14]</sup>.

### 1.4.1. Revestimento por deposição eletrolítica

O processo eletrolítico para revestir ferramentas de aço ou metal consiste em colocar partículas de diamante, com 15 a 150  $\mu\text{m}$  de tamanho médio de grão, num banho com sais de níquel. Este elemento vai-se depositar na ferramenta, criando uma ligação física entre as partículas de diamante depositadas e a ferramenta <sup>[11]</sup>. Este é um processo demorado, que necessita de um controlo apertado para que os revestimentos sejam homogêneos.

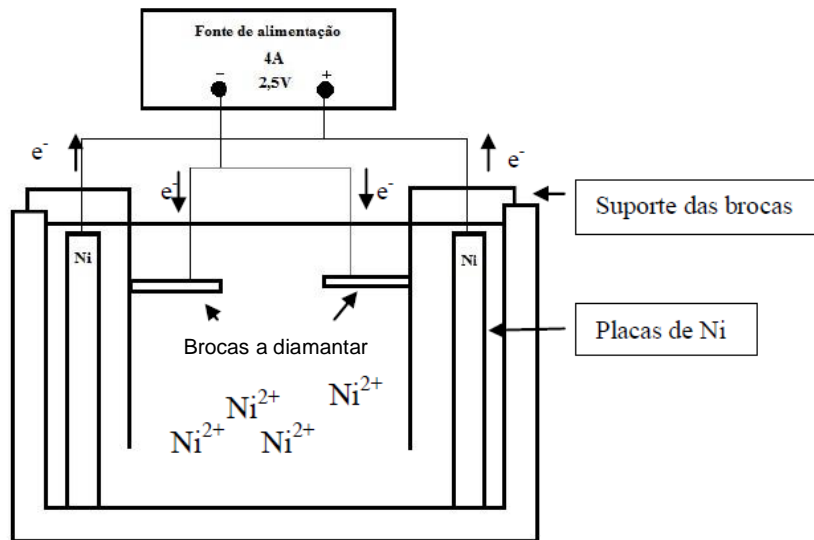
A Figura 7 apresenta um exemplo de uma broca revestida na Durit. Nesta figura pode observar-se que os grãos de diamante revestem de um modo não contínuo a broca.



**Figura 7:** Fotografia de uma ferramenta convencional com revestimento eletrolítico, presente na Durit.

Na Figura 8 encontra-se esquematizado o processo de revestimento eletrolítico.

## Introdução



**Figura 8:** Processo de revestimento eletrolítico das brocas diamantadas <sup>[11]</sup>.

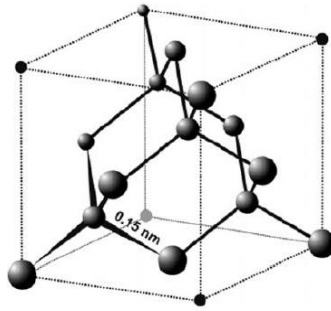
Neste tipo de revestimento de diamante encontram-se alguns problemas como a dificuldade em criar uma camada contínua de diamante e a grande rugosidade superficial, o que cria uma remoção deficiente de metal duro, o que se traduz em velocidades de corte e acabamento relativamente baixas. Por este motivo, o incremento dado às ferramentas com este tipo de revestimento é muito baixo uma vez que a remoção de material ocorre também por processos abrasivos das partículas do revestimento <sup>[11]</sup>.

Na Durit, os valores de incremento típicos das fresadoras industriais com ferramentas revestidas com o processo eletrolítico são de 1,20 a 1,30 mm para perfuração e de 0,2 a 0,3 mm para desbaste com as ferramentas convencionais. Os valores típicos de velocidade de penetração variam entre 60 e 100 mm/min, e os valores de velocidade de corte típicos para as ferramentas com este revestimento estão entre 46,5 m/min (4000 rpm,  $d=3,7$  mm) e 83,7 m/min (7200 rpm,  $d=3,7$  mm) <sup>[11]</sup>.

### **1.4.2. Revestimento de diamante CVD**

O diamante tem propriedades únicas, o que faz com que se torne no material ideal para diversas aplicações industriais. O diamante possui uma estrutura tetragonal, em que os átomos de carbono possuem ligações covalentes  $sp^3$ , o que resulta em ligações extremamente fortes entre os átomos. O diamante, entre os materiais conhecidos, é aquele que possui maiores valores de dureza, condutividade térmica cerca de 1050 W/m.K, e módulo de Young 1000 GPa <sup>[14]</sup>. Na Figura 9 está representada a estrutura do diamante.

## Introdução



**Figura 9:** Estrutura tetragonal do diamante <sup>[19]</sup>.

O diamante é quimicamente inerte e não reage com ácidos. Contudo, a temperaturas elevadas, o diamante pode reagir com alguns metais, como o tungstênio, tântalo, zircônio, ou titânio para formar carbonetos <sup>[15]</sup>.

O diamante sintético pode ser obtido por dois processos. O primeiro, inicialmente desenvolvido nos anos 50, utiliza a técnica HPHT (High pressure High temperature) para a produção de diamante monocristalino de pequena dimensão, recorrendo a pressões e temperaturas muito elevadas (tipicamente 10 GPa e 2000 °C). No segundo processo são obtidos revestimentos de diamante policristalino com espessuras de alguns microns em várias camadas através da técnica CVD (Chemical Vapor Deposition), ou seja, através de deposição química em fase vapor. Com o desenvolvimento desta última técnica, tornou-se possível depositar diamante na forma de revestimentos, sob vários tipos de substratos e formas geométricas, possibilitando o controlo das características microestruturais como o tamanho de grão <sup>[16]</sup>.

A alta resistência ao desgaste do diamante, faz com que as ferramentas revestidas com diamante CVD se tornem na melhor solução para a maquinação de peças metálicas não-ferrosas. Este tipo de revestimento permite produzir peças com alta precisão dimensional e excelente acabamento superficial, devido à pequena espessura do revestimento, o que assegura raio de curvatura reduzido da aresta de corte <sup>[11]</sup>.

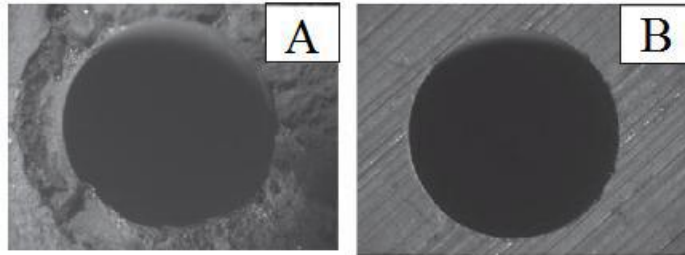
Devido à elevada dureza e o carácter abrasivo do WC em verde ou no estado pré-sinterizado, os processos de maquinação deste tipo de materiais constituem um enorme desafio, sendo apenas conseguida com ferramentas de metal duro revestidas eletroicamente com diamante PCD ou com revestimentos de diamante CVD.

O revestimento com diamante CVD das ferramentas de metal duro é considerada a melhor solução para melhorar a resistência ao desgaste abrasivo e poder de corte e, conseqüente, o tempo de vida útil da ferramenta com um melhor acabamento superficial das peças maquinadas <sup>[1]</sup>. Além disso, como estes revestimentos de diamante são

## Introdução

normalmente finos (cerca de 3 – 8  $\mu\text{m}$ ), preservam o fio da aresta de corte da ferramenta, contribuindo desta forma para redução das forças de corte.

Na Figura 10 pode-se observar a influência do revestimento das ferramentas no acabamento superficial do furo em metal duro. O furo A foi feito com uma broca de WC sem revestimento de diamante CVD e o furo B com uma ferramenta revestida com diamante CVD, num bloco de metal duro com 5,5% de Co.



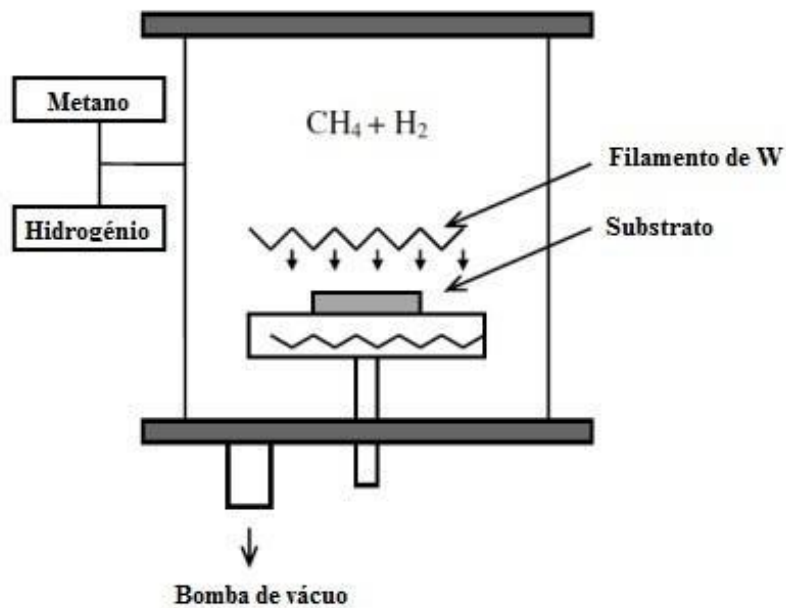
**Figura 10:** Micrografia SEM da superfície de um furo em metal duro de uma broca de WC sem revestimento (A) e com revestimento de diamante CVD (B) <sup>[1]</sup>.

### 1.4.2.1. Processo HFCVD

O uso industrial de diamante CVD começou com a primeira síntese realizada pela “General Electric”, em 1955 e, desde essa altura o interesse no diamante aumentou com a possibilidade de se obterem revestimentos de diamante através de diversas técnicas de deposição química em fase vapor <sup>[14]</sup>.

Para a produção de diamante através da técnica de CVD é necessária uma fase gasosa que contenha carbono na sua composição. Entre as variadas técnicas de deposição química em fase de vapor, as mais utilizadas são em reatores micro-ondas (MWCVD – MicroWave assisted Chemical Vapor Deposition), de chama (FCVD - Furnace Chemical Vapor Deposition) e de filamento quente (HFCVD – Hot Filament Chemical Vapor Deposition), sendo diferenciadas pelo método de ativação da reação dos gases. Este trabalho utilizou a técnica HFCVD, que é ilustrada na Figura 11.

## Introdução



**Figura 11:** Representação esquemática do processo HFCVD [21].

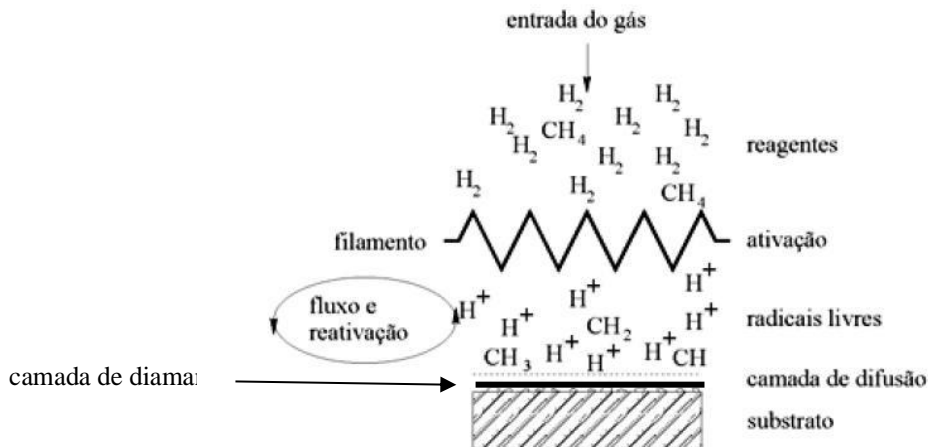
Na técnica HFCVD, a dissociação dos gases utilizados, frequentemente hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ), ocorre próximo de filamentos incandescentes de tungstênio (W) (a  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ ) que aquecem a mistura de gases a temperaturas suficientemente altas, o que permite a decomposição do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico.

Os filamentos de W tornam-se incandescentes com a passagem de corrente elétrica dc. Com a adição de misturas de gases contendo carbono vai ocorrer o processo de carburização dos filamentos de W (transformação do tungstênio metálico em WC ou  $\text{W}_2\text{C}_2$ ), o que reduz a possibilidade de contaminação do substrato com W metálico provenientes dos filamentos e leva a que o carbono presente na atmosfera, durante a deposição, seja consumido apenas para formar o filme de diamante sobre o substrato [11].

Devido aos choques e interações entre as moléculas dos gases, formam-se igualmente radicais de carbono  $\cdot\text{CH}_3$  e  $\cdot\text{CH}_2$ . Estes radicais reagem com o substrato a revestir, promovendo, assim, o crescimento do filme de diamante por mecanismos de adsorção e dessorção à superfície [17].

Outra função do hidrogênio atômico é promover a formação do filme por hibridação  $\text{sp}^3$ , evitando a deposição de carbono livre. Os radicais de hidrogênio, durante a deposição, reagem a uma velocidade de cerca de 500 vezes mais rápida com a estrutura de hibridação  $\text{sp}^2$  do que com a estrutura de hibridação  $\text{sp}^3$ , removendo a grafite durante a deposição e promovendo o crescimento contínuo do filme de diamante [18]. O método de deposição do diamante CVD encontra-se esquematizado na Figura 12.

## Introdução



**Figura 12:** Representação do método de ativação e deposição de diamante da técnica HFCVD [20].

Quanto maior for a quantidade de espécies ativas na superfície do substrato, maior será a taxa de crescimento do filme de diamante. O fluxo e a razão de gases são aspetos muito importantes na formação dos revestimentos de diamante [20,22]. Outro fator a ter em conta é a temperatura do substrato que é aquecido pelos filamentos de tungsténio, através de radiação e convecção do gás quente, pois temperaturas de substrato mais elevadas levam à deposição de filmes de diamante com uma maior adesão e qualidade cristalina [24,25].

O facto de esta técnica ser adequada para substratos com geometria 3D complexa, permite que as ferramentas mantenham o raio de curvatura e um fio contínuo das suas arestas de corte. Outra característica importante desta técnica é permitir o revestimento simultâneo de várias ferramentas em cada deposição [1].

### 1.4.2.1.1. Nucleação

A nucleação é a etapa mais importante em todo o processo de crescimento do diamante CVD. A otimização da nucleação é essencial para se conseguir filmes de diamante uniformes com propriedades finais otimizadas, tais como a adesão, a rugosidade, a dureza, propriedades fundamentais em aplicações de maquinação industrial. A homogeneidade do filme de diamante depende da densidade de pontos de nucleação que levam à coalescência dos grãos de diamante, o que permite a deposição de um filme homogéneo e denso [15].

## Introdução

Para os revestimentos MCD (Diamante Microcristalino), a formação de um filme uniforme de diamante ocorre a partir de um crescimento tipicamente colunar dos seus grãos<sup>[21]</sup>. Assim, para um crescimento rápido do filme é necessário obter-se elevadas taxas de nucleação do diamante no início do processo de deposição.

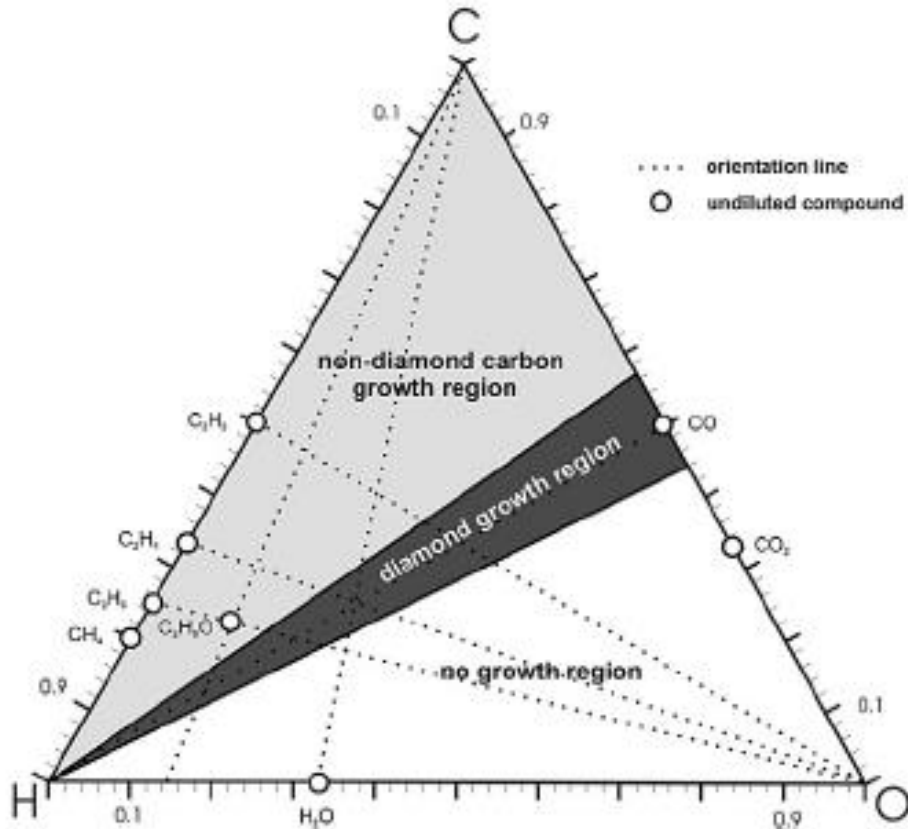
Já nos revestimentos NCD (Diamante Nanocristalino), o crescimento do diamante ocorre por nucleação secundária (constante re-nucleação)<sup>[20,26]</sup>, o que leva a que os seus cristais não cresçam com o aumento da espessura do filme. Assim, para se conseguirem obter revestimentos muito homogêneos e finos a densidade de nucleação deverá ser muito superior à dos MCD.

A taxa de nucleação do diamante pode ser melhorada através da aplicação de pré-tratamentos superficiais nos materiais onde se pretende crescer o revestimento. Esses pré-tratamentos têm como principal objetivo a alteração química e/ou mecânica da superfície dos substratos, de modo a criar as condições e as chamadas “sementes” para o crescimento do diamante. Enquanto que a modificação química é normalmente conseguida com uma prévia saturação da superfície com carbono amorfo, já a mecânica é quase sempre conseguida com a aplicação manual/mecânica de suspensões abrasivas com partículas de diamante num processo conhecido por *riscagem*. Em algumas situações o processo de *riscagem* manual/mecânico é substituído por um processo ultrassónico onde o substrato é exposto a ultrassons numa suspensão de diamante<sup>[11]</sup>. Após a realização do processo de *riscagem*, a suspensão cria pontos de nucleação para o crescimento de diamante. Consequentemente, podemos observar aumentos muito significativos da densidade de nucleação (p. ex.  $10^4$  núcleos/cm<sup>2</sup> para  $10^7$ - $10^8$  núcleos/cm<sup>2</sup>)<sup>[15]</sup>.

### 1.4.2.2. Crescimento

Para o crescimento de diamante CVD num equipamento HFCVD, são normalmente utilizados gases contendo carbono e hidrogénio. Também é possível utilizar alguns gases contendo oxigénio. Na Figura 13 está representado um diagrama de fases ternário, onde é possível verificar que a síntese de diamante só é possível numa pequena área de composição da fase gasosa C-H-O.

## Introdução



**Figura 13:** Diagrama de fases C-H-O para o crescimento de diamante <sup>[15]</sup>.

O desenvolvimento dos filmes de diamante ocorre em duas etapas: o crescimento das partículas que provêm da nucleação e o crescimento dos filmes propriamente ditos <sup>[21]</sup>.

Nos filmes NCD ocorre nucleação secundária, que depende apenas de parâmetros de crescimento e não da densidade de nucleação inicial. Neste tipo de filmes, o tamanho da cristalite não aumenta com a espessura do filme, portanto não há crescimento orientado, como no caso dos filmes MCD <sup>[23]</sup>.

No crescimento de filmes NCD também são usados gases inertes, como por exemplo o argônio. Este gás é frequentemente combinado com o metano e hidrogênio, para melhorar a estabilidade do plasma <sup>[18]</sup>. O aumento da razão dos gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  auxilia a nucleação secundária do diamante, o que conduz ao aparecimento de diamante nanocristalino <sup>[23]</sup>.

O argônio pode inibir o crescimento do diamante após a nucleação, possibilitando a formação de novas zonas de crescimento e aumentando a taxa de re-nucleação do diamante, evitando desta forma o crescimento colunar.

Deve-se ter em consideração que a partir de uma determinada razão  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  pode ocorrer a formação de grafite, o que impede a nucleação e posterior crescimento do diamante <sup>[24]</sup>.



### **1.4.2.3. Revestimento de diamante micro (MCD) e nanocristalino (NCD)**

Os revestimentos de diamante CVD, podem ter cristais com tamanhos de grão nanométrico ou micrométrico. O crescimento dos grãos pode ser afetado por algumas variáveis, durante a deposição, como a pressão do sistema, razão de fluxos  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  e a temperatura do substrato e do filamento [11].

Nos filmes MCD (diamante microcristalino), os cristais de diamante possuem tamanhos micrométricos pelo que a rugosidade superficial é maior e leva a um maior atrito do revestimento MCD comparativamente ao revestimento NCD (diamante nanocristalino), resultando numa menor precisão de corte da ferramenta revestida e maior desgaste do revestimento, o que se traduz num tempo de vida útil mais curto [25]. Estes revestimentos são normalmente obtidos com baixas concentrações de  $\text{CH}_4$  no fluxo de gases (tipicamente entre 1 e 2 %), com temperaturas dos filamentos de tungsténio entre os 2100 °C e 2300 °C [3].

Já os filmes NCD (diamante nanocristalino) apresentam rugosidades superficiais muito mais baixas devido ao menor tamanho das suas cristalites, com tamanhos médios de grão normalmente inferiores a 100 nm. Esta propriedade permite uma elevada redução do coeficiente de atrito no contacto com os outros materiais, melhorando, desta forma, as suas propriedades tribológicas. Não obstante, a dureza do filme NCD é menor do que a dureza do filme MCD devido ao tamanho de grão e à presença de carbono amorfo [30,31].

Foram realizados testes com ferramentas de metal duro revestidas com diamante nanocristalino em maquinação de metal duro com 5,5% Co pré-sinterizado [1]. Utilizando brocas revestidas com diamante CVD, foi possível atingir velocidades de penetração até 940 mm/min, sem danificar as arestas e o bico de corte. Obtiveram-se furos íntegros e com bom acabamento, com velocidades de corte de 16,3 m/min (1400 rpm,  $d=3,7$  mm) [1]. As ferramentas com este tipo de revestimento atingem forças axiais de 20 e 50 N, para velocidades de penetração de 500 e 940 mm/min, respetivamente, o que é bastante inferior quando comparadas às ferramentas sem revestimento com diamante CVD, que atingem rapidamente forças axiais de 20 N, a uma baixa velocidade de penetração (20 mm/min) [1].

A força axial a que as ferramentas comerciais não revestidas estão sujeitas com o aumento da profundidade de furo é muito mais elevada quando comparada com as ferramentas revestidas com NCD [11].

## Introdução

As ferramentas não revestidas com diamante CVD atingem facilmente os 10 N após a produção de furos de 2 mm de profundidade, com aumento contínuo das forças de corte. As ferramentas revestidas com diamante CVD mantêm uma baixa força axial em toda a profundidade do furo. A força axial varia com o aumento da velocidade de penetração, sendo esta variação quase proporcional.<sup>[1]</sup>

A durabilidade de uma ferramenta revestida com diamante CVD é muito superior à durabilidade de uma ferramenta sem revestimento, na maquinação de metal duro pré-sinterizado como demonstrado por Kanda et al <sup>[28]</sup>. Num ensaio de furação, onde se produziram furos com 2 mm de profundidade, a 1000 rpm e um avanço de 0,01 mm/rev <sup>[28]</sup>, concluiu-se que uma broca sem revestimento CVD apresenta uma vida útil de 100 furos, enquanto que uma broca revestida com diamante CVD tem uma vida útil de 14000 furos.

Neste mesmo ensaio foi testada a furação (com 3 mm de profundidade) de placas poliméricas reforçadas com fibra de vidro, a 40000 rpm e avanço de 0,0125 mm/rev, levando à conclusão que a broca sem revestimento CVD tinha uma vida útil de 3000 furos e a broca revestida com diamante CVD possuía uma vida útil dez vezes maior, passando para 30000 furos <sup>[28]</sup>.

Em relação ao desgaste da aresta de corte, as brocas de metal duro revestidas com diamante microcristalino apresentam um desgaste de aresta de 30  $\mu\text{m}$ , após 90 furos. Nas brocas sem revestimento CVD, este desgaste é notório após 30 furos. Estes resultados foram obtidos na furação de placas poliméricas reforçadas com fibra de carbono <sup>[29]</sup>.

Na Tabela IV pode-se verificar as diferenças significativas da duração da vida útil das brocas revestidas com diamante eletrolítico e com diamante CVD microcristalino <sup>[1]</sup>.

**Tabela IV:** Comparação da vida útil entre as brocas revestidas com diamante eletrolítico e com diamante CVD <sup>[1]</sup>.

Condição de corte e desgaste	Revestimento com diamante eletrolítico	Revestimento com diamante MCD
100 rpm e avanço de 0,01 mm/rot	100 furos	14000 furos
40000 rpm e avanço de 0,0125 mm/rot	3000 furos	30000 furos
Desgaste de aresta de corte (30 $\mu\text{m}$ )	30 furos	90 furos

Como se pode concluir da Tabela IV, os revestimentos de brocas de metal duro com diamante CVD são uma grande vantagem face aos revestimentos com diamante eletrolítico. Existe uma grande diferença no tempo de vida útil das brocas revestidas com

## Introdução

diamante eletrolítico e com diamante CVD. Com brocas revestidas com diamante MCD, o número de furos aumenta de 100 furos para 14000 furos, respetivamente, para os mesmos parâmetros de maquinação, quando comparado com diamante eletrolítico.

Outra mais valia do revestimento das brocas de metal duro com diamante CVD são o ajuste dos parâmetros de maquinação, podendo estes serem alterados de forma a que as peças sejam maquinadas mais rapidamente, quando comparadas com as brocas revestidas eletroliticamente, o que se traduz num grande ganho na eficiência e, por conseguinte, a redução dos custos de produção.

### **1.4.3. Substratos de metal duro**

Para a obtenção de ferramentas de metal duro revestidas com diamante CVD de elevada qualidade, deve-se garantir que o material de base possua elevada dureza, boa adesão ao revestimento, elevada tensão de rutura e módulo de elasticidade, e baixo coeficiente de expansão térmica <sup>[30]</sup>.

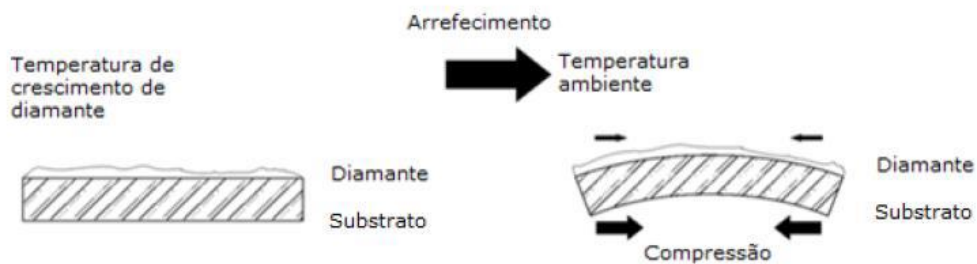
O metal duro possui esse conjunto de atributos, sendo, por isso, um dos materiais mais utilizados para produzir ferramentas revestidas com diamante CVD <sup>[31]</sup>. Contudo, nos substratos de metal duro, a adesão do diamante ao substrato é dificultada pelo cobalto. Este elemento favorece a formação de carbono na forma de grafite, catalisando as ligações  $sp^2$  em detrimento das ligações  $sp^3$ , características do diamante. Desta forma a adesão do revestimento à ferramenta torna-se mais fraca <sup>[11]</sup>, e diminui com o aumento da quantidade de Co do metal duro <sup>[32]</sup>. Além disso, a nucleação do diamante é retardada devido à difusividade e solubilidade do carbono no cobalto. Assim sendo, antes da realização de qualquer processo de revestimento de ferramentas de metal duro com diamante CVD, é crucial proceder à remoção do cobalto superficial ou utilizar barreiras de difusão <sup>[32]</sup>.

A rugosidade superficial do substrato também contribui para a adesão do filme de diamante. Um aumento da rugosidade superficial do substrato traduz-se num aumento da força de adesão ao filme, devido à fixação mecânica do diamante nas rugosidades <sup>[33]</sup>. Para facilitar esta adesão, usualmente são realizados alguns tratamentos superficiais antes de se iniciar a deposição. O ataque com solução de Murakami (10 g de  $K_3(Fe(CN)_6)$  + 10 g de KOH para 100 ml de  $H_2O$ ) à microestrutura do WC-Co, com dissolução do WC, faz com que a rugosidade superficial aumente e seja revelada a rede do Co, que, em seguida, pode ser removido por ataque com água-régia. Na remoção pela água-régia é fundamental controlar a profundidade e uniformidade do ataque, uma vez que a remoção excessiva de Co leva à perda da ductilidade na superfície do substrato, fragilizando o material <sup>[3,37]</sup>.

## Introdução

Dado que o coeficiente de expansão térmica de alguns carbonetos, como TiC e TaC, é superior ao coeficiente de expansão térmica do diamante, a presença destes carbonetos também dificulta a adesão do filme ao substrato [35]. As tensões térmicas produzidas na interface também afetam a qualidade do filme de diamante, diminuindo a resistência à fadiga, a adesão e tensão de rutura do filme.

No caso de se verificar uma grande diferença nos coeficientes de expansão térmica [11], é crucial que durante o arrefecimento do substrato, depois do processo CVD, sejam utilizadas baixas taxas de arrefecimento para que se possam diminuir as tensões térmicas formadas. A formação de tensões térmicas compressivas na interface do diamante com o substrato durante o arrefecimento, devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica entre os dois materiais ( $\alpha_{\text{CVD}} = 2,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $\text{WC-Co}_s = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), encontra-se esquematizada na Figura 14 [36].



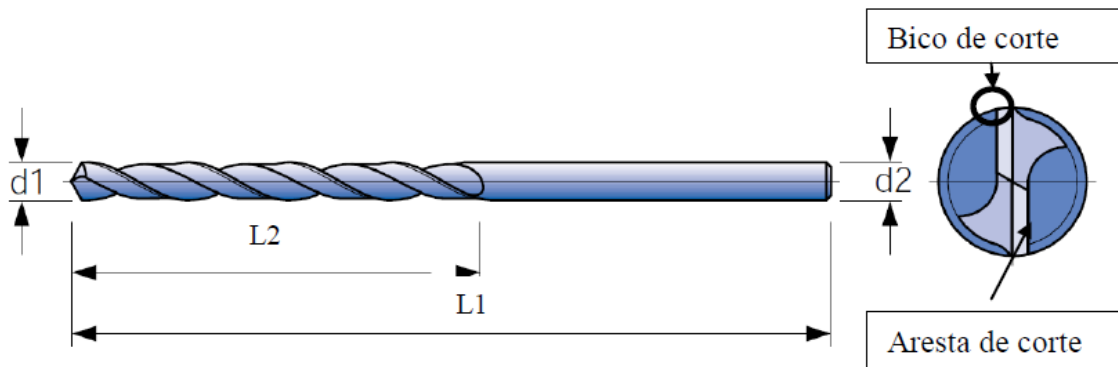
**Figura 14:** Representação esquemática da formação de tensões térmicas na interface diamante / WC-Co [20].

Através da análise da Figura 14 pode-se observar o efeito do desenvolvimento de tensões de origem térmica, durante o arrefecimento, resultante da diferença dos coeficientes de expansão térmica do metal duro e do diamante, e que podem dar origem à deformação e delaminação do revestimento.

## **2. Materiais e Métodos**

## 2.1. Brocas de WC-Co

Neste trabalho, as brocas que foram revestidas com diamante CVD foram fornecidas pela empresa DURIT e são da marca HAM <sup>[37]</sup>. Na Figura 15 encontra-se um desenho esquemático destas brocas.



**Figura 15:** Esquema ilustrativo das brocas usadas no trabalho <sup>[38]</sup>

As brocas usadas foram HAM 310, do tipo N, de forma cilíndrica e de corte para o lado direito, têm duas lâminas, com ângulo de ponta de 120° e ângulo de inclinação lateral de 30°. As dimensões das brocas usadas para os testes são  $d1=d2=1,3$  mm ( $L1=38$  mm e  $L2=16$  mm) <sup>[37]</sup>.

A sua composição é de WC-Co, com 8 a 10% de Co, com tamanho médio de grão de 1  $\mu\text{m}$  <sup>[37]</sup>.

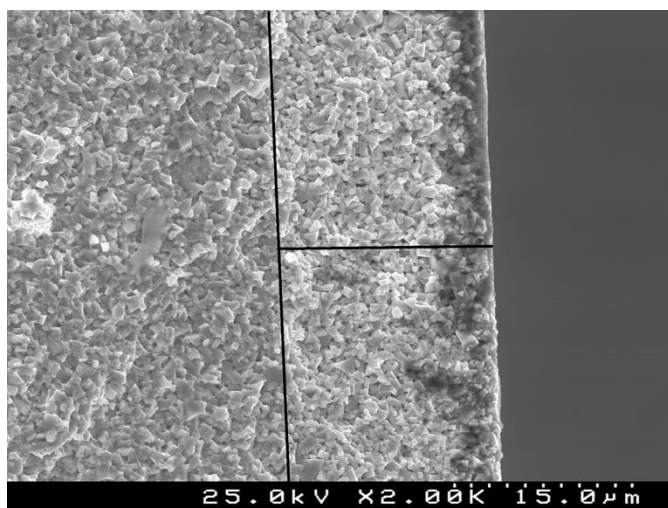
## 2.2. Tratamentos de superfície das brocas

As brocas foram sujeitas a tratamentos de superfície antes da deposição de diamante CVD, para retirar o Co superficial. Estas foram atacadas com reagente de Murakami (10g KOH + 10g  $\text{C}_6\text{FeK}_3\text{N}$  + 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) e por ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  +  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , numa proporção 7:1), com o objetivo de aumentar a micro-rugosidade e remover o Co superficial, respetivamente, atingindo o ataque uma profundidade de 3 a 5  $\mu\text{m}$ .

A seguir, as brocas foram riscadas com uma suspensão de diamante (15  $\mu\text{m}$ ), durante 60 minutos, em ultrassons. Nesta fase as partículas de diamante riscam a superfície das brocas criando pontos de nucleação. No final da riscagem, as brocas foram limpas com etanol e ficaram prontas para serem revestidas. No Anexo X.II encontra-se

detalhado o procedimento experimental necessário para o pré-tratamento das brocas de metal duro.

Na Figura 16 observa-se a microestrutura de uma broca de metal duro depois de ter sido efetuado o tratamento de superfície acima descrito. Na Tabela V encontram-se detalhadas as etapas do tratamento de superfície, assim como o objetivo de cada etapa.



**Figura 16:** Micrografia SEM em “cross-section” de uma broca depois do pré-tratamento. No esquerdo da linha preta temos metal duro sem ataque e do lado direito o metal duro depois de atacado.

Através da Figura 16 pode-se observar a microestrutura de uma broca de metal duro após o pré-tratamento, onde se pode verificar a profundidade do ataque, delimitado pela linha preta vertical.

**Tabela V:** Etapas do pré-tratamento das brocas antes da deposição de diamante CVD.

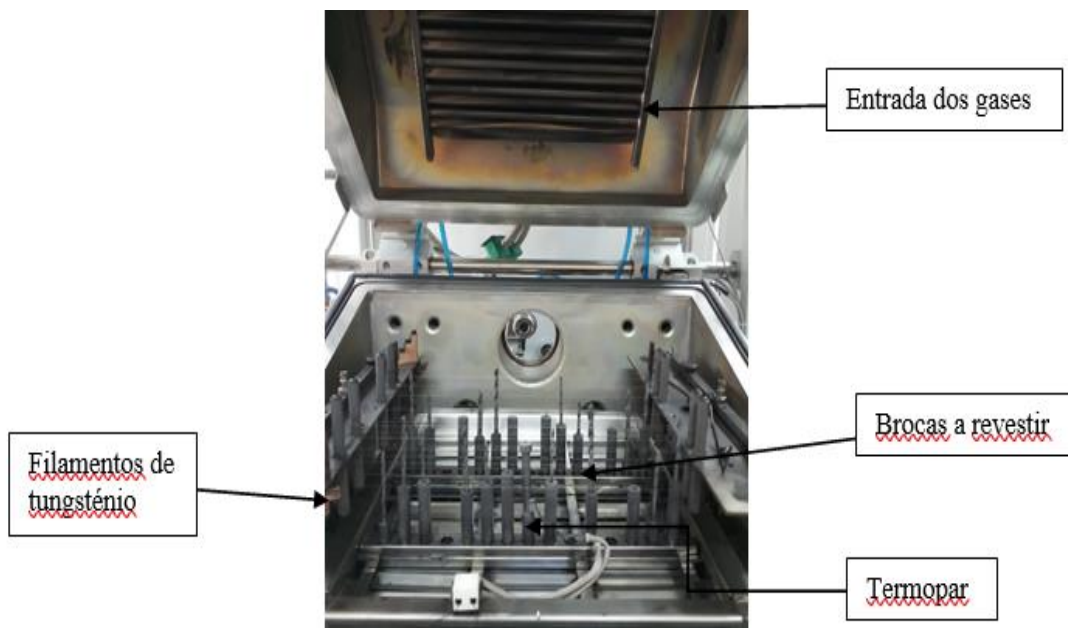
Tratamento	Duração	Função
Ataque da superfície das brocas a revestir com Murakami em ultrassons	30 min	Aumentar a rugosidade dos grãos de WC
Ataque das brocas a revestir em ácido sulfúrico e peróxido de hidrogénio	3 s	Remover o Co superficial
Riscagem das brocas em suspensão de diamante (15 μm) em ultrassons	60 min	Favorecer a nucleação do diamante durante a deposição

### 2.3. Método de Taguchi aplicado aos parâmetros de deposição de diamante CVD num reator HFCVD

O desenho estatístico de experiências (DOE) desenvolvido por Taguchi <sup>[38]</sup> é uma ferramenta poderosa para relacionar o efeito simultâneo de várias variáveis de entrada com os resultados, realizando um número mínimo de testes.

Este método tem sido bastante usado no estudo dos parâmetros de deposição de diamante CVD <sup>[19]</sup>.

Condições como a pressão dentro da câmara, o fluxo e razão de gases foram alteradas para se obterem as condições consideradas ideais para revestir brocas MCD. Em cada ensaio foram usadas duas brocas, posicionadas da mesma forma, em dois porta amostras, com uma separação de cerca de 10 cm entre estes, como se mostra na Figura 17.



**Figura 17:** Interior da câmara de reação com as brocas posicionadas, antes de se iniciar a deposição.

Com base nas condições de deposição de diamante CVD de experiências anteriores, elaborou-se a tabela VI de Taguchi (tabela L9) para a obtenção dos parâmetros ideais que permitiram uma melhor taxa de crescimento do filme de diamante microcristalino, para um tempo de deposição de 7 horas.

Na Tabela VI encontram-se os valores estipulados de pressão, fluxo e razão de gases para usar em cada uma das deposições.



## Materiais e Métodos

**Tabela VI:** Tabela de Taguchi, com os parâmetros de entrada, para um tempo de deposição de 7 horas.

Dep.	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)
1	1000	0.5	25	5	995
2	1000	1	50	10	990
3	1000	1.5	65	15	985
4	1500	0.5	65	7.5	1492.5
5	1500	1	25	15	1477
6	1500	1.5	50	22.5	1477.5
7	2000	0.5	50	10	1990
8	2000	1	65	20	1980
9	2000	1.5	25	30	1970

A partir dos parâmetros que levaram à obtenção dos melhores resultados, foi construída uma segunda tabela L9 de Taguchi, (Tabela VII), que inclui os melhores parâmetros de entrada para as deposições. Foram realizadas novas deposições previstas na tabela, mas com um tempo de deposição de 4 horas. O objetivo era perceber quais as condições que levavam a uma taxa de crescimento superior, para realizar as deposições em menos tempo.

**Tabela VII:** Tabela de Taguchi, com os parâmetros de entrada, para um tempo de deposição de 4 horas.

Dep.	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	CH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)
1	900	0.4	10	3.6	896.4
2	900	0.7	20	6.3	893.7
3	900	1	30	9	891
4	1200	0.4	30	4.8	1195.2
5	1200	0.7	10	8.4	1191.6
6	1200	1	20	12	1188
7	1500	0.4	20	6	1494
8	1500	0.7	30	10.5	1489.5
9	1500	1	10	15	1485

Tendo em conta os parâmetros que levaram à formação do melhor filme, com a melhor taxa de crescimento e qualidade do diamante, foram fixados esses parâmetros para começar a efetuar o revestimento de brocas para serem usadas na maquinação em condições semelhantes às reais e que são usadas na produção da fábrica.

## 2.4. Deposição de filmes de diamante CVD

Os filmes de diamante CVD foram produzidos num reator *HFCVD 3030* da empresa Custom Technologies, Lda., instalado na empresa DURIT. As instruções de funcionamento do reator encontram-se nos Anexos X.I.

Na Figura 18 e 19, mostram-se várias fotografias do reator HFCVD, onde são identificados os principais constituintes.

As brocas a revestir são colocadas numa posição vertical com os filamentos de tungsténio dispostos horizontalmente de ambos os lados das brocas, sendo a temperatura dos filamentos medida através de um pirómetro ótico. Nos ensaios foram usados 24 filamentos, com diâmetro de 125  $\mu\text{m}$ . Junto das brocas foi colocado um termopar para medição da temperatura do substrato, como se pode observar na Figura 18 a). A entrada dos gases,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ , é feita pelo topo da câmara do reator.

O controlo dos parâmetros de deposição e a aquisição de dados é feita através de um programa de software, desenvolvido especificamente para o reator instalado, Figura 19 c). Através deste programa é possível controlar o fluxo de gases, a pressão e temperatura na câmara, a tensão e a corrente, durante a deposição. Outros parâmetros de segurança também podem ser controlados através deste programa, tal como o funcionamento do sistema de refrigeração e das válvulas, entre outros.



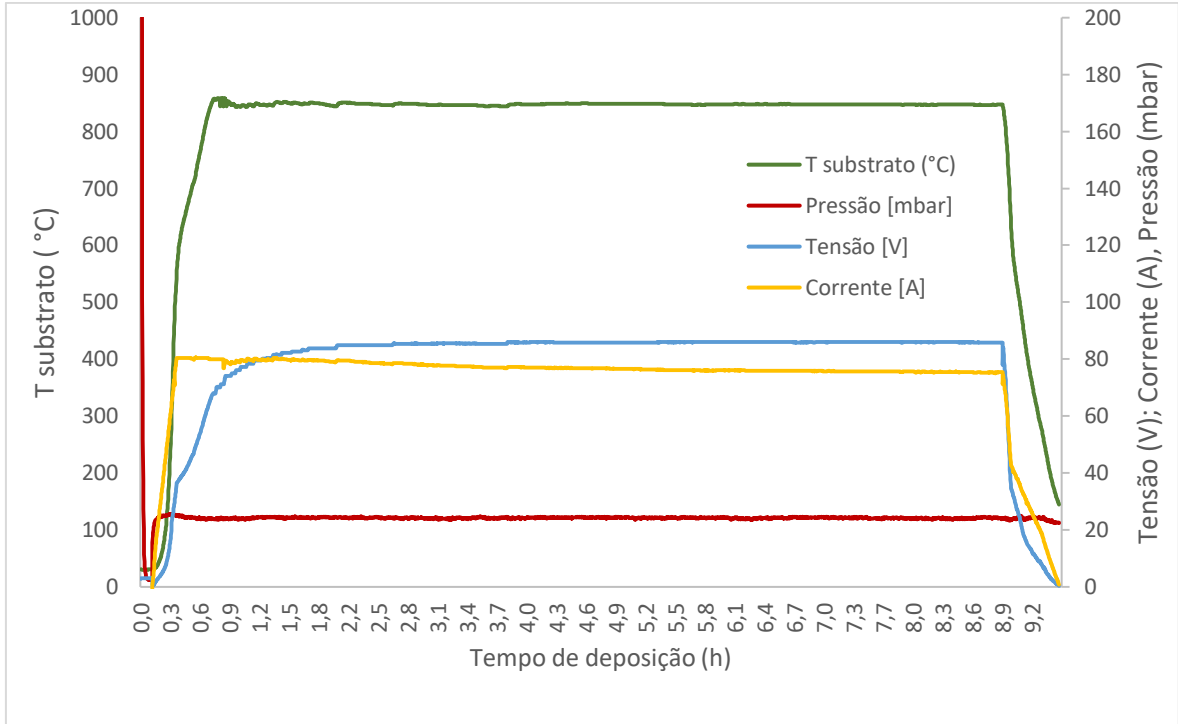
**Figura 18:** Reator HFCVD. a) Câmara de reação.



**Figura 19:** Reator HFCVD. b) Interior da câmara de reação, antes da deposição; c) Sistema de controlo/aquisição de dados.

Durante todas as deposições é muito importante estar atento ao sistema de controlo de dados, pois poderá ser necessário fazer alguns ajustes na tensão e corrente aplicada, de modo a que a temperatura do substrato permaneça no patamar desejado ( $\pm 850$  °C). O sistema grava todos automaticamente, o que permite traçar gráficos do comportamento das variáveis ao longo da deposição.

Na Figura 20 encontra-se um gráfico da temperatura do substrato (broca) em função tempo de deposição.



**Figura 20:** Gráfico da temperatura do substrato em função do tempo de deposição.

Através do gráfico acima apresentado observa-se o comportamento das variáveis, percebendo a evolução da temperatura, tensão, corrente e pressão aplicada durante uma deposição.

Na primeira hora de funcionamento do reator, dá-se o aquecimento no interior da câmara, observando-se uma subida acentuada da temperatura do substrato, da tensão e corrente aplicada aos filamentos e da pressão.

Após uma hora, os valores estabilizam e mantêm-se assim até ao final da deposição de diamante CVD. Depois de terminar a deposição de diamante o reator inicia o processo de arrefecimento, onde os valores vão diminuindo de forma acentuada. Esta etapa dura aproximadamente 30 minutos.

## 2.5. Caracterização das brocas após revestimento

Após as deposições, os filmes de diamante foram caracterizados para avaliação da sua qualidade cristalina, microestrutura e taxa de crescimento do diamante, em função das condições de deposição.

As brocas revestidas durante a etapa inicial de desenvolvimento do processo foram analisadas com recurso a microscopia eletrónica de varrimento (SEM, *Hitachi S4100*) e

espectroscopia  $\mu$ -Raman, (Jobin Yvon, *Horiba-HR800*), recorrendo a um laser com comprimento de onda de 532 nm, para avaliação estrutural dos filmes de diamante. Foram obtidos os espectros Raman para se identificarem as diferentes fases de carbono (diamante e não-diamante) presentes nos revestimentos, assim como quantificar eventuais estados de tensão dos mesmos.

Na preparação das brocas para análise por SEM foi necessário partir as brocas tendo sempre cuidado para não danificar as suas pontas. Depois de partidas, foram selecionados alguns fragmentos das brocas e colocados no porta-amostras para serem analisados.

O local da ferramenta analisado foi a zona da ponta, junto ao bico e aresta de corte, com vistas em “*cross-section*” e perfil por serem as zonas que estão sujeitas a maiores esforços durante a furação. Foram analisadas as microestruturas, a homogeneidade e as espessuras dos filmes de diamante.

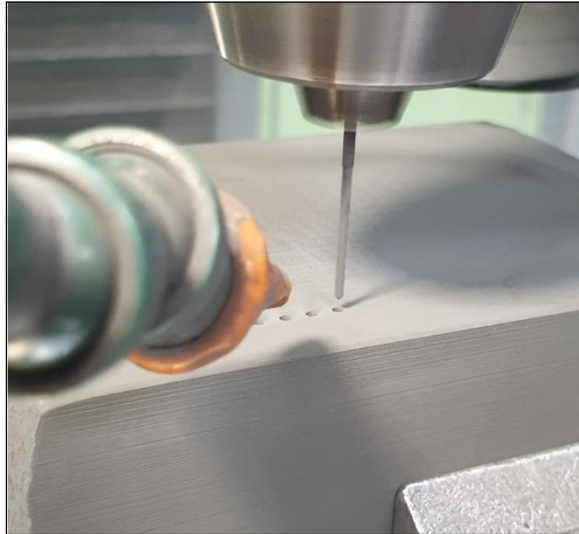
Após as brocas terem sido submetidas aos ensaios de furação, foram novamente observadas por SEM para determinar o desgaste do diamante e analisar possíveis zonas de delaminação do filme.

### 2.6. Ensaios de furação

Os ensaios de furação foram efetuados com as brocas revestidas na Durit, usando fresadoras industriais, marca *Grafimet*, que são usadas na produção de metal duro.

As brocas, com diâmetro de 1.3 mm, foram submetidas a ensaios de furação em blocos de metal duro prensado do grau GD16 que contém 87 % (em peso) de WC, com tamanho de grão de 0,8  $\mu$ m, e 13 % (em peso) de Co. Foram efetuados 3250 furos com  $\varnothing$ 1.3 mm e 10 mm de profundidade, com um incremento de 1mm, em modo “pica-pau”, sem esmilhar as arestas de entrada do furo.

Na Figura 21 é possível observar a broca e o bloco de metal duro, durante o ensaio de furação.



**Figura 21:** Ensaio de furação num bloco de metal duro pré-sinterizado.

Para os ensaios de furação foi calculada a velocidade de corte através da seguinte fórmula:

$$velocidade\ de\ corte = \frac{\pi \times D \times n}{1000}$$

sendo  $D$  o diâmetro da broca (mm) e  $n$  a velocidade de rotação (rpm).

A gama de parâmetros usados nos ensaios de furação é apresentada na Tabela VIII.

**Tabela VIII:** Parâmetros de furação usados nos ensaios de furação no bloco GD16.

Velocidade de corte (m/min)	Velocidade de rotação (rpm)	Incremento (mm)	Profundidade do furo (mm)
14	3430	1	10



### **3. Resultados e Discussão**





### 3.1. Resultados obtidos – Influência dos parâmetros de deposição na qualidade dos revestimentos - método de Taguchi

Nesta secção, são apresentados os valores de taxa de crescimento, as micrografias SEM e espectroscopia de  $\mu$ -Raman das brocas que foram revestidas.

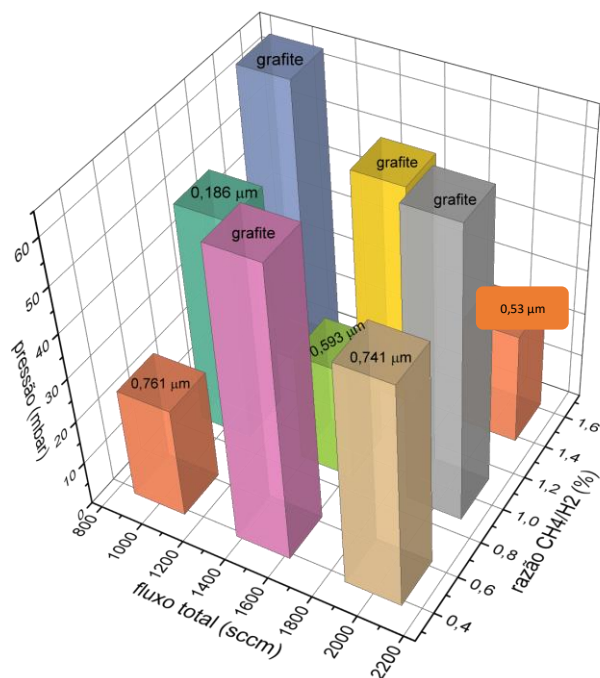
Como referido anteriormente, a primeira tabela de Taguchi foi construída com base nas características da câmara de deposição e de resultados apresentados na literatura [11,40]. Na Tabela IX encontram-se os resultados em termos da taxa de crescimento e da qualidade do revestimento das nove deposições efetuadas inicialmente, em função do tempo de deposição.

**Tabela IX:** L9 de Taguchi com os parâmetros de deposição e taxa de crescimento obtida, para deposições de 7 horas.

Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Taxa de crescimento ( $\mu$ m/h)
1	1000	0.5	25	0.76
2	1000	1	50	0.19
3	1000	1.5	65	Grafite
4	1500	0.5	65	Grafite
5	1500	1	25	0.59
6	1500	1.5	50	Grafite
7	2000	0.5	50	0.74
8	2000	1	65	Grafite
9	2000	1.5	25	0.53

Através da Figura 22 pode-se observar graficamente os resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento e a combinação dos parâmetros de deposição.

## Resultados e Discussão



**Figura 22:** Gráfico 3D dos resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento dos revestimentos, por hora, em função dos parâmetros de deposição.

Como se pode observar através da análise deste gráfico, várias brocas apresentaram um revestimento com grafite que foi concluído através do seu controlo visual. Os revestimentos com grafite ocorrem nas brocas que foram revestidas com pressões mais elevadas.

Em relação às brocas com revestimento de diamante, pode concluir-se que as que possuem uma taxa de crescimento superior foram revestidas com pressões menores, o que indica que a pressão tem um efeito preponderante na qualidade final do revestimento.

Na análise dos revestimentos de diamante das brocas, feito através de microscopia eletrónica de varrimento, é importante ter em atenção a microestrutura e a espessura do filme, para posteriormente se determinar a respetiva taxa de crescimento. Há ainda a necessidade de verificar a qualidade do filme e apurar se o mesmo é uniforme e fechado.

### 3.1.1. Controlo visual dos revestimentos

O primeiro controlo de qualidade dos revestimentos é feito através da análise visual das brocas após o revestimento. As brocas que apresentam um revestimento com uma cor bastante escura (cinza muito escuro ou preto) e se o revestimento delaminar ao tocar nas brocas, significa que os revestimentos contêm grafite. E, se a cor do revestimento não for uniforme, significa que o revestimento também não é uniforme na superfície da broca.

## Resultados e Discussão

Na Figura 23, apresenta-se uma fotografia onde é possível comparar o aspeto de duas brocas.



**Figura 23:** Aspeto das brocas após deposição de diamante CVD. a) revestimento com grafite; b) bom revestimento de diamante CVD.

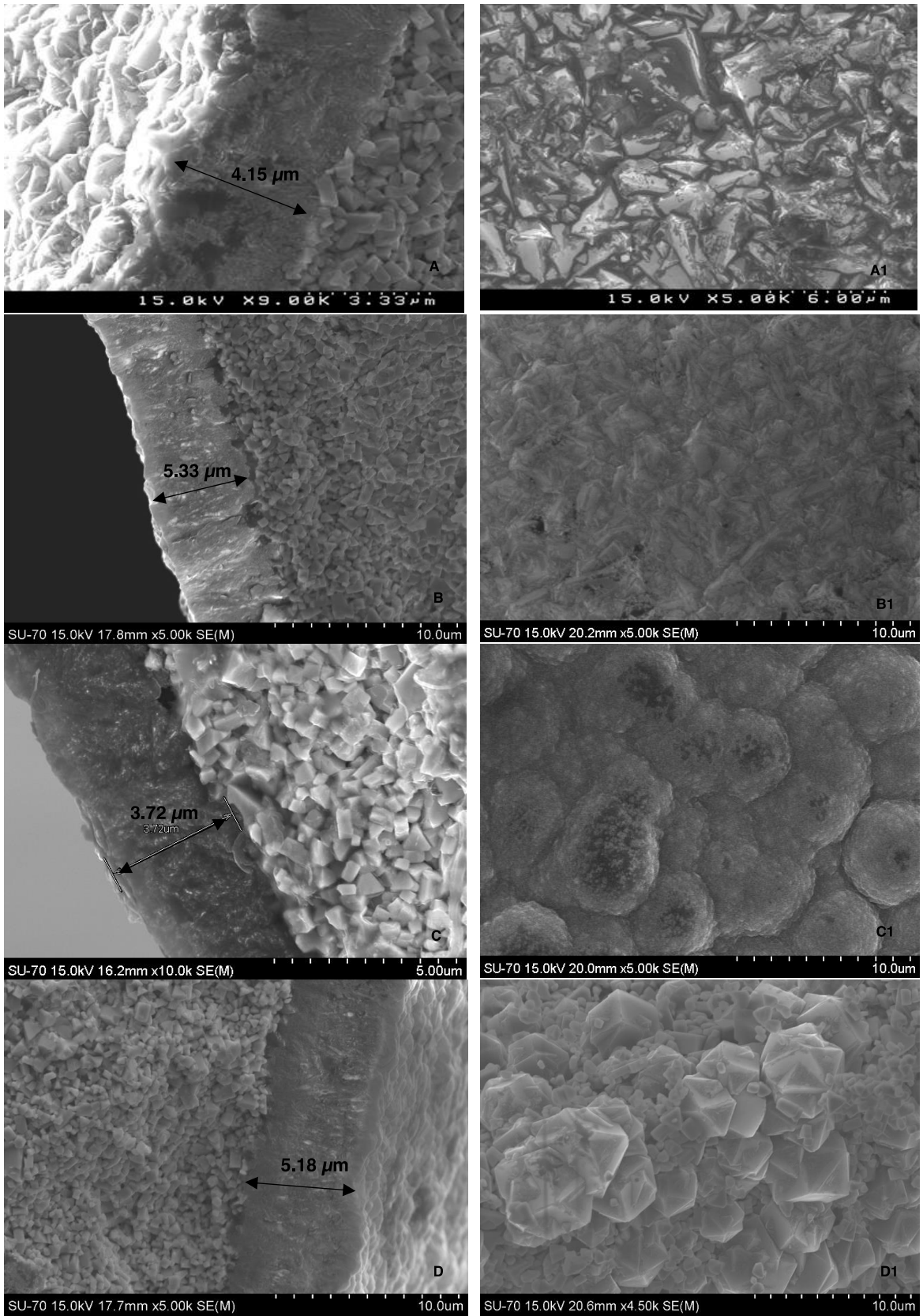
Através da análise da Figura 23 é possível verificar a diferença visual entre brocas revestidas. Na broca da Figura 23 a) observa-se que a cor do revestimento é preta, o que indica presença de grafite. Na broca da Figura b) apresenta-se o exemplo de uma broca que possui o revestimento com o aspeto pretendido, de cor uniforme cinzenta.

Assim, através desta primeira análise foram descartadas as brocas que não possuíam o aspeto característico de um bom revestimento com diamante CVD, sendo apenas apresentados os resultados das brocas que passaram no primeiro controlo visual.

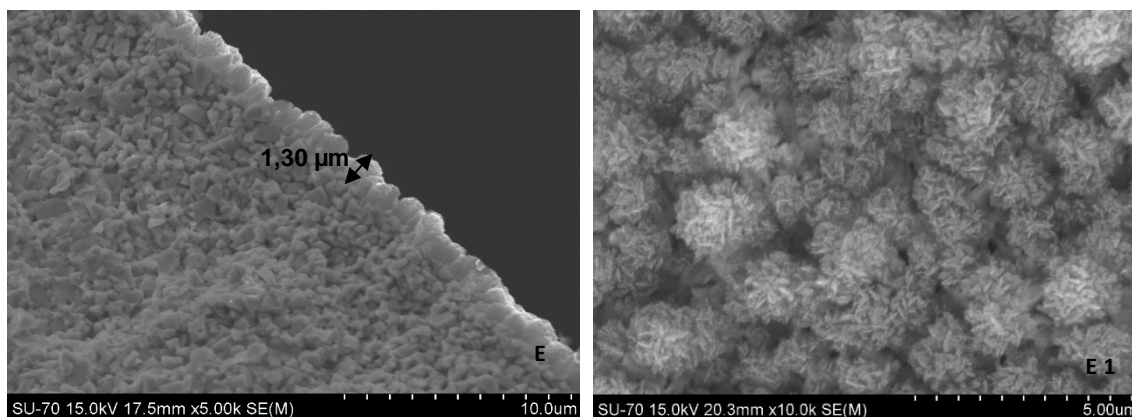
### ➤ Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Das 5 brocas revestidas que foram analisadas, para uma interpretação mais fácil, os resultados obtidos através de SEM foram agrupados segundo a pressão usada em cada deposição. Na Figura 24 apresentam-se as micrografias dos revestimentos obtidas através desta técnica de caracterização, com a espessura do filme indicada e a microestrutura do mesmo.

## Resultados e Discussão



## Resultados e Discussão



**Figura 24:** Micrografias SEM dos revestimentos. A e A1 - Deposição 5; B e B1 – Deposição 1; C e C1 – Deposição 9; D e D1 – Deposição 7; E e E1 – Deposição 2.

Através das micrografias acima presentes constata-se que o revestimento que possui uma espessura maior e a microestrutura desejada (MCD), com  $5.33 \mu\text{m}$ , é o da Figura 24 B, resultante da deposição 1. Na imagem D, relativa à deposição 7, também se obteve uma boa espessura, de  $5.18 \mu\text{m}$ , mas observando a microestrutura, é possível constatar que o revestimento é irregular.

Na Tabela X temos os parâmetros de deposição das brocas que passaram no primeiro controlo visual e a taxa de crescimento de cada uma.

**Tabela X:** Resultados das brocas analisadas.

Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão $\text{CH}_4/\text{H}_2$ (%)	Pressão (mbar)	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
5 (A)	1500	1	25	0.59
1 (B)	1000	0.5	25	0.76
9 (C)	2000	1.5	25	0.53
7 (D)	2000	0.5	50	0.74
2 (E)	1000	1	50	0.19

Nos resultados relativos às brocas que possuíam um revestimento de diamante de acordo com o pretendido, registaram-se os valores das variáveis de deposição, tais como a tensão aplicada (V), a corrente total (I), e a temperatura do substrato (T). Na Tabela XI apresentam-se as características do diamante dos revestimentos obtidos em função dos parâmetros de deposição e taxa de crescimento.

## Resultados e Discussão

**Tabela XI:** Valores de corrente, tensão e temperatura registados para as deposições efetuadas.

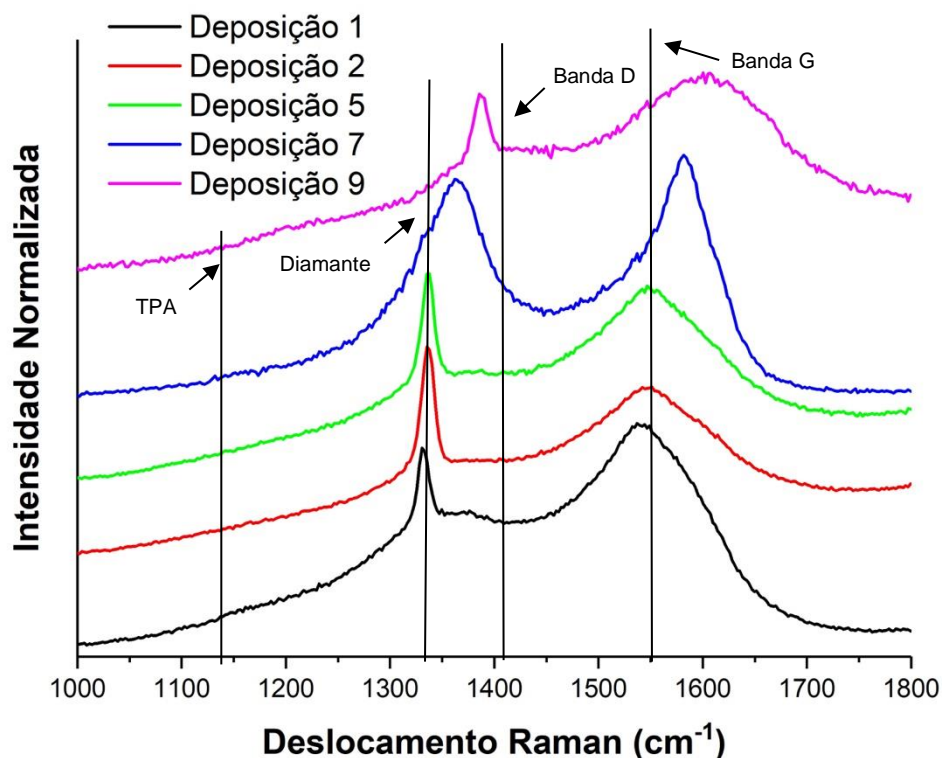
Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Corrente fil (A)	Tensão (V)	T <sub>sub</sub> t=7200s (°C)	Taxa de cresc. (µm/h)	Microestrutura
1	1000	0.5	25	2.39	101.7	834.1	0.76	MCD ✓
2	1000	1	50	2.34	90.7	838.3	0.19	NCD
5	1500	1	25	2.46	107	627.1	0.59	Grafite na microestrutura
7	2000	0.5	50	2.46	96.7	829.6	0.74	NCD + MCD
9	2000	1.5	25	2.42	104.7	845.1	0.80	Grafite na microestrutura

Nota: MCD – diamante microcristalino; NCD – diamante nanocristalino.

### ➤ Espectroscopia de $\mu$ - Raman

No gráfico da Figura 25 apresentam-se os espectros raman das brocas analisadas, com identificação das bandas do transpoliacetileno (TPA), D e G, bandas características da fase grafite.

## Resultados e Discussão



**Figura 25:** Espectros obtidos por  $\mu$ -Raman das Brocas 1, 2, 5, 7 e 9, revestidas com diamante CVD.

Nos espectros  $\mu$ -Raman referentes aos revestimentos das deposições 1, 2, 5, 7 e 9, apresentados na Figura 25, é possível identificar a banda associada ao diamante, cujo máximo ocorre a  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, observa-se que a posição desta banda não é igual em todas as amostras. Na Tabela XII encontram-se os valores de deslocamento de raman das deposições acima referidas.

**Tabela XII:** Valores da banda de diamante das diferentes deposições.

<i>Deposição</i>	<i>Pico de diamante</i>
1	$1335,45\text{ cm}^{-1}$
2	$1335,45\text{ cm}^{-1}$
5	$1337,85\text{ cm}^{-1}$
7	$1361,79\text{ cm}^{-1}$
9	$1390,44\text{ cm}^{-1}$

Este desvio do máximo da banda  $1332\text{ cm}^{-1}$  está normalmente associado à presença de tensões na microestrutura do revestimento, tensões à tração e à compressão. Para além da banda  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os espectros são dominados pela banda D e G, com



## Resultados e Discussão

máximos a  $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Significa isto que todos os revestimentos obtidos apresentam uma percentagem considerável de fases de carbono não-diamante ( $sp^2$ ), muito provavelmente nas fronteiras de grão e em regiões intergranulares. Para além destas bandas, temos ainda que considerar, no ajuste dos gráficos, a incorporação do trans-poliacetileno (TPA), com emissões a  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$ .

Já a deposição 7 apresenta um espectro típico do NCD com muito fraca intensidade da banda do diamante e domínio das bandas associadas a fases  $sp^2$ , bandas D e G.

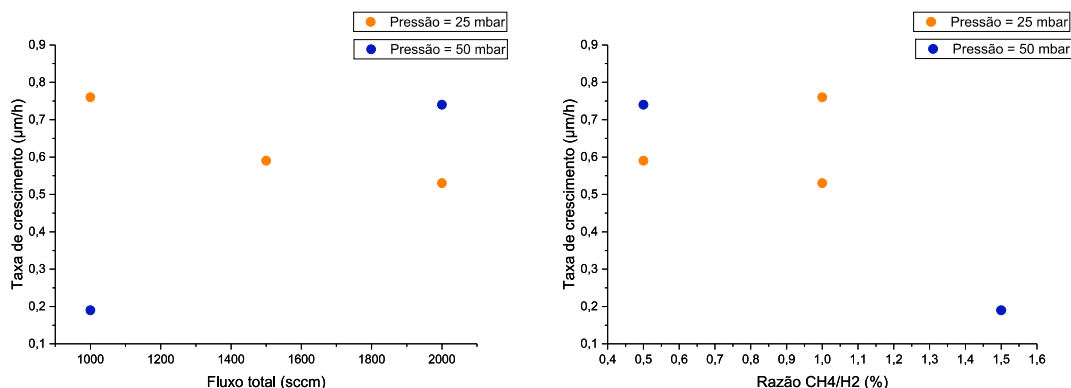
Assim, observando os espectros de Raman, conclui-se que as melhores condições utilizadas foram nas deposições 1, 2 e 5, pois apresentam uma emissão intensa, característica de revestimentos MCD. Assim, pela equação 2, podemos calcular as tensões residuais ( $\sigma_{res}$ ) através do desvio ( $\Delta u$ ) do pico máximo de diamante ao pico máximo do diamante livre de tensões a  $1332\text{ cm}^{-1}$ .

$$\sigma_{res} = -0,567 \times \Delta u \text{ [GPa]} \quad \text{eq. (2)}$$

Assim as tensões residuais dos revestimentos MCD das deposições 1 e 2 são  $-1,96\text{ GPa}$ , e da deposição 5 são  $-3,32\text{ GPa}$ . Estas tensões compressivas formam-se durante o arrefecimento devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do diamante ( $\alpha_d = 2.8 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e do WC ( $\alpha_s = 5 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Para que fosse mais fácil entender a influência dos parâmetros de deposição na taxa de crescimento, foram traçados gráficos com a taxa de crescimento em função do fluxo total de gases e a razão de gases ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ), fixando a pressão de deposição nos 25 e 50 mbar. Na Figura 26 mostram-se os gráficos da taxa de crescimento em função do fluxo total de gases ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ ) e razão desses gases, utilizados no revestimento das 5 brocas analisadas.

## Resultados e Discussão



**Figura 26:** Gráficos dos parâmetros de deposição em função da taxa de crescimento, para pressão fixada em 25 e 50 mbar.

Assim, foi possível perceber que os parâmetros que mais influenciavam as características do filme de diamante microcristalino eram a pressão e a razão de gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , pois foram com pressões menores que se obtiveram as melhores taxas de crescimento, devendo, assim, estes parâmetros serem mantidos abaixo dos valores que estavam a ser utilizados. Estabeleceram-se então as entradas para a nova tabela L9 Taguchi, onde a pressão, no interior da câmara de reação, deve variar entre os 10 e 30 mbar, a razão de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  no intervalo 0.4 - 1%, e o fluxo de gases não deve exceder os 1500 sccm.

### 3.1.2. Otimização dos parâmetros de deposição – método de Taguchi

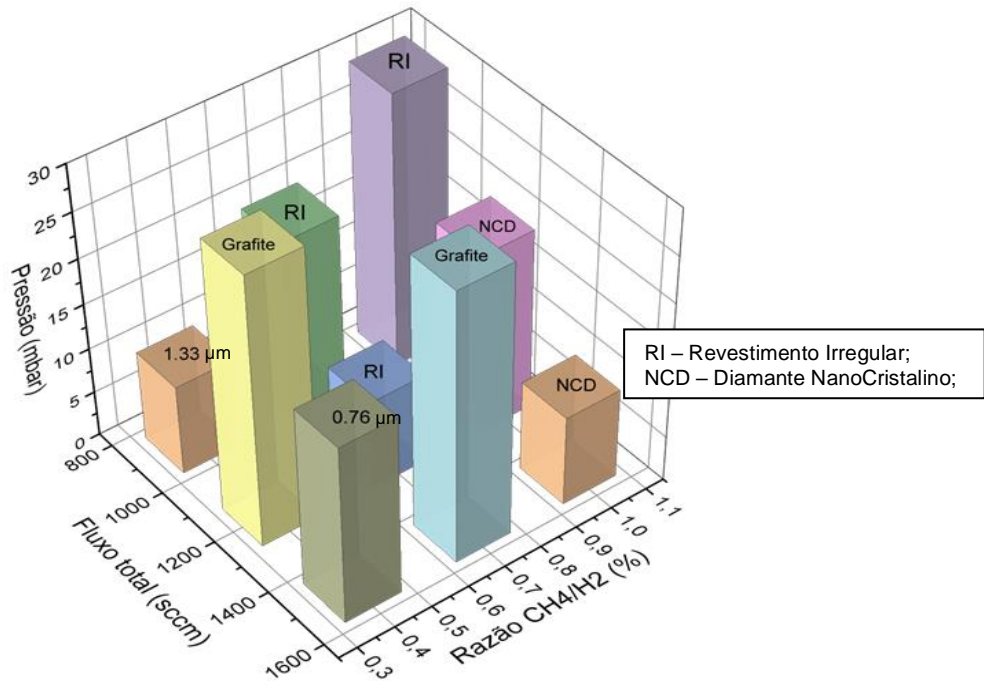
De acordo com os resultados obtidos com os parâmetros da primeira tabela, foi construída uma nova tabela de Taguchi com os parâmetros que permitiram obter os melhores resultados. O tempo de deposição foi reduzido para 4 horas, uma vez que o intuito era perceber quais os parâmetros que levavam a uma melhor taxa de crescimento. A espessura dos filamentos foi alterada para  $\varnothing 150 \mu\text{m}$ , de forma a se conseguir atingir temperaturas mais elevadas nas deposições. Na Tabela XIII encontram-se os parâmetros utilizados nestes novos ensaios.

## Resultados e Discussão

**Tabela XIII:** L9 Taguchi de com os parâmetros de deposição e taxa de crescimento obtida, para deposições de 4 horas.

Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Taxa de crescimento (µm/h)
1	900	0.4	10	1.33
2	900	0.7	20	Grafite
3	900	1	30	0.73
4	1200	0.4	30	Grafite
5	1200	0.7	10	Grafite
6	1200	1	20	0.74
7	1500	0.4	20	0.76
8	1500	0.7	30	Grafite
9	1500	1	10	Grafite

Através da Figura 27 pode-se observar graficamente os resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento e a combinação dos parâmetros de deposição.



**Figura 27:** Gráfico 3D dos resultados obtidos, tendo em conta a taxa de crescimento dos revestimentos, por hora, em função dos parâmetros de deposição.

Através do gráfico da Figura 27 observa-se que, uma vez mais, as pressões mais elevadas são aquelas que levam ao aparecimento de grafite nos revestimentos. Percebe-se também que uma maior razão dos gases CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> leva à formação de diamante nanocristalino, o que não é o pretendido para este estudo.

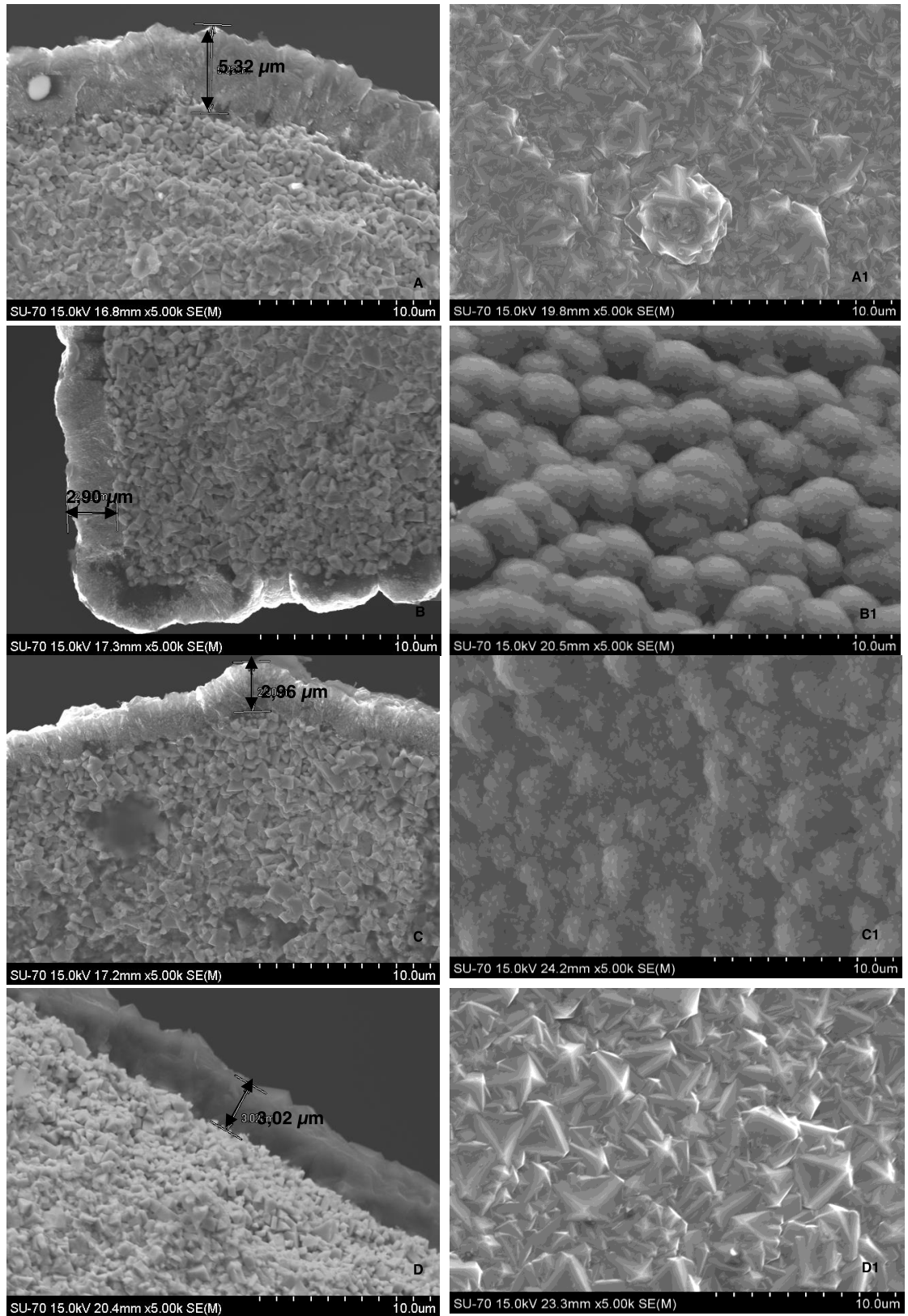
## Resultados e Discussão

As condições de deposição que levam a uma taxa de crescimento superior, são pressões mais baixas, entre os 10 e 20 mbar, e fluxo menor do que 1500 sccm e razão de gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  inferiores a 0,5%.

### ➤ **Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)**

Das 4 brocas revestidas que foram analisadas (as que passaram pelo primeiro controlo de qualidade), os resultados obtidos através de SEM foram agrupados segundo cada deposição. Na Figura 28 apresentam-se as micrografias obtidas, com a espessura dos filmes indicada e a microestrutura dos mesmos.

## Resultados e Discussão



**Figura 28:** Micrografias SEM dos revestimentos. A e A1 - Deposição 1; B e B1 – Deposição 3; C e C1 – Deposição 6; D e D1 – Deposição 7.

## Resultados e Discussão

Através das micrografias presentes na Figura 28 observa-se que o revestimentos com a microestrutura desejada são os da imagem A, relativa à deposição 1 e imagem D, relativa à deposição 7, com uma espessura de 5.32  $\mu\text{m}$  e 3.02  $\mu\text{m}$ , respetivamente.

Na Tabela XIV temos os parâmetros de deposição das brocas que passaram no primeiro controlo visual e a taxa de crescimento de cada uma.

**Tabela XIV:** Resultados das brocas analisadas.

Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Taxa de crescimento ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )
1 (A)	900	0.4	10	1.33
3 (B)	900	1	30	0.73
6 (C)	1200	1	20	0.74
7 (D)	1500	0.4	20	0.76

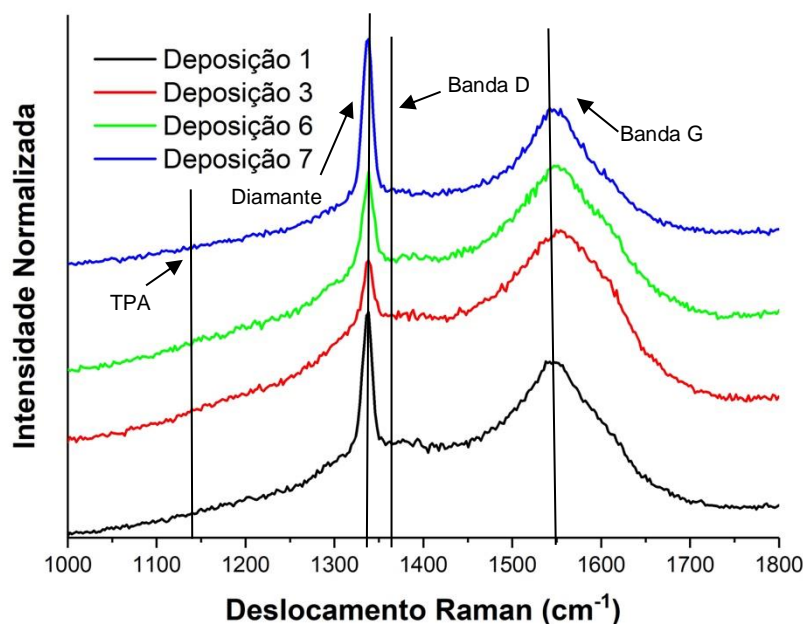
Nos resultados relativos às brocas que possuíam um revestimento de diamante de acordo com o pretendido, registaram-se os valores das variáveis de deposição, tais como a tensão aplicada (V), a corrente total (I), e a temperatura do substrato (T). Na Tabela XV apresentam-se as características do diamante dos revestimentos obtidos em função dos parâmetros de deposição e taxa de crescimento.

**Tabela XV:** Valores de corrente, tensão e temperatura registados para as deposições efetuadas.

Deposição	Fluxo total (sccm)	Razão CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Corrente fil (A)	Tensão (V)	T <sub>sub</sub> t=7200s (°C)	Taxa de cresc. ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	Microestrutura
1	900	0.4	10	64.1	114	853.5	1.33	MCD ✓
3	900	1	30	59.7	107.2	852.3	0.73	NCD
6	1200	1	20	57.4	103.5	806.9	0.74	NCD
7	1500	0.4	20	62.7	108	535.2	0.76	MCD ✓

Nota: MCD – diamante microcristalino; NCD – diamante nanocristalino.

➤ Espectroscopia de  $\mu$  - Raman



**Figura 29:** Espectros obtidos por  $\mu$ -Raman das Deposições 1,3, 6 e 7, revestidas com diamante CVD.

Nos espectros  $\mu$ -Raman referentes aos revestimentos ds deposições 1, 3, 6 e 7, apresentados na Figura 29, é possível identificar a banda associada ao diamante, cujo máximo ocorre a  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Observa-se que a posição desta banda é igual em todas as amostras.

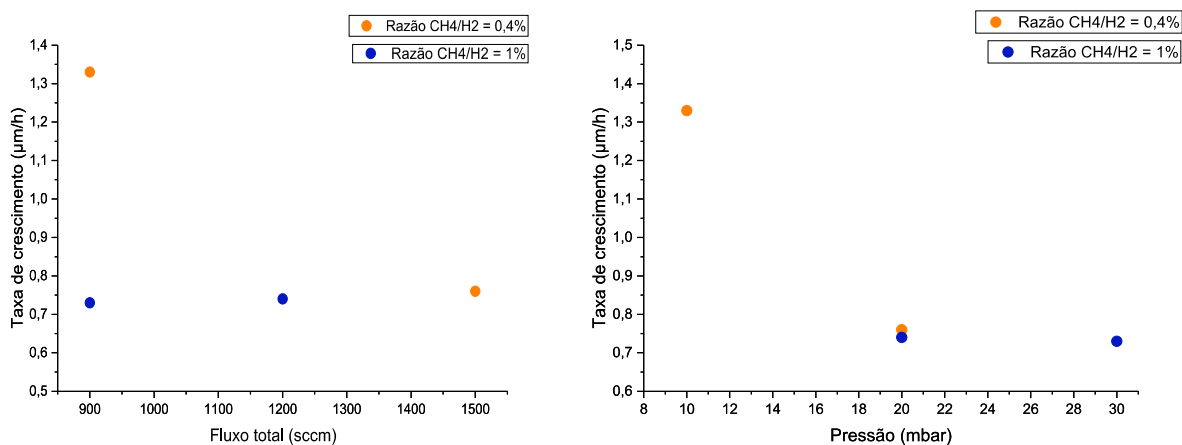
Para além da banda  $1332\text{ cm}^{-1}$ , os espectros são dominados pela banda D e G, com máximos a  $1360\text{ cm}^{-1}$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Significa isto que todos os revestimentos obtidos apresentam uma percentagem considerável de fases de carbono não-diamante ( $sp^2$ ), muito provavelmente nas fronteiras de grão e em regiões intergranulares. Para além destas bandas, temos ainda que considerar, no ajuste dos gráficos, a incorporação do trans-poliacetileno (TPA), com emissões a  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

Assim, observando os espectros de Raman, conclui-se que as melhores condições utilizadas foram nas deposições 1 e 7, pois apresentam uma emissão intensa, característica de revestimentos MCD. Assim, pela equação 2, referida anteriormente, podemos calcular as tensões residuais ( $\sigma_{res}$ ) através do desvio ( $\Delta u$ ) do pico máximo de diamante ao pico máximo do diamante livre de tensões a  $1332\text{ cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

As tensões residuais dos revestimentos MCD das deposições 1 e 7, em que o pico máximo de ambas se encontra a  $1338,45 \text{ cm}^{-1}$  são  $\sigma = -3,66 \text{ GPa}$ . Estas tensões compressivas formam-se durante o arrefecimento devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do diamante ( $\alpha_d = 2,8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) e do WC ( $\alpha_s = 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). Quando a remoção do Co é deficiente, o coeficiente de expansão térmica do substrato é superior o que provocará um aumento do valor, em absoluto, destas tensões.

Para avaliar a influência dos parâmetros de deposição na taxa de crescimento, foram traçados gráficos com a taxa de crescimento em função do fluxo total de gases e a pressão dentro da câmara de reação, fixando a razão de gases ( $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ) nos 0,4 e 1%. Na Figura 30 mostram-se os gráficos da taxa de crescimento em função do fluxo total de gases ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ ) e pressão no interior da câmara de reação, utilizados no revestimento das 4 brocas analisadas.



**Figura 30:** Gráficos dos parâmetros de deposição em função da taxa de crescimento, para a razão de gases fixada em 0.4 e 1 %.

Assim, percebe-se que os parâmetros que mais influenciam as características do filme de diamante microcristalino continuam a ser pressão e a razão de gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ , como referido anteriormente. Foi com pressões de 10 mbar, e com razão gases  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  fixadas nos 0.4% que se obtiveram as melhores taxas de crescimento.



A análise dos resultados obtidos permite concluir que os parâmetros que levaram à formação do filme com a espessura e microestrutura pretendida, são os seguintes os parâmetros da deposição 1, da segunda tabela de Taguchi: fluxo total de gases – 900 sccm; razão  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  – 0.4%; pressão – 10 mbar. Com a utilização destes parâmetros obteve-se uma taxa de crescimento de 1.33  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Assim, tendo obtido um filme de qualidade, com uma taxa de crescimento superior a 1  $\mu\text{m}/\text{h}$ , fixaram-se esses parâmetros como sendo os ideais para utilizar nas deposições, e foram efetuados revestimentos em brocas de metal duro para serem usadas na produção interna da Durit.

### 3.2. Comparação dos revestimentos obtidos com revestimentos comerciais

#### 3.2.1. Revestimento industriais de referência

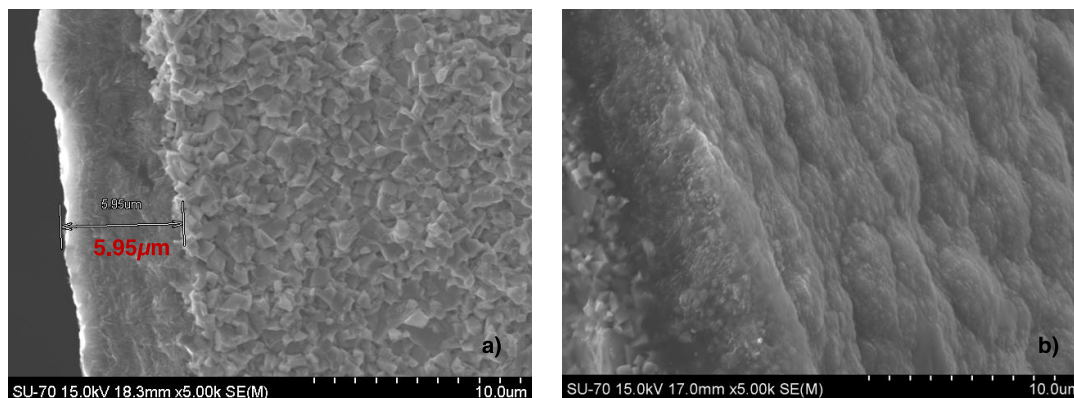
Para que se possa aferir se as brocas revestidas na Durit têm uma qualidade igual ou similar às que são adquiridas a uma empresa alemã <sup>[40]</sup>, é necessário perceber as características dos seus revestimentos, nomeadamente a qualidade do filme de diamante e a espessura das brocas adquiridas para se poder comparar com os revestimentos obtidos. Estas brocas adquiridas têm um bom desempenho na maquinação de peças na produção da Durit.

Assim, fez-se uma análise através de microscópio eletrónico de varrimento do revestimento (SEM) de uma dessas brocas, com diâmetro de 1.3 mm. Na Figura 31 é apresentada uma fotografia da broca comercial revestida com diamante CVD.



**Figura 31:** Broca comercial revestida com diamante CVD <sup>[40]</sup>.

Na Figura 32 encontram-se as micrografias SEM que permitem observar a microestrutura do filme e estimar a sua espessura.



**Figura 32:** Micrografias SEM da broca comercial revestida: a) espessura do revestimento; b) microestrutura.

Como é possível constatar pelas micrografias apresentadas, a broca comercial apresenta uma espessura de filme de  $5.95\ \mu\text{m}$  e uma microestrutura nanocristalina. Pode então concluir-se que o tamanho dos grãos de diamante é muito inferior ao presente nas brocas com diamante microcristalino que se obtiveram nos revestimentos neste trabalho.

Estas brocas garantem a maquinação sem dar origem a defeitos nas peças, e têm capacidade para efetuar cerca de 4000 – 5000 furos, dependendo do grau de metal duro pré sinterizado que maquinam.

### **3.2.2. Ensaios industriais com brocas revestidas na Durit**

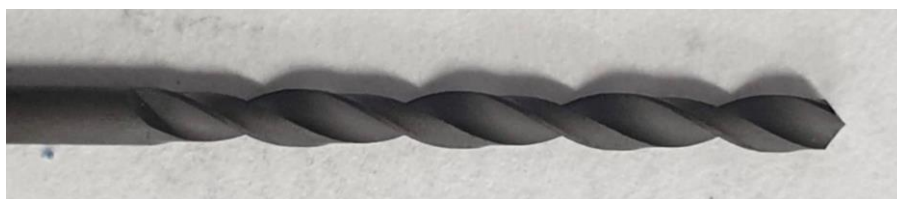
Para os revestimentos destas brocas foram usados os mesmos parâmetros de deposição que permitiram obter a melhor taxa de crescimento, isto é, foram usadas as seguintes condições: fluxo total de gases – 900 sccm; razão  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  – 0.4%; pressão – 10 mbar.

#### **3.2.2.1. Ensaios com brocas de diâmetro 1.3 mm**

Começou por se fazer uma deposição de diamante CVD em duas brocas de  $\varnothing 1.3$  mm onde. Uma dessas brocas foi partida para ser analisada a sua microestrutura e qualidade do filme. A outra foi utilizada em testes de furação reais num bloco de metal duro pré-sinterizado, com a referência GD16, para que se pudesse perceber o comportamento do revestimento.

## Resultados e Discussão

Na Figura 33 é possível observar o aspeto da broca revestida na Durit, antes de ser utilizada na furação do metal duro pré-sinterizado.



**Figura 33:** Fotografia de uma broca  $\varnothing 1.3$  mm revestida com diamante CVD, na Durit.

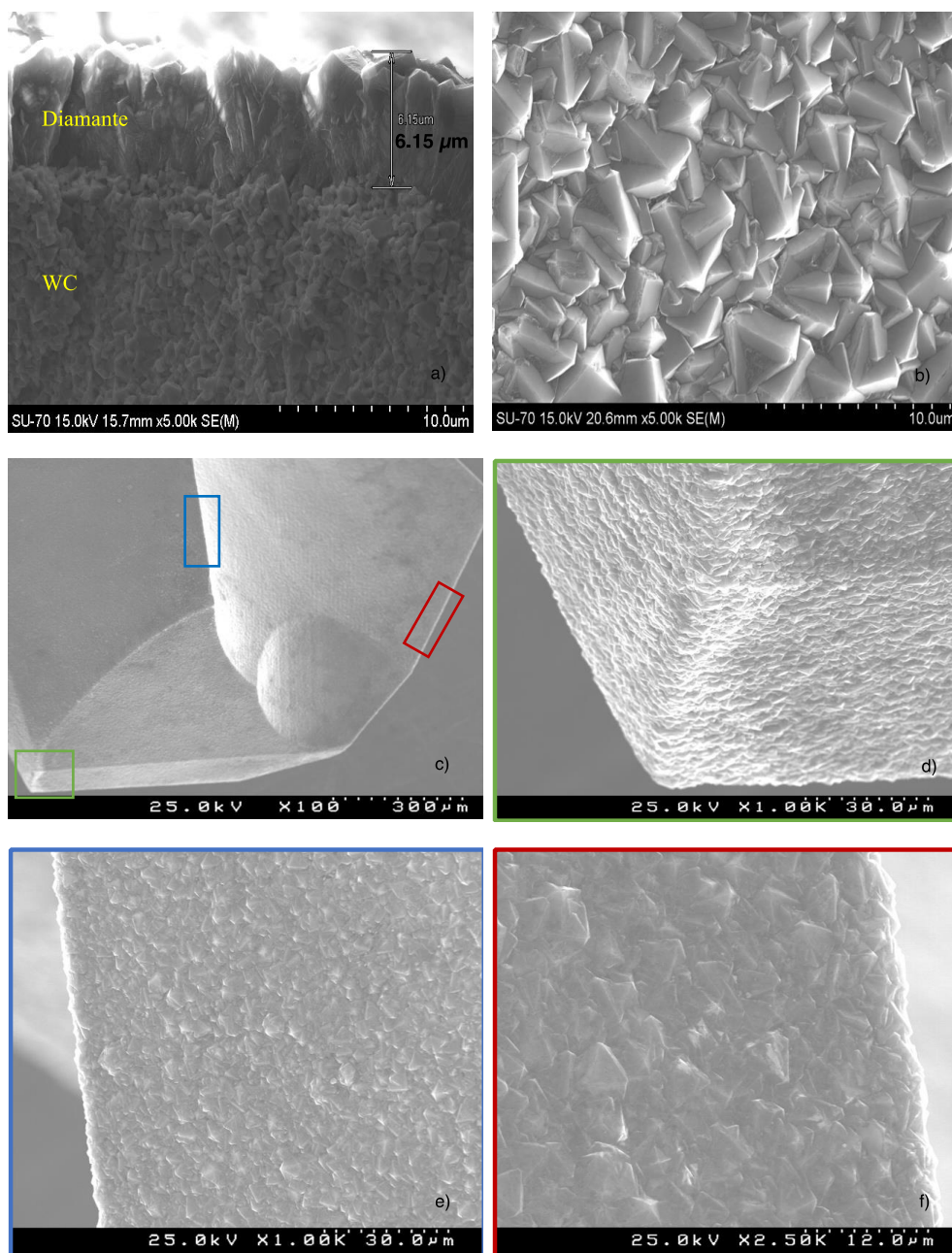
Na Tabela XVI encontram-se os parâmetros de deposição das brocas para a produção, tendo o tempo de deposição sido alterado para 6 horas, para que fosse assegurada a monitorização de todo o processo de deposição, durante o expediente de trabalho.

**Tabela XVI:** Parâmetros utilizados para o revestimento da broca de  $\varnothing 1.3$  mm usada na produção.

$\varnothing$ Broca (mm)	$\varnothing$ Filamento ( $\mu\text{m}$ )	Fluxo total (sccm)	$\text{CH}_4/\text{H}_2$ (%)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Taxa de crescimento
1.3	150	900	0.40	10	6	1.03

Com estas condições de deposição foi possível obter revestimentos de diamante microcristalino (MCD), com uma espessura de camada de  $6.15 \mu\text{m}$ , como se pode observar nas micrografias da Figura 34.

## Resultados e Discussão

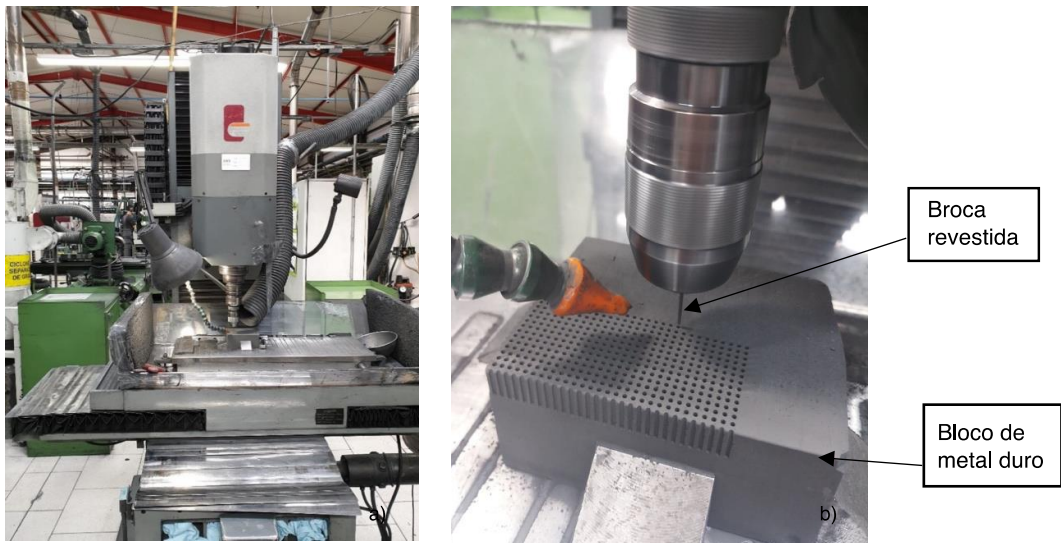


**Figura 34:** Micrografias SEM da broca de  $\varnothing$  1.3 mm revestida por diamante CVD. a) espessura do filme; b) microestrutura; c) ponta da broca com as principais partes assinaladas a cores diferentes; d) bico de corte; e) e f) arestas de corte.

Os testes de furação foram efetuados na produção da Durit, num centro de maquinação, utilizando a máquina de marca *Grafimet*.

Na Figura 35 apresentam-se fotografias da máquina utilizada.

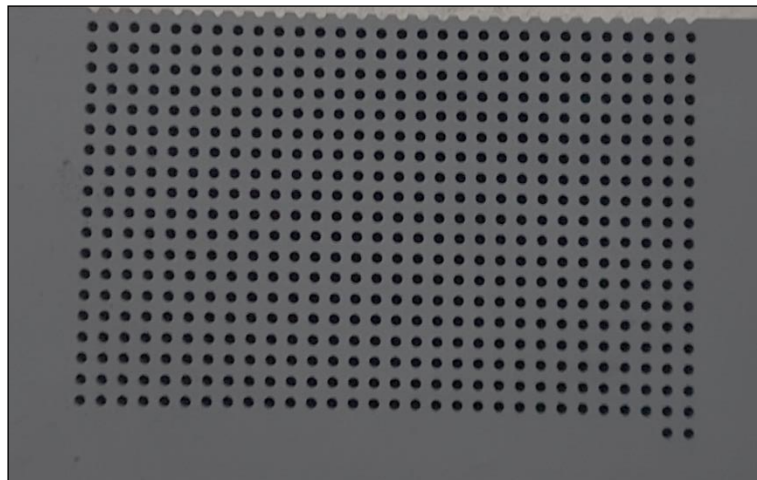
## Resultados e Discussão



**Figura 35:** Ensaio de furação: a) máquina usada; b) ensaio de furação.

As ferramentas foram submetidas aos ensaios de furação da Tabela VIII, em blocos de metal duro pré-sinterizado, GD16, com as dimensões 100 x 80 x 40 mm.

Na Figura 36 encontra-se uma foto deste bloco após os testes de furação.

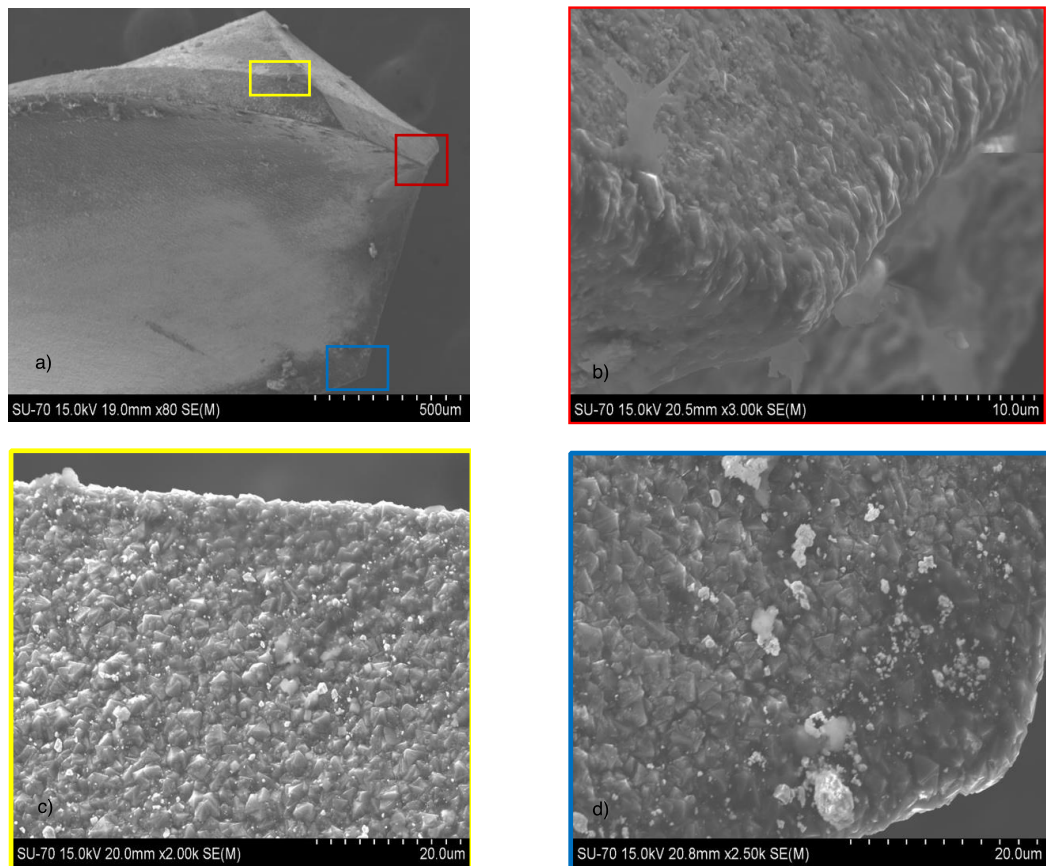


**Figura 36:** Bloco de metal duro GD16 após testes de furação com uma broca de  $\varnothing$  1.3 mm revestida diamante CVD.

- **Análise do revestimento após produção 750 furos**

Após a furação de 750 furos, o revestimento da broca foi analisado por SEM. Para isso, foi necessário cortar a base da broca por eletroerosão, para que se pudesse analisar o revestimento sem a destruir a broca. Este método permite analisar o revestimento e voltar a usar a broca na furação. A broca, antes de ser analisada, foi limpa com etanol, em ultrassons durante 5 minutos. As micrografias de análise do revestimento são apresentadas na Figura 37.

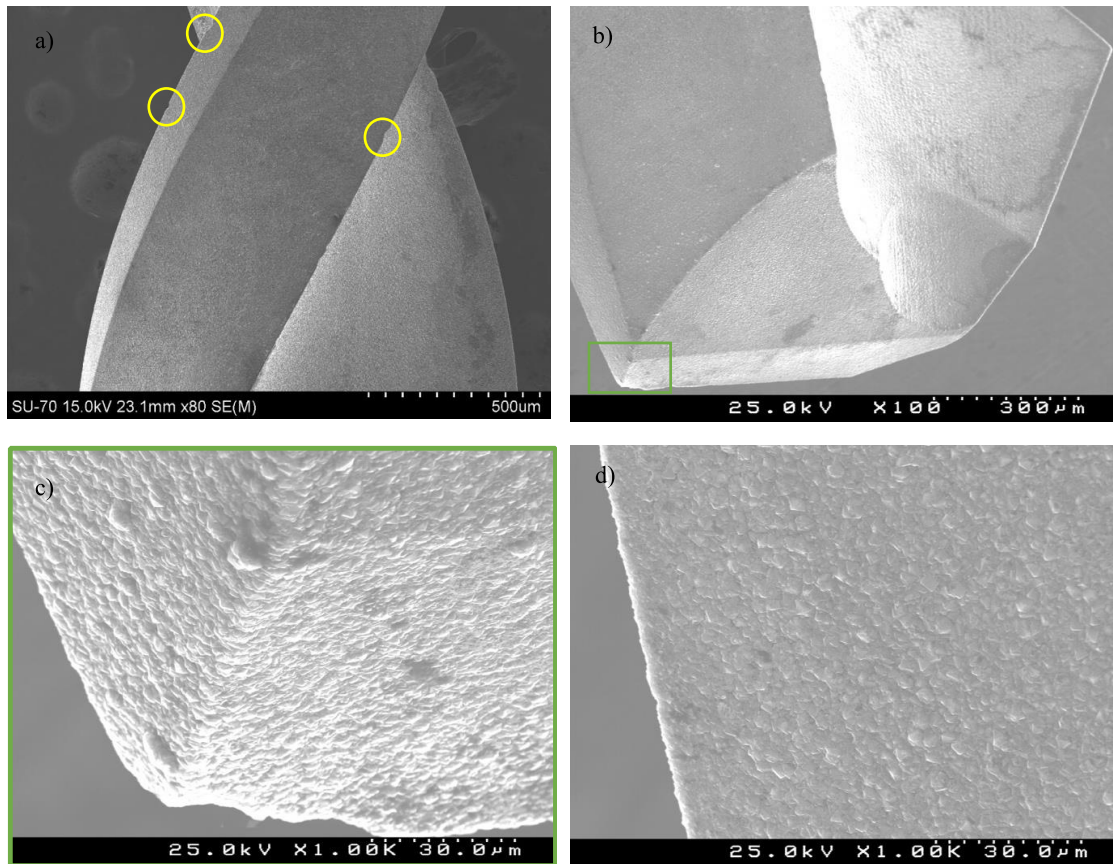
Através desta observação foi possível concluir que o revestimento não apresentava sinais de desgaste após 750 furos. O filme de diamante não apresenta irregularidades e a sua estrutura piramidal continua evidente. Assim foram feitos mais 2770 furos, perfazendo um total de 3520 furos, em blocos de metal duro GD16.



**Figura 37:** Micrografias SEM: a) bico e aresta de corte após 750 furos; b), c) e d) imagens em detalhe das respectivas zonas assinaladas em a).

- **Análise do revestimento da broca após produzir 3250 furos**

As imagens SEM da broca, após 3250 furos em blocos de metal duro, são apresentadas na Figura 38.



**Figura 38:** Micrografias SEM. a) após 3250 furos; b) bico de corte; c) detalhe do bico de corte; d) aresta de corte, onde é possível observar o revestimento de diamante.

Através da análise da Figura 38 a) é possível observar algumas delaminações no revestimento, indicadas pelos círculos a amarelo.

Outra evidência clara de desgaste, pode ser compreendida através da comparação entre a Figura 37 c) e 38 d). Na figura 37 c) o filme apresenta uma superfície de diamante com elevado relevo comparativamente com o filme da figura 38 d). Isto significa que com o uso da ferramenta, o desgaste é cada vez mais notório, percebendo-se uma diminuição gradual da estrutura piramidal e do tamanho dos grãos de diamante, com a utilização da broca.

De qualquer forma, a broca fez um total de 3250 furos perfeitos e, dadas as condições em que se encontra, a broca poderia efetuar ainda bastantes furos, sem

comprometer a qualidade da peça, o que se leva a concluir que terá um desempenho idêntico às brocas comerciais adquiridas externamente.

### **3.2.2.2. Ensaio com brocas de diâmetro de 3.7 mm**

Dado os resultados obtidos com os revestimentos da broca de diâmetro 1.3 mm, foram efetuadas deposições em brocas com diâmetros superiores, segundo as necessidades da produção. Fez-se a deposição em duas brocas de 3.7 mm de diâmetro, sendo uma para controlo de qualidade e outra para maquinar peças de metal duro pré-sinterizado.

De acordo com a experiência do departamento de engenharia de materiais e cerâmica (DEMaC) e CICECO nas deposições de diamante CVD, foi aconselhado fazer um ajuste dos parâmetros de deposição nestas brocas, devido ao facto do diâmetro ser maior do que as anteriores.

Uma vez que as brocas com maior diâmetro, possuem uma maior área superficial para revestir, foi necessário afinar algumas variáveis de deposição, como o fluxo, a razão e a pressão dos gases, para que houvesse uma maior concentração das espécies para permitir obter um filme com uma espessura aceitável. Os novos parâmetros usados e a taxa de crescimento obtida são apresentados na Tabela XVII.

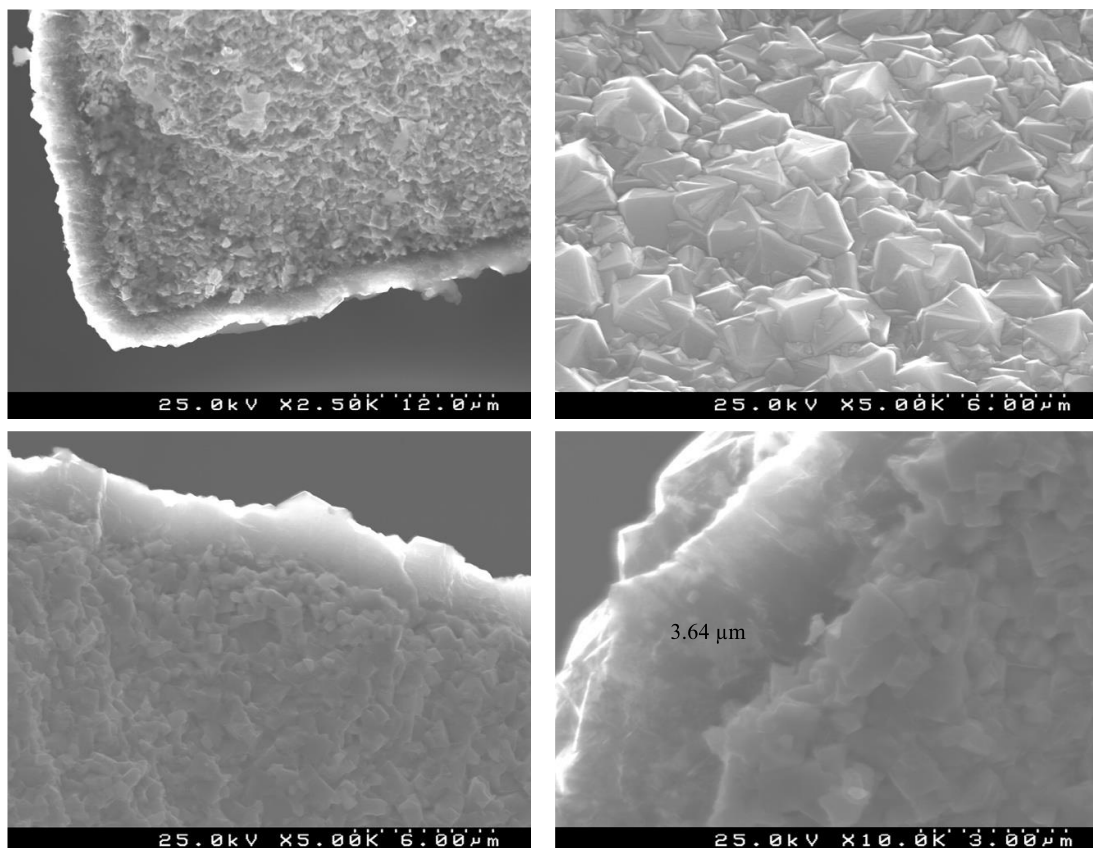
**Tabela XVII:** Parâmetros utilizados para o revestimento da broca de Ø 3.7 mm.

Ø Broca (mm)	Ø Filamento (µm)	Fluxo total	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Taxa de crescimento (µm/h)
3.7	150	1200	0.50	15	6	0.61



## Resultados e Discussão

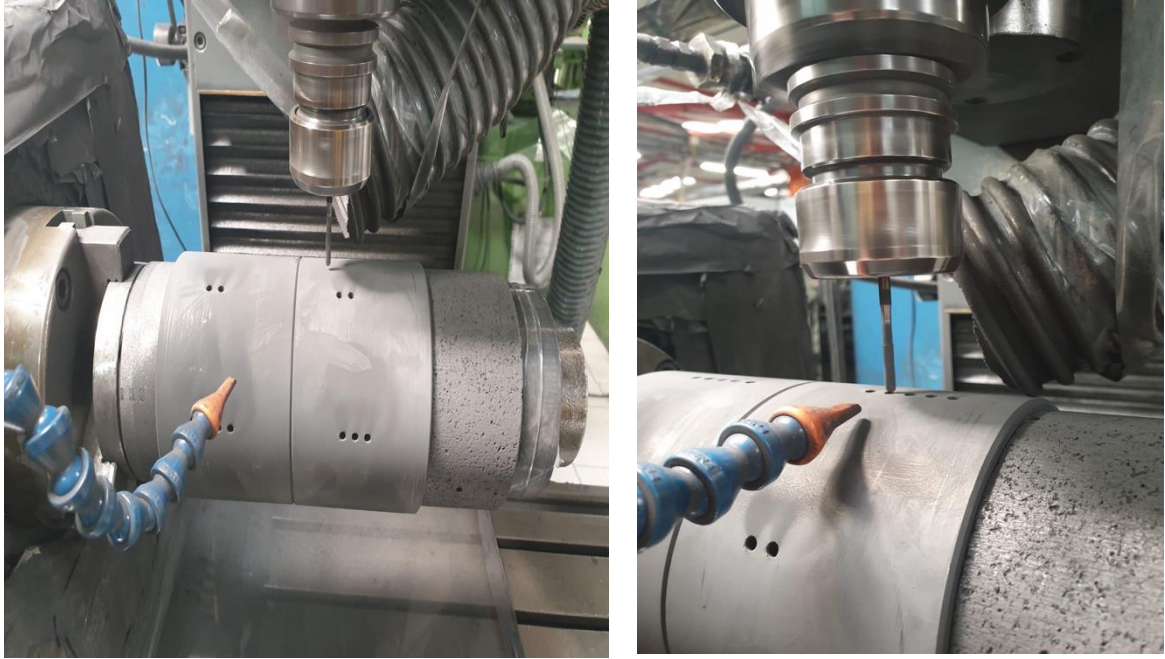
Na Figura 39, são apresentadas as imagens SEM da broca revestida.



**Figura 39:** Micrografias obtidas através de SEM da broca de Ø 3.7 mm revestida por CVD.

Após se verificar que uma das brocas revestidas com os parâmetros acima mencionados, possui um bom filme de diamante CVD, fechado e com a microestrutura desejada, a outra broca da mesma deposição foi entregue à produção para serem maquinados furos de metal duro pré-sinterizado de grau GD08NC. Em relação à espessura do revestimento (3.64 µm), é notória uma diminuição da espessura, o que já seria de esperar pois como esta broca possui maior diâmetro tem mais área superficial para cobrir. Para se obter uma espessura de filme maior o tempo de deposição teria que ser superior a 6 horas.

Neste caso, a broca não foi utilizada para testes, mas sim para maquinar peças para clientes. Na Figura 40 é possível observar a broca em trabalho, numa das *Grafimet* da fábrica.



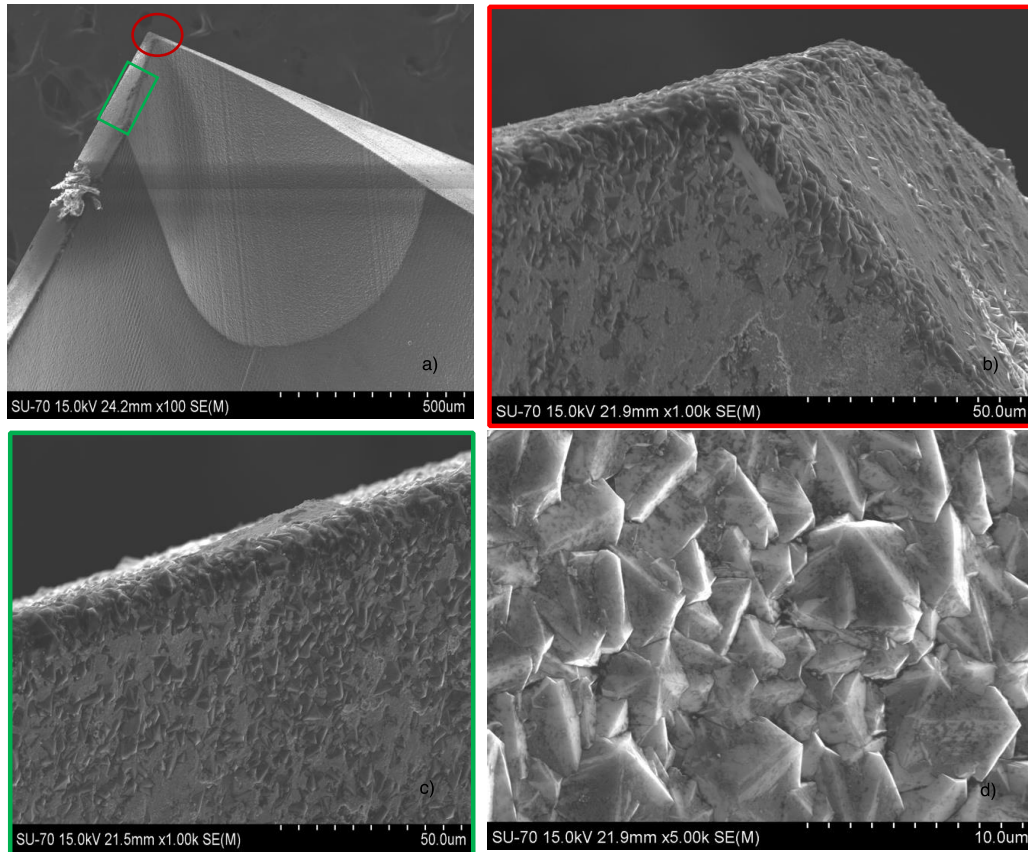
**Figura 40:** Broca de  $\text{Ø}3.7$  mm a maquirar metal duro pré-sinterizado, de grau GD08NC.

- ***Análise do revestimento após produção de 800 furos***

Como seria importante perceber o desempenho do revestimento após efetuar 800 furos, a broca foi sujeita a análise SEM.

Na Figura 41, encontram-se as micrografias SEM do revestimento.

## Resultados e Discussão



**Figura 41:** Micrografias SEM da broca após 800 furos: a) bico de corte; b) detalhe do bico de corte; c) aresta de corte, onde é possível observar o revestimento de diamante; d) aresta de corte ampliada.

Antes da broca ser analisada por SEM, a mesma foi limpa com etanol e acetona, em ultrassons. Apesar disso, é notório algum pó de carboneto de tungstênio na superfície da broca.

Através da observação da Figura 41 é possível constatar que, após 800 furos, a broca ainda possui o revestimento sem delaminações e com o bico de corte perfeitamente intacto. Observam-se na perfeição os grãos de diamante, com contornos bem delineados e a sua estrutura piramidal característica, o que leva a concluir que a broca ainda se encontra em condições para continuar a furar metal duro pré-sinterizado.

### 3.2.2.3. Brocas revestidas com outros diâmetros

Segundo as necessidades da produção, numa etapa final do estágio, foram revestidas brocas com diferentes diâmetros, usando parâmetros que se encontram na Tabela XVIII. Em cada deposição foram revestidas 4 brocas, ficando em stock na produção, para maquinarem quando fosse necessário. Uma broca foi para análise por SEM para verificar se o revestimento tinha as características requeridas.

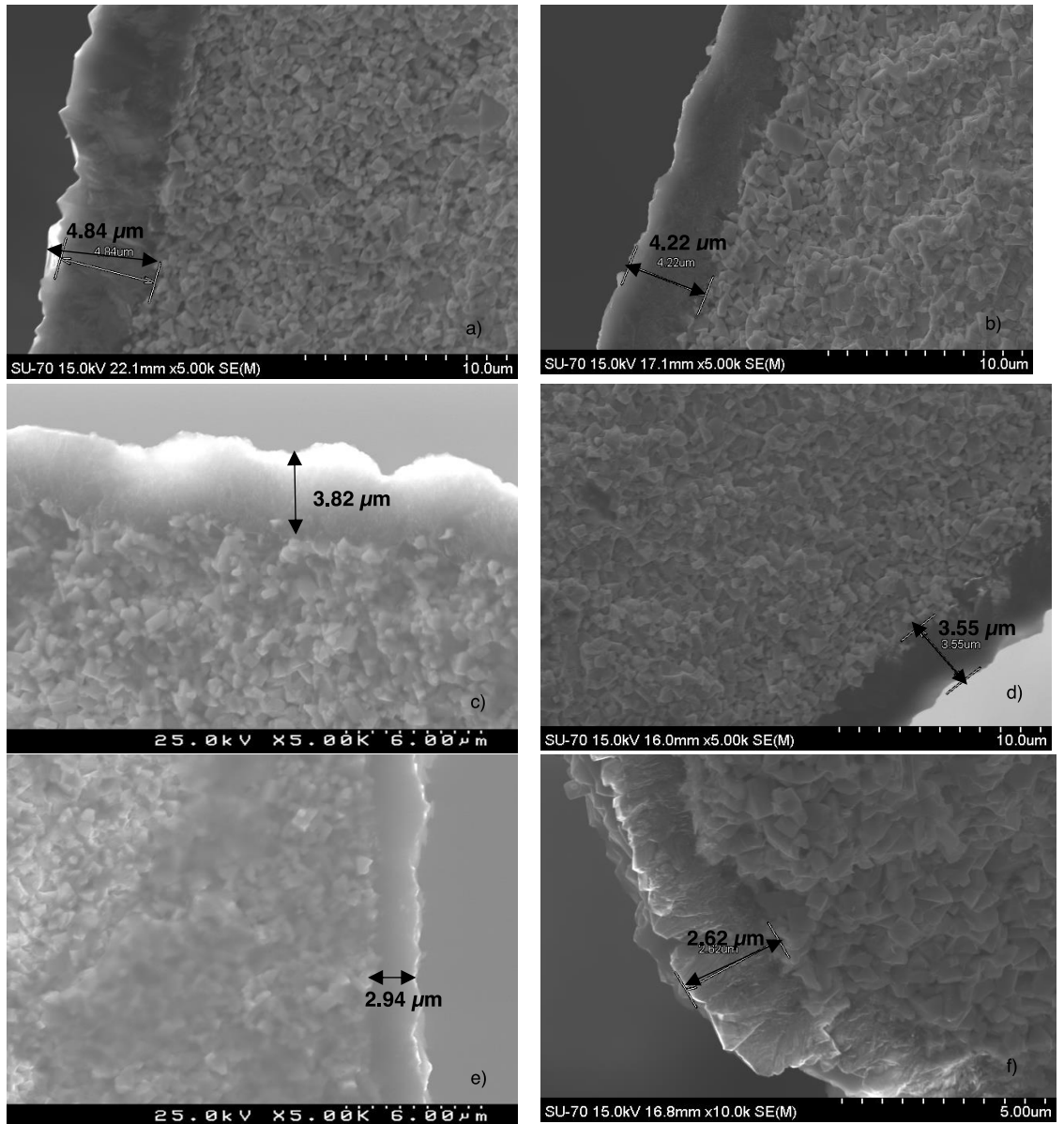
Os parâmetros usados nessas deposições e a taxa de crescimento encontram-se na Tabela XVIII.

**Tabela XVIII:** Parâmetros usados nas brocas da produção, com o diâmetro do filamento, tempo e a respetiva taxa de crescimento.

Ø Broca (mm)	Ø Filamento (µm)	Fluxo total (sccm)	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Pressão (mbar)	Tempo (h)	Taxa de crescimento (µm/h)
2.1	150	1200	0.50	15	6	0.81
2.5	150	1200	0.50	15	6	0.70
2.7	150	1200	0.50	15	6	0.64
3.8	150	1200	0.50	15	6	0.59
4.8	150	1200	0.50	15	6	0.49
4.9	150	1200	0.50	15	6	0.44

Na Figura 42, apresentam-se as micrografias SEM dos revestimentos das brocas acima mencionadas, onde se pode verificar a espessura do revestimento.

## Resultados e Discussão

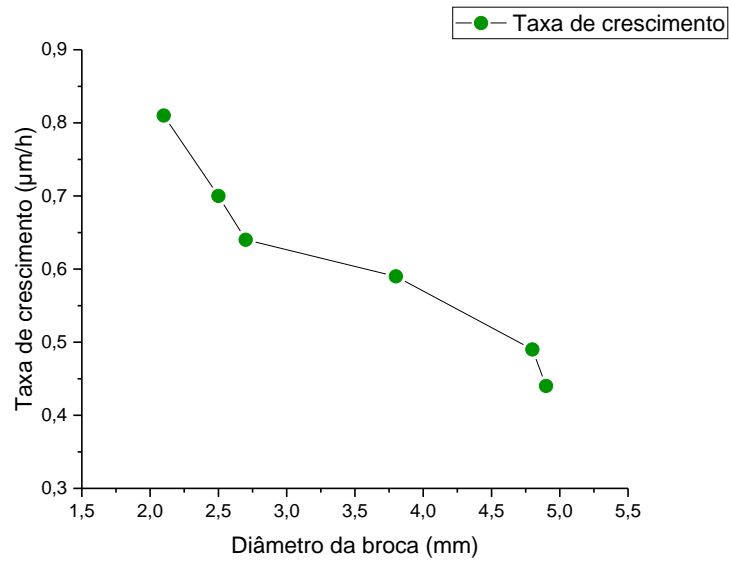


**Figura 42:** Micrografias SEM dos revestimentos das brocas para a produção: a)  $\text{Ø}2.1\ \text{mm}$ ; b)  $\text{Ø}2.5\ \text{mm}$ ; c)  $\text{Ø}2.7\ \text{mm}$ ; d)  $\text{Ø}3.8\ \text{mm}$ ; e)  $\text{Ø}4.8\ \text{mm}$ ; f)  $\text{Ø}4.9\ \text{mm}$ .

Como já foi referido anteriormente, brocas com maior diâmetro necessitam de um ajuste dos parâmetros de deposição. Pelos resultados da taxa de crescimento presentes na Tabela XVIII, que são comprovados pelas micrografias da Figura 42, é possível perceber que, para os mesmos parâmetros de deposição, quanto maior o diâmetro da broca menor será a espessura do revestimento.

No sentido de avaliar esta dependência, traçou-se um gráfico, presente na Figura 43, com a taxa de crescimento em função do diâmetro da broca.

## Resultados e Discussão



**Figura 43:** Gráfico da taxa de crescimento em função do diâmetro da broca.

Através do gráfico é fácil perceber a dependência da taxa de crescimento em relação ao diâmetro da broca a revestir. Quanto menor o diâmetro da broca maior será a taxa de crescimento do filme, para os mesmos parâmetros de deposição.

Estes resultados indicam que, tal como se fez anteriormente, os parâmetros e o tempo de deposição deveriam ser ajustados em função do diâmetro da broca, para que se obtivesse uma taxa de crescimento consistente.

Este gráfico pode ser usado para prever as espessuras dos revestimentos que poderemos obter para brocas com diferentes diâmetros, para o mesmo tempo de deposição.

## **4. Conclusões**

## Conclusões

Este trabalho teve como principal objetivo a otimização dos parâmetros de deposição de diamante microcristalino (MCD) num reator HFCVD de grande dimensão ( $50000 \text{ cm}^3$ ) em brocas de metal duro com diâmetro de 1.3 mm, como substrato, recorrendo ao método de Taguchi.

Os parâmetros modificados foram o diâmetro de filamento de tungsténio, a pressão no interior da câmara, o fluxo total e a composição da mistura de gases ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ ). Os parâmetros de partida para a primeira tabela L9 de Taguchi foram escalados a partir de trabalhos anteriores. A partir dos resultados obtidos, que foram caracterizados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia  $\mu$ -Raman, elaborou-se uma segunda tabela L9 de Taguchi, por forma a conseguir otimizar os resultados desejados de forma mais célere.

Com base nestas alterações desenvolveram-se as seguintes condições para o crescimento de filmes de diamante microcristalino (MCD). Os filmes foram caracterizados por SEM e por espectroscopia  $\mu$ -Raman.

Para os filmes MCD: o fluxo total de gases manteve-se nos 900 ml/min (ou sccm), com 896.4 ml/min de  $\text{H}_2$  e 3.6 ml/min de  $\text{CH}_4$ , temperatura dos filamentos de 2200 °C e do substrato entre 820-850 °C, com a pressão no interior da câmara de reação a 10 mbar.

Com estes parâmetros, conseguiu-se obter uma taxa de crescimento de diamante microcristalino de 1.33  $\mu\text{m/h}$ , para brocas com diâmetro de 1.3 mm.

Após ter sido otimizada a qualidade do filme e a sua taxa de crescimento, foram efetuadas deposições em brocas de diferentes diâmetros, tendo também sido aumentado o número de brocas a revestir em cada deposição. Constatou-se que, para brocas de maior diâmetro era necessário aumentar o fluxo de gases e a pressão, de forma a ter uma taxa de crescimento consistente, pois a espessura do revestimento diminuiu em função do diâmetro da broca, para os mesmos parâmetros e tempos de deposição.

Em todas as deposições, uma das brocas serviu para controlo de qualidade, tendo sido analisada pelas técnicas de caracterização referidas anteriormente. Se os revestimentos analisados por SEM mostrassem um filme fechado e com uma boa espessura, as restantes brocas dessa deposição eram entregues para serem maquinadas na produção da Durit.

Até ao final do estágio, duas das brocas revestidas entregues à produção maquinaram metal duro pré-sinterizado e revelaram qualidade, fazendo furos perfeitos e tendo um desempenho e tempo útil de vida como esperado estando, assim, ao mesmo nível que as brocas comerciais.



## Conclusões

De referir ainda que este trabalho possibilitou a obtenção de revestimentos de diamante de elevada qualidade em brocas de metal duro, com diferentes diâmetros, permitindo dotar a empresa Durit de um novo tipo de produto para maquinação de metal duro pré-sinterizado, tanto para consumo interno como para possível comercialização.

Além disso, estão desde já lançados os alicerces para o desenvolvimento de revestimentos de diamante mais complexos (multicamadas) para a maquinação de outros materiais. Estes resultados permitirão ainda e em breve abandonar a produção de brocas com revestimento de diamante através do processo tradicional de deposição eletrolítica, com óbvias vantagens tanto ao nível do impacto ambiental como na melhoria das condições de trabalho dos colaboradores da empresa.

## Referências Bibliográficas

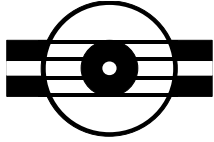
- [1] F. A. Almeida, J. M. Carrapichano, A. J. S. Fernandes, J. Sacramento, R. F. Silva, and F. J. Oliveira, “Nanocrystalline CVD diamond coatings for drilling of WC-Co parts” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, pp. 618–622, 2011.
- [2] “Casa - DURIT.” Disponível: <http://www.durit.com/pt>. [Acedido: 28-Dez-2018].
- [3] F. A. Almeida, E. Soares, A. J. S. Fernandes, J. Sacramento, R. F. Silva, and F. J. Oliveira, “Diamond film adhesion onto sub-micrometric WCeCo substrates” *Vaccum*, vol. 85, pp. 1135–1139, 2011.
- [4] “Karl Schroter invents cemented carbides - ETHW,” *Engineering and Technology History Wiki*. Disponível: [https://ethw.org/Karl\\_Schroter\\_invents\\_cemented\\_carbides](https://ethw.org/Karl_Schroter_invents_cemented_carbides). [Acedido: 27-Dez-2018].
- [5] C. S. Torres and L. Schaeffer, “Sinterização do compósito metal duro WC-Co” *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 4.3, pp. 58–63, 2009.
- [6] D. F. Silva, Tese de Mestrado: “Efeito de Tratamentos Térmicos Pós-Sinterização nas Propriedades e Tensões Residuais de Componentes de Metal Duro”, Universidade do Porto, 2011.
- [7] U. Beste, “On the Nature of Cemented Carbide Wear in Rock Drilling” Uppsala University, 2004.
- [8] G. S. Upadhyaya, *“Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing”*, New Jersey: Noyes Publications, 1998.
- [9] J. R. Savi, “Efeito da adição de Nb, Mo, Cr e Ti na microestrutura do metal duro WC-6Co”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- [10] “Estrutura cristalina - SlideShare.” Disponível: <https://pt.slideshare.net/guilhermecuzzuol9/estrutura-cristalina-37503063>. [Acedido: 27-Dez-2018].
- [11] P. Duarte, Tese de Mestrado: “Maquinação de metal duro pré-sinterizado com Duarte diamante CVD”, Universidade de Aveiro, 2013.
- [12] K. J. Brookes, *“Hardmetals and Other Hard Materials”*, 2nd ed. International Carbide Data, 1992.
- [13] L. I. Frayman and M. Klingensmith, “Advancements in Cemented Carbide Products & Processing”, in *APMI Monthly Technical Meeting*, 2009.
- [14] M. Schwander and K. Partes, “A review of diamond synthesis by CVD processes”,

- Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 1287–1301, 2011.
- [15] S.-T. Lee, Z. Lin, and X. Jiang, “CVD diamond films: nucleation and growth”, Hong Kong, 1999.
- [16] J. J. Gracio, Q. H. Fan, and J. C. Madaleno, “Diamond growth by chemical vapour deposition”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 37, 2010.
- [17] K. E. Spear and J. P. Dismukes, “*Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*”, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 1994.
- [18] E. R. Edwards, “Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante CVD sobre carboneto de tungsténio”, São José dos Campos, 2008.
- [19] E. Salgueiredo, M. Amaral, M. A. Neto, A. J. S. Fernandes, F. J. Oliveira, and R. F. Silva, “HFCVD diamond deposition parameters optimized by a Taguchi Matrix”, *Vacuum*, vol. 85, no. 6, pp. 701–704, 2011.
- [20] Q. P. Wei, Z. M. Yu, L. Ma, D. F. Yin, and J. Ye, “The effects of temperature on nanocrystalline diamond films deposited on WC-13 wt.% Co substrate with W-C gradient layer”, *Appl. Surf. Sci.*, pp. 1322–1328, 2009.
- [21] F. Pires, Tese de Mestrado: “Diamante nanocristalino CVD sobre graus WC-Co submicrométricos”, Universidade de Aveiro, 2011.
- [22] W. Kulisch and C. Popov, “On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films” *Phys. status solidi*, vol. 203, no. 2, pp. 203–219, Feb. 2006.
- [23] Y. F. Zhang, F. Zhang, Q. J. Gao, X. F. Peng, and Z. D. Lin, “The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 10, pp. 1523–1527, 2001.
- [24] M. Belmonte, A. J. S. Fernandes, F. M. Costa, F. J. Oliveira, and R. F. Silva, “Adhesion behaviour assessment on diamond coated silicon nitride by acoustic emission”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 733–737, 2003.
- [25] F. H. Sun, Z. M. Zhang, M. Chen, and H. S. Shen, “Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, pp. 711–718, 2003.
- [26] P. W. May, W. J. Ludlow, M. Hannaway, P. J. Heard, J. A. Smith, and K. N. Rosser, “Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, pp. 105–117, 2008.
- [27] F. Sun, Y. Ma, B. Shen, Z. Zhang, and M. Chen, “Fabrication and application of nano-microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, pp. 276–282,

- 2008.
- [28] K. Kanda *et al.*, “Application of diamond-coated cutting tools”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 73, pp. 115–120, 1995.
- [29] J. Zhang, B. Shen, and F. Sun, “Development of nano-diamond coated tools and their cutting performance in drilling CFRP” 2011, pp. 33–37.
- [30] M. S. Uddin, K. H. W. Seah, X. P. Li, M. Rahman, and K. Liu, “Effect of crystallographic orientation on wear of diamond tools for nano-scale ductile cutting of silicon” *Wear*, vol. 257, pp. 751–759, 2004.
- [31] M. S. Kadam and S. S. Pathak, “Experimental Analysis and Comparative Performance of Coated and Uncoated Twist Drill Bit Dry Machining”, *International J. Res. Mech. Eng. Technol.*, vol. 1, pp. 33–37, 2011.
- [32] J. P. Manaud, A. Poulon, S. Gomez, and Y. Le Petitcorps, “A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 2, pp. 222–231, Nov. 2007.
- [33] R. Polini, F. Bravi, F. Casadei, P. D. ’ Antonio, and E. Traversa, “Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 726–730, 2002.
- [34] Z. Xu, L. Lev, M. Lukitsch, and A. Kumar, “Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, pp. 461–466, 2007.
- [35] R. Polini, F. Bravi, G. Mattei, G. Marcheselli, and E. Traversa, “Effect of WC grain growth inhibitors on the adhesion of chemical vapor deposition diamond films on WC-Co cemented carbide”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 242–248, 2002.
- [36] G. Straffelini, P. Scardi, A. Molinari, and R. Polini, “Characterization and sliding behavior of HFCVD diamond coatings on WC-Co”, 2001.
- [37] “HAM Precision - Drilling.” Disponível: [http://www.hamprecision.com/HAM\\_Drilling.asp](http://www.hamprecision.com/HAM_Drilling.asp). [Acedido: 19-Fev-2019].
- [38] P. Castro, “Método De Taguchi: Controlo De Qualidade Com Recurso Não Convencional Ao Desenho Estatístico De Experiências (Doe)”, *Instituto Português de Administração de Marketing (IPAM)*. .
- [39] “S. Pratas, Tese de Mestrado: "Implementação de ferramentas de diamante CVD na indústria do metal duro", Universidade de Aveiro, 2015.
- [40] “CemeCon - The Tool Coating | CemeCon.” Disponível: <https://www.cemecon.de/en>. [Acedido: 07-Out-2019].

# Anexos

*Procedimentos para utilização do Reator HFCVD*



**DURIT** - Metalurgia Portuguesa do Tungsténio



**Figura 1:** Reator HFCVD.

**1 - APLICAÇÃO:** Revestimento de ferramentas de corte com um filme fino de diamante.

## 2 - Procedimentos

### 1º Passo: Água

- Abrir a água junto do forno HIP 2;
- Abrir a torneira junto ao reator;
- Confirmar se as torneiras junto à câmara do reator estão abertas.

### 2º Passo: Quadro elétrico/computador

- Ligar no quadro elétrico;
  - Disjuntor geral
  - Disjuntor referente ao reator
  - Disjuntor do ventilador de câmara de gases
  - Disjuntor do chiller
- Ligar diferencial no reator (parte lateral);
- Ligar computador;
- Correr atalho "...", que se encontra na barra de ferramentas.

### 3º Passo: Gases

- Abrir botijas de gás, que se encontram no armário de gases;
- Abertura na parede das válvulas de gases.



**Figura 2:** Painel de gases.

### 3º Passo: Abertura da câmara do reator

- Abertura da porá câmara é feita premindo no botão da esquerda continuamente e a manete do lado direito controla a subida e descida da mesma (abrir apenas quando a pressão interna for igual à pressão da atmosfera).

### 4º Passo: Preparação filamentos

- Devem ser postas 6 linhas de filamentos pela seguinte ordem;
- Garantir que os filamentos estão sujeitos a uma tensão moderada.

### 5º Passo: Verificação antes de iniciar o ciclo

### 6º Passo: Definir os parâmetros a usar através do programa

- Settings 1: Load (parâmetros de deposição a usar)

**Nota:** Os parâmetros podem ser alterados a qualquer momento: Ecrã controlo – modify ou em Settings 1



**Figura 3:** Sistema de controlo/aquisição de dados.



7º Passo: Término do ciclo

- Terminada a deposição aparece no ecrã a verde “Complete the CVD process”;
- Quando a pressão atingir 0 mbar ou perto, fechar os gases;
- Carregar continuamente no botão RESET;
- Ouvir o sinal sonoro e primir READY;
- Fechar o programa;
- Desligar tudo incluindo o que foi ligado no PASSO 1, 2 e 3.

EM CASO DE EMERGÊNCIA PARA INTERROMPER O CICLO:

- Pausar o ciclo – STOP + confirmação;
- Baixar temperatura até 750 °C;
- Metano OFF;
- Esperar 30 min (15 min para estabilizar e 15 min para baixar temperatura);
- RESET (5 s);
- Exit;
- Fazer a purga de gás na câmara;
- Desligar tudo.

**I. Pré-tratamentos efetuados a brocas de metal duro**

- 1- Receção das ferramentas, triagem (tamanho e forma), colocação nos suportes de lavagem;
- 2- Limpeza ultrassónica com etanol (5 minutos) para eliminar contaminantes, seguida de secagem;  
(Este passo pode ser trocado por limpeza com vapor de água).
- 3- Mudança de recipientes e de suportes (para a primeira fase dos tratamentos com ácido);
- 4- Tratamento químico por ultrassons com “Murakami” (**10g KOH + 10g C<sub>6</sub>FeK<sub>3</sub>N + 100 ml H<sub>2</sub>O**) – 30 minutos;
- 5- Limpeza ultrassónica com água destilada (10 minutos), seguida de secagem.
- 6- Mudança de recipientes e de suportes para segunda fase de tratamentos ácidos;
- 7- Mergulhar as brocas no tratamento ácido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> numa proporção de **7:1**) com ultrassons (5 segundos cada uma) seguido de lavagem imediata com água corrente;
- 8- Mudança de recipientes;
- 9- Colocar as brocas nos novos recipientes com água destilada e lavar em ultrassons – 10 minutos;
- 10- Mudança de recipientes e de suportes das brocas;
- 11- “Seeding” em etanol e com ultrassons – 30 minutos;
- 12- Mudança de recipiente;
- 13- 1 minuto de limpeza ultrassónica em etanol renovado;
- 14- Repetir o passo anterior;
- 15- Secagem e armazenamento em local seco e limpo.