

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ADESÃO DE FILME AUTO-SUSTENTADO DE DIAMANTE CVD EM  
METAL DURO<sup>1</sup>**

Sérgio Ivan dos Santos

Tese realizada sob a orientação do Dr. João Alziro Herz da Jornada e da Dra. Naira Maria Balzaretto, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS, em preenchimento final dos requisitos para a obtenção de grau de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto alegre, agosto de 2004.

---

<sup>1</sup> Este trabalho foi financiado parcialmente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

## Agradecimentos

Todo trabalho científico antes de ser uma obra individual, é a realização de muitas gerações da humanidade, e agradeço a este esforço e a comunidade científica.

A minha família, meu pai Valdemar, minha mãe Izabel, meu irmão Fernando, meus cunhados Marga, Claudia, Francisco, Ricardo, meus sogros Cláudio e Lisara. A minha companheira e incentivadora Dra. Adriana Pires Neves e também minha esposa.

Estarei sempre em dívida com meus orientadores João A. H. da Jornada e Naira M. Balzaretto, muito obrigado, pelo apoio conhecimento e amizade.

Aos colaboradores ao longo deste trabalho, Altair S. Pereira, Carlos A. M. Casanova, Cleiton Teixeira, Clovis L. Fritsen.

A todas as pessoas que fizeram a história do LAPMA.

Aos amigos e ao Vinícius Balzaretto, um eficiente administrador e é meu amigo.

<b>Sumário</b>	
<b>Resumo</b>	5
<b>Abstract</b>	7
<b>1. Introdução</b>	9
<b>2. Filmes de diamante CVD</b>	18
2.1 O carbono nas fases diamante e grafite	18
2.2 Deposição de diamante por CVD	19
2.3 Filmes de diamante para recobrimento de ferramentas de corte	21
2.4 Corte de filmes de diamante	25
<b>3. Processos de união de diamante CVD e metal duro</b>	28
3.1 União de filme de diamante em substrato de metal duro	29
3.2 Brasagem reativa de filmes de diamante	30
3.2.1 Meio de brasagem	32
3.2.2 Equipamentos e técnica para brasagem reativa convencional	34
3.3 Adesão de filme de diamante em metal duro em altas pressões e altas	38
temperaturas	
3.3.1 Equipamentos e dispositivos para processamento em altas pressões	38
3.3.2 Procedimento experimental	41
<b>4. Técnicas de caracterização</b>	43
4.1 Ensaios de resistência mecânica	43
4.1.1 Ensaio de tração	44
4.1.2 Ensaio de cisalhamento	46
4.2 Técnicas analíticas	48

4.2.1 MEV e EDS	48
4.2.2 Microespectroscopia Raman	48
4.2.3 Microscopia ótica	49
4.2.4 Difração de raios x	49
<b>5. Desenvolvimento experimental e resultados</b>	<b>51</b>
5.1 Brasagem em vácuo de filmes de diamante em metal duro	51
5.2 Avaliação da aderência do diamante em metal duro brasado com liga AgCuTi	52
5.2.1 Efeito do polimento dos filmes de diamante na aderência	53
5.2.2 Efeito do tempo, da temperatura e do vácuo durante a brasagem	55
5.2.3 Análise da região de brasagem por MEV e EDS	60
5.3 Processamento em alta pressão	67
5.3.1 Avaliação da aderência após processamento em altas pressões e altas temperaturas	67
5.3.2 Análise das amostras processadas em alta pressão e alta temperatura	73
<b>6. Conclusões</b>	<b>92</b>
6.1 Futuros trabalhos para a continuidade do trabalho	96
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>97</b>
<b>Apêndice A - Afiação de ferramentas de corte diamantadas para torneamento</b>	<b>103</b>

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver conhecimento científico e tecnológico sobre o mecanismo de adesão de filmes de diamante CVD em metal duro. Foi estudado de forma sistemática o processo de brasagem reativa convencional em vácuo, com liga de AgCuTi, onde foram avaliados os efeitos do tempo, da temperatura e da atmosfera durante o processo de brasagem. O grau de aderência foi avaliado por um ensaio de tração mecânica adaptado. Os melhores resultados foram obtidos para brasagem em vácuo, em temperaturas na faixa de 900 a 920 °C e tempos de 3 a 20 minutos.

Tendo em vista as limitações da brasagem em vácuo, relacionadas à reatividade do elemento reativo, o Ti, a baixa resistência da liga (à base de cobre e prata, que são metais macios) e a necessidade de uma atmosfera controlada para evitar a oxidação do próprio diamante na faixa de temperatura utilizada, foi desenvolvido neste trabalho um novo método de Adesão e brasagem de filmes auto-sustentados de diamante CVD em metal duro. Este método utiliza altas pressões e altas temperaturas para promover a adesão, utilizando câmaras simples e de baixo custo. Os resultados obtidos mostraram ser possível unir diamante ao metal duro com ou sem o material de adição, em condições de pressão e temperatura adequadas. As vantagens de utilizar alta pressão relacionam-se à possibilidade de manter o diamante estável em altas temperaturas, minimizar as falhas de preenchimento na interface entre o diamante e o metal duro, facilitar a difusão na interface, através das fronteiras de grão, promover o ancoramento e minimizar a espessura da película de brasagem quando utilizado o material de adição. O grau de aderência das amostras foi avaliado através de um ensaio de cisalhamento e os resultados foram excelentes.

No caso da adesão direta em altas pressões, sem o material de adição, o mecanismo responsável pela aderência provavelmente está relacionado ao ancoramento induzido pela

pressão e à difusão do cobalto, presente no metal duro, para a interface com o diamante, servindo como uma espécie de “cola”. Entretanto, esta “cola” atua como catalisador para o carbono e pode interferir na estabilidade do filme de diamante. De fato, para adesão direta a 2,5 GPa e 1200 °C, observou-se a completa grafitização do filme de diamante. Este grafite apresentou alto grau de cristalinidade e de orientação preferencial, com planos basais não paralelos à superfície de interface. Para adesão direta a pressões dentro da região de estabilidade termodinâmica do diamante, este permaneceu íntegro e, inclusive, observou-se uma melhora na cristalinidade para adesão direta a 7,7 GPa e 1500 °C. Na adesão direta em alta pressão, é preciso levar em consideração a cinética do processo de adesão, relacionada à difusão do cobalto, e a estabilidade de fase do diamante. Na brasagem em alta pressão, foram obtidos resultados positivos para processamentos a 2,5 GPa e 4 GPa, na mesma faixa de temperatura utilizada na brasagem convencional. Como estas temperaturas são menores, não houve grafitização do filme a 2,5 GPa. A 7,7 GPa, a liga ficou completamente aderida ao diamante e não houve a união com o metal duro. Isso ocorreu pela diferença de compressibilidade da liga em relação ao diamante e ao metal duro.

Foram produzidas algumas ferramentas utilizando a brasagem convencional, as quais foram afiadas e testadas em condições de usinagem, com resultados satisfatórios.

## Abstract

The aim of this work was to study the mechanisms of adhesion between CVD diamond films and hardmetal substrates. The conventional brazing process, under vacuum and high temperatures, with AgCuTi alloy, was systematically investigated in order to elucidate the effect of the brazing time, temperature and atmosphere. The adhesion was evaluated through an adapted tensile strength test. The best results were obtained for brazing in vacuum, for temperatures in the range of 900 to 920 °C, and during 3 to 20 min.

Taking into account the limitations of the conventional reactive brazing, related to the high reactivity of the reactive element of the brazing material, Ti, the low strength of the alloy, based on copper and silver soft metals, and the requirement of a controlled atmosphere to avoid the oxidation of the diamond film itself in the high temperature environment, a new method for brazing and direct adhesion diamond films in hardmetal was developed. This method employs high pressure and high temperature to promote the adhesion, using simple and low cost high pressure apparatus. The results showed that it is possible to bind diamond to hardmetal with or without the brazing alloy, in appropriate pressure and temperature conditions. The advantages of using high pressure are related to the stability of the diamond phase under the required high temperature, the minimization of the voids in the interface between diamond and hardmetal, and the enhancement of the diffusion along the interface, through the grain boundaries, minimizing the thickness of the brazing filler, in the case it is used. The adhesion of the samples was evaluated through an adapted shear stress test and the results were excellent.

In the case of high pressure direct adhesion, without the brazing alloy, the mechanism responsible for the adhesion is probably related to the anchoring induced by pressure and to the cobalt diffusion, from inside the hardmetal to the interface with diamond, acting as a kind

of glue. However, this glue acts as a catalyst for carbon and can induce a phase transformation. In fact, for direct adhesion at 2,5 GPa and 1200 °C, the film transformed to graphite. The graphite presented high degree of crystallinity and high texturization, with basal planes not parallel to the interface. For direct adhesion at pressures inside the thermodynamic stability range of diamond, the film remained intact and, also, improved its crystallinity when processed at 7,7 GPa and 1500 °C. For direct adhesion under high pressure, it is necessary to consider the kinetics of the adhesion process, related to the cobalt diffusion and, also, the stability of the diamond film. For brazing under high pressure, the best results were obtained for samples processed at 2,5 and 4 GPa, in the same temperature range as in the case of conventional brazing, under vacuum. At 7,7 GPa, the alloy was totally adhered to the diamond film and there was no adhesion to the hardmetal. This probably happened as a consequence of the differences in the compressibility of the alloy compared to diamond and hardmetal.

Diamond coated tools were produced by conventional brazing process. These tools were tested in machining conditions and the results were satisfactory.

# 1. Introdução

O diamante sempre despertou interesse da humanidade pela sua beleza, raridade e extrema dureza. A origem da palavra **diamante** vem do grego: 'adamas' significa invencível e 'diaphanes' significa transparente. Os gregos acreditavam serem lascas de estrelas que caíram na Terra. Apenas em 1797 foi revelada a sua composição química: S. Tennant, ao queimar diamante na presença de oxigênio, observou a formação de dióxido de carbono e cinzas, comprovando que diamante é uma das formas de carbono. Como o diamante tem uma densidade maior do que a do grafite, era natural esperar que o uso de pressões elevadas fosse indicado para a conversão de outras formas de carbono em diamante. Durante um século e meio após a descoberta de Tennant, muitos reivindicaram ter conseguido realizar a síntese de

diamante, porém nenhum dos experimentos foi reprodutível ou conclusivo. De fato, para transformar grafite em diamante, são necessárias pressões entre 11 e 12 GPa<sup>2</sup>, e temperaturas entre 2700 e 3700 °C. A adição de catalisadores na síntese reduz a pressão necessária para a faixa de 5 a 6 GPa, em temperaturas da ordem de 1500 °C, dependendo do metal catalisador. Porém, é pouco provável que os experimentos realizados àquela época tenham atingido tais condições de processamento.

A tecnologia de altas pressões foi desenvolvida a partir dos trabalhos de Bridgman [Bri46], na primeira metade do século XX. Nesta mesma época, o surgimento de novos materiais, como o metal duro (carboneto de tungstênio sinterizado com um ligante metálico, em geral cobalto), permitiu a construção de equipamentos capazes de gerar e suportar as condições necessárias para a síntese de diamante, em altas pressões e altas temperaturas. Entretanto, somente em 1955 foi publicado na revista *Nature* o artigo *Man-made Diamonds* [BHS+55], onde pesquisadores da General Electric relatam a obtenção de diamante sintético pela primeira vez em laboratório, de forma reprodutível.

No Brasil, o primeiro diamante artificial foi produzido em 1987 no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física da UFRGS. Atualmente, no País, o domínio da tecnologia de produção de grãos de diamante em altas pressões restringe-se a duas universidades, UFRGS e UENF.

As propriedades ímpares do diamante, que o tornam extremamente atraente para um grande número de aplicações, incluem dentre outras: elevadíssimo valor de dureza, (o material mais duro que existe e considerado *material superduro*); condutividade térmica cerca de cinco

---

<sup>2</sup> 1 GPa = 10<sup>9</sup> Pa  $\cong$  10.000 atm

vezes maior que a do cobre à temperatura ambiente; inércia química; baixo coeficiente de atrito; baixa densidade, e compatibilidade biológica.

Nas últimas quatro décadas, o uso do diamante vem crescendo gradativamente em muitas aplicações industriais como, por exemplo, na usinagem de ligas de alumínio silício hipereutéticas e outros materiais não ferrosos muito abrasivos [Pie93]. Para usinagem dos materiais de extremo poder abrasivo as ferramentas de corte diamantadas são as que apresentam as melhores condições para executar a tarefa e, para algumas necessidades, são as únicas alternativas.

As ferramentas diamantadas podem ser genericamente separadas em duas categorias: os abrasivos, cuja principal característica é a ausência de uma geometria de corte definida, e na outra categoria estão as ferramentas de geometria definida monocortantes, onde se empregam os monocristais de diamante e insertos de compactos de diamante policristalino (PCD). Usando as ferramentas diamantadas é possível usinar, com alto rendimento, vários materiais como, por exemplo, fibra de vidro, grafite, fibra de carbono e ligas de AlSi extremamente abrasivas, usadas na indústria automotiva, além de madeira, rochas, concreto, etc. Um dos fatores responsáveis pelo crescimento em volume e importância do uso das ferramentas diamantadas foi o desenvolvimento tecnológico que viabilizou a produção de diamante sintético através de técnicas de alta pressão e alta temperatura. Mais recentemente, filmes de diamante produzidos por deposição química a partir do vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), em baixa pressão e temperatura elevada (entre 600 °C e 1000 °C), estão sendo introduzidos no mercado para uso em escala industrial [SBC+00]. O impacto na indústria provocado pela introdução do diamante sintético foi grande e atualmente aproximadamente 92 % do diamante para fins industriais é de origem sintética [Fie92], e produzido principalmente por técnicas de alta pressão e alta temperatura.

O desenvolvimento da tecnologia para geração de altas pressões e altas temperaturas na década de 50 [Nas93] possibilitou a síntese do diamante a partir do grafite, em condições termodinâmicas onde o diamante é a fase de maior estabilidade do carbono. Esta fase é retida metaestavelmente à pressão e temperatura ambientes devido à alta barreira de energia envolvida na cinética da transformação  $\text{diamante} \rightleftharpoons \text{grafite}$ . Através desta tecnologia são produzidos grãos de diamante com ampla variedade de tamanhos e propriedades, e são crescidos monocristais de diamante com vários quilates. A tecnologia de geração de alta pressão e alta temperatura viabiliza também a sintetização de nitreto de boro cúbico (c-BN) e a produção de compactos de diamante policristalino (PCD), e de c-BN (PCBN) [Gar88]. Muito embora o c-BN tenha uma dureza inferior a do diamante, este material também é considerado *superduro* [Gar88], tendo a vantagem sobre o diamante de poder ser usado na usinagem de materiais ferrosos, onde o diamante se desgasta muito pela afinidade com o Fe. Juntamente com o diamante, o cBN é amplamente utilizado na indústria de abrasivos, na produção de ferramentas de corte, usinagem em geral, mineração, perfuração, indústria automotiva, aeroespacial, moveleira, etc. O Brasil importa o diamante sintético e o c-BN que consome, seja na forma de grãos abrasivos ou de compactos destes dois materiais superduros.

No que diz respeito à técnica de deposição de filmes de diamante, na década de 50 foram publicados os primeiros resultados sobre a nucleação de diamante em baixa pressão e alta temperatura, a partir da pirólise de materiais carbonáceos (CVD). Entretanto, as taxas de crescimento eram extremamente baixas, na faixa de 0,1 nm/h, e não havia seletividade, ou seja, além de diamante, cresciam grafite e outras formas de carbono, limitando o uso da técnica. Na década de 60, foram concentrados esforços no sentido de atacar seletivamente o grafite durante a deposição CVD, o que foi conseguido com êxito através da adição de hidrogênio atômico no processo. A partir da década de 80, a técnica CVD ativada com

hidrogênio foi amplamente disseminada [SBA00] e algumas aplicações industriais começaram a surgir a partir da década de 90. Nesta época foi desenvolvida a tecnologia de produção de filmes de diamante, porém os procedimentos experimentais para se conseguir filmes de boa qualidade, com alta taxa de nucleação e de crescimento, continuam sendo investigados. Atualmente um dos enfoques da pesquisa nesta área abrange o estudo sobre as possíveis aplicações para o diamante CVD, como alternativa viável para muitas das necessidades de cunho tecnológico como, por exemplo: recobrimento de ferramentas de corte, janelas óticas, substratos para microeletrônica e dissipadores térmicos [Sus00]. A grande vantagem desta técnica é a possibilidade de crescer filmes com grande área. A espessura do filme é determinada pelo tempo de deposição, com taxas de crescimento na faixa de 1 a 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ , dependendo da técnica utilizada. Os filmes para recobrimento de superfícies têm, tipicamente, algumas dezenas de micrometros. Excepcionalmente, é possível depositar bolachas de diamante com diâmetro de 10 cm e espessura da ordem de 1 cm, para aplicações específicas, apesar do custo envolvido ser usualmente proibitivo.

A área de interesse do presente trabalho é o recobrimento de ferramentas monocortantes de metal duro com filmes espessos (acima de 100  $\mu\text{m}$ ) de diamante CVD. Estas ferramentas diamantadas têm aplicação imediata na usinagem de materiais abrasivos não-ferrosos. Por se tratar de um filme espesso de diamante, sua função na ferramenta é equivalente a de um inserto de PCD, com a vantagem de não apresentar, na sua microestrutura, uma fase ligante metálica. Além disso, a área recoberta pelo filme pode ser bastante grande, comparada à área de um PCD produzido em altas pressões e altas temperaturas. Por outro lado, tanto o PCD como o filme de diamante CVD, apresentam tenacidade consideravelmente superior a de um monocristal de diamante, quando utilizados como aresta de corte. Na literatura existem trabalhos comparando o desempenho de

ferramentas de corte feitas com PCD, PcBN e recobertas com filme fino de diamante [UFB02, UWB03,Sus00]. Dependendo do tipo de aplicação, a ferramenta recoberta com diamante CVD por deposição direta terá um melhor desempenho. Entretanto, garantir uma boa aderência entre o filme e o substrato de metal duro ainda é um desafio tecnológico.

Com efeito, o preço desses insertos é elevado devido, não apenas ao custo do recobrimento com diamante, mas também a problemas com a tecnologia de união entre o diamante e a base de metal duro. Normalmente este recobrimento pode ser feito de duas maneiras, sendo que, em ambos os casos, existem sérios problemas de adesão, o que limita muito o desempenho do inserto. Por um lado, pode-se depositar um filme fino de diamante diretamente sobre o substrato de metal duro. Neste caso, o metal utilizado como ligante na sinterização do metal duro, geralmente o cobalto, tem efeito deletério sobre a aderência do filme no substrato, pois favorece a transformação do diamante em grafite nas condições utilizadas para deposição do filme. Como consequência, faz-se necessário um pré-tratamento no metal duro, que acaba fragilizando a sua superfície. Por outro lado, pode-se produzir em separado um filme auto-sustentado de diamante, que é cortado e brasado sobre o metal duro. Neste caso a resistência do material de brasagem, geralmente à base de cobre (pois não se pode usar uma temperatura de brasagem muito alta sob pena de grafitizar o diamante), bem como a própria adesão da brasagem, são fatores muito limitantes da resistência mecânica. Além disso, o processo de brasagem, por ser reativo, é complicado, exigindo controles rigorosos da atmosfera (ou vácuo) e dos outros parâmetros de processo.

Dispositivos construídos segundo estas duas técnicas têm sido usados recentemente, porém em número relativamente limitado, por questões de custo/benefício. O benefício está relacionado à possibilidade de aliar as propriedades ímpares do diamante às propriedades

mecânicas excelentes do metal duro, às custas de um processo eficaz de união entre estes dois materiais, acrescido ao custo de produção do filme.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver conhecimento científico que permita, não apenas um melhor entendimento sobre o processo de união de diamante CVD em metal duro, mas também investigar novas possibilidades de promover uma união eficaz, preservando as qualidades de ambas as partes. Além disso, este trabalho possibilitou obter conhecimento tecnológico sobre a produção, afiação e uso de insertos de diamante. Este estudo foi realizado a partir de três abordagens: (1) brasagem reativa, em atmosfera controlada e em alta temperatura, com liga de AgCu-Ti como meio de brasagem; (2) brasagem reativa em altas pressões e altas temperaturas, utilizando o mesmo meio de brasagem, e (3) adesão direta do filme de diamante em metal duro em altas pressões e altas temperaturas (ADAPAT), sem liga de brasagem. Os dois últimos procedimentos são inovadores e são objeto de depósito de patente junto ao INPI (PI 0401449-9 depositado em 06 de maio de 2004). Dentre os efeitos benéficos da alta pressão para promover melhora da adesão em processamentos em alta temperatura, pode-se ressaltar que a pressão tende a estabilizar a fase diamante, evitando a grafitização quando se aplicam as altas temperaturas necessárias para a união ao substrato. Isto viabiliza melhores ligações químicas e pode reduzir defeitos no diamante. Adicionalmente, a alta pressão elimina vazios na interface entre o diamante e o substrato, promovendo um contato íntimo entre ambos, sem bolhas e viabilizando também uma eventual película de brasagem muito fina. A alta pressão facilita a penetração do ligante ou material de brasagem em interstícios e fronteiras de grão, aumentando ainda mais a adesão através do mecanismo de ancoragem. Além disso, o tratamento em altas pressões e altas temperaturas tende a melhorar a qualidade do metal duro,

o que é particularmente importante no caso do filme depositado diretamente sobre o substrato que sofreu pré-tratamento para eliminação do cobalto da superfície.

O desenvolvimento deste trabalho foi possível graças à larga experiência em processamentos em altas pressões e altas temperaturas da equipe do LAPMA, que, além de ser pioneiro no Brasil na síntese de diamante por altas pressões e altas temperaturas, também é pioneiro no país na produção de filmes de diamante pela técnica CVD [Fri96; San97; Kin99; Cas].

A apresentação do trabalho abordará os seguintes temas nos capítulos subseqüentes: No capítulo dois, são apresentadas as características e propriedades dos filmes de diamante CVD voltadas para seu uso em ferramentas de corte, e são discutidos alguns detalhes sobre o processo de deposição destes filmes. Além disso, são apresentados os procedimentos utilizados para o corte do filme.

No capítulo três são descritos os três procedimentos utilizados para a produção dos insertos a partir de filmes espessos de diamante CVD e substratos de metal duro: brasagem reativa convencional, brasagem reativa em altas pressões e altas temperaturas, e adesão direta em altas pressões e altas temperaturas (ADAPT).

O capítulo quatro é dedicado à apresentação das técnicas analíticas empregadas para avaliar os insertos produzidos. Para avaliação da aderência, foram adaptados ensaios de tração e de cisalhamento. A análise da interface onde ocorre a adesão foi feita através de difração de raios x, microespectroscopia Raman, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microsonda eletrônica acoplada (EDS).

No capítulo cinco são apresentados e discutidos os resultados obtidos, de forma comparativa, relativos aos três procedimentos utilizados para promover a união entre o diamante CVD e o metal duro. Estes resultados compreendem os valores dos ensaios de tração

e de cisalhamento, utilizados para quantificar a aderência, e os resultados das análises de composição de fases e de elementos na região de interface.

No capítulo seis são apresentadas as conclusões e as perspectivas de continuidade deste trabalho.

No apêndice A, é apresentada a metodologia utilizada para a afiação dos insertos produzidos, utilizando uma retífica universal e dispositivos projetados e desenvolvidos neste trabalho.

## **2. Filmes de diamante CVD**

Neste capítulo são apresentadas características e propriedades dos filmes de diamante voltadas para seu uso em ferramentas de corte, e são discutidos alguns detalhes sobre o processo de deposição destes filmes. Além disso, são apresentados os procedimentos utilizados para o corte do filme.

### **2.1 O carbono nas fases diamante e grafite.**

O diamante é uma fase cristalina do carbono, com rede cúbica de face centrada, onde os átomos formam ligações do tipo  $sp^3$ . A região de estabilidade termodinâmica está situada acima de 1.4 GPa à temperatura ambiente. Em pressões menores que 1.4 GPa, o grafite, que

tem rede hexagonal contendo átomos com ligações do tipo  $sp^2$ , é a fase estável do carbono [Fig.2.1].

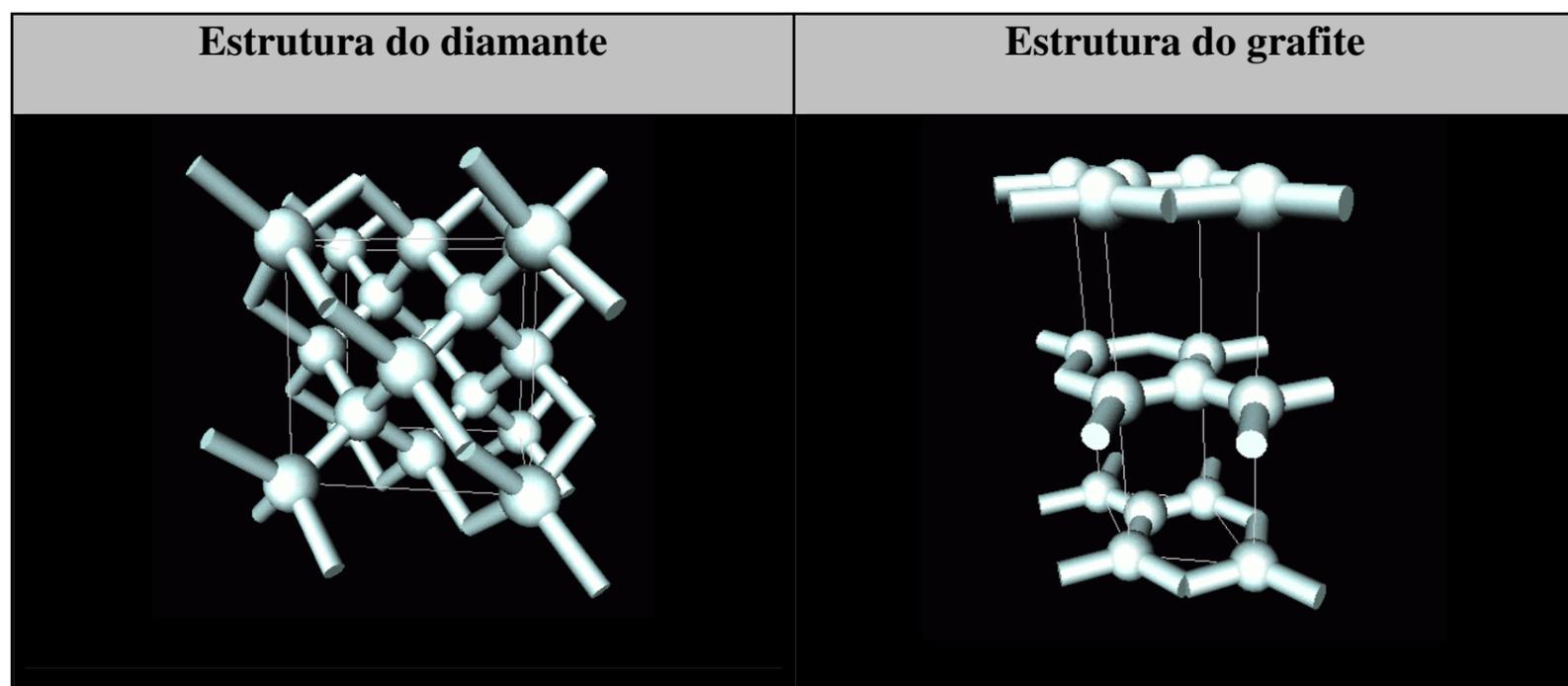


Figura 2.1 – Estrutura do diamante e do grafite.

Não obstante o diamante e grafite apresentarem uma pequena diferença em termos de energia livre, a conversão de uma fase para outra é muito difícil devido à grande barreira cinética existente entre estas duas fases, em virtude da natureza distinta de suas ligações químicas. Essa barreira de energia é responsável pela metaestabilidade relativa entre as fases. Por isso, além da alta pressão para conversão de grafite em diamante, em geral é utilizado outro agente para ativar esta conversão, como alta temperatura e um catalisador [San97].

## 2.2- Deposição de diamante por CVD.

Um filme de diamante CVD é constituído por grãos de diamante unidos entre si, formando um agregado policristalino. Esta estrutura policristalina pode ser auto-sustentada [Fig. 2.2] e as propriedades mecânicas destes filmes por vezes podem ser distintas entre diferentes filmes, dependendo das condições em que ocorreu a deposição.

Na deposição de filmes de diamante CVD, as condições são de alta temperatura e pressão abaixo da atmosférica, e, portanto, a nucleação e o crescimento do diamante ocorrem

totalmente fora da região de estabilidade termodinâmica. O processo de deposição química a vapor está baseado na dissociação de moléculas por ativação térmica, com conseqüente deposição de átomos num substrato, que constituirão os núcleos de uma nova fase. No caso da deposição de diamante, um gás carbonáceo (metano, por exemplo) é adicionado a uma grande quantidade de hidrogênio (tipicamente 1% de CH<sub>4</sub>), podendo conter outros componentes, como o oxigênio. Durante o processo ocorre a formação de uma grande quantidade de hidrogênio atômico, produzido por ativação. O carbono proveniente da dissociação do metano é depositado no substrato que deve estar aquecido na faixa de 600 a 1000 °C. A pressão dos gases no ambiente de deposição é da ordem de mPa. Por flutuações estatísticas surgem núcleos de diamante (átomos de C com ligações sp<sup>3</sup>) no substrato, bem como de grafite e carbono amorfo. Apesar do processo ainda não ser totalmente entendido, acredita-se que, por ataque químico seletivo através do hidrogênio atômico, a fase diamante acaba prevalecendo e os grãos vão crescendo pela adição de átomos de carbono. Os diferentes tipos de equipamentos e os parâmetros adequados para as condições de deposição são discutidos amplamente em artigos de revisão [Kob93, SBD88, Sea95, Fri96, SBA00].

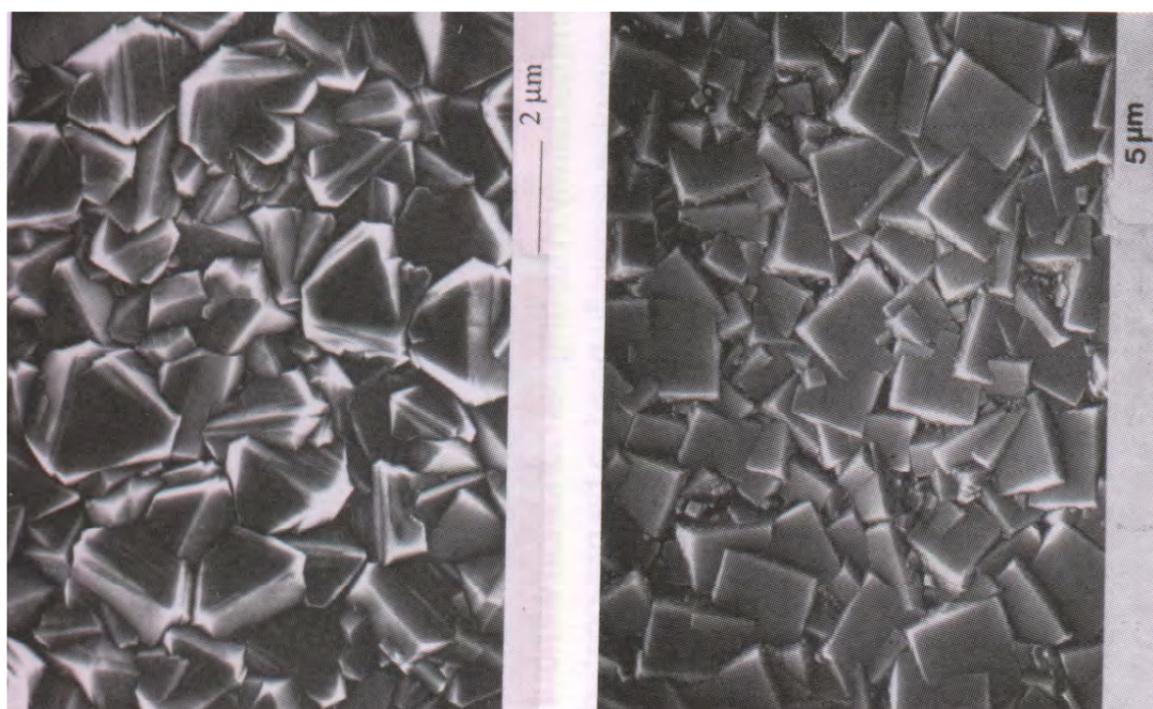


Figura 2.2 – Filme de diamante CVD, vista superior da superfície crescimento.

Atualmente o silício é o material mais usado como substrato na deposição de diamante CVD e, na maioria dos casos, ele sofre algum tipo de pré-tratamento antes da deposição. É necessário ter em vista que a nucleação do diamante CVD é um processo complexo no qual muitos mecanismos podem estar envolvidos, e que, até hoje, não estão totalmente esclarecidos [Fri96]. A nucleação do diamante é observada em vários tipos de materiais usados como substratos e há especial interesse em substratos que possam ser reutilizados no caso de deposição de filmes auto-sustentados, uma vez que o silício precisa ser atacado quimicamente após a deposição para sua remoção [Luc02]. Durante o estágio de nucleação do diamante CVD, várias características do substrato afetam a densidade de nucleação. Por exemplo, em substrato de Si altamente polido a taxa de nucleação é muito baixa. Porém quando é realizado algum tipo de pré-tratamento do substrato, esta taxa de nucleação pode ser intensificada, auxiliando a formar um filme que recobre todo o substrato. Dependendo da taxa de nucleação e das condições de deposição, a coalescência dos grãos para a formação do filme pode ser favorecida ou dificultada, de maneira inversamente proporcional a do crescimento dos grãos. Estas condições de deposição referem-se à temperatura do substrato, pressão, composição de gases, etc. A espessura do filme é determinada pelo tempo de duração do processo e, na prática, as taxas de deposição situam-se na faixa entre 1 e 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ , dependendo das condições de deposição.

### 2.3 - Filmes de diamante para recobrimento de ferramentas de corte.

A síntese de diamante por CVD viabiliza a obtenção de filmes com uma incrível variedade de propriedades mecânicas, óticas, elétricas e grau de pureza e, principalmente, com a possibilidade de recobrir grandes áreas. Estas propriedades podem ser controladas pela técnica e parâmetros escolhidos para o processo de deposição. As propriedades adequadas

para o uso do filme em ferramentas, que exigem alta resistência ao desgaste, por exemplo, são diferentes das propriedades adequadas para uso do filme para janelas óticas ou para dissipadores térmicos. Normalmente, filmes espessos de diamante são crescidos em substratos de Si que têm a forma de discos com diâmetros que podem alcançar mais de 10 cm, dependendo da potência do equipamento utilizado.

Neste trabalho utilizamos filmes de diamante de aproximadamente 0,5 mm de espessura e 5 cm de diâmetro, crescidos sobre substrato de Si num reator CVD com plasma de microondas, com uma mistura de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> [Fri96]. Após a deposição, o substrato de Si é removido através de ataque químico com ácido (HNO<sub>3</sub>:HF na proporção 3:1), deixando o filme de diamante auto-sustentado. As condições típicas para a deposição dos filmes utilizados são apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Condições utilizadas para a deposição dos filmes espessos de diamante CVD utilizados neste trabalho, crescidos em reator com plasma gerado por microondas.

Reator Astex	
Substrato de deposição	Silício
potência do reator	5 kW
Pressão	13065 – 15065 Pa
Mistura de gases	H <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : O <sub>2</sub> .
Fluxo	532: 60 : 9 cm <sup>3</sup> /s
taxas de crescimento	9 - 10 μm/h
Temperatura do substrato	900 - 950 °C
espessura do filme	100 - 500 μm
cor do filme	escura (preto ou cinza)
diâmetro do filme	50 mm

Para o recobrimento de ferramentas de corte, a textura e a morfologia do filme são características relevantes e dependem da concentração do gás carbonáceo no processo CVD. Para concentrações de  $\text{CH}_4$  variando de 0.3% até 10% em volume, é observada uma mudança da morfologia motivada pelo aparecimento de faces com baixos índices (111) e (100) e por orientação preferencial. Nos filmes crescidos em baixa concentração de  $\text{CH}_4$ , faces (111) aparecem com maiores frequências e têm uma alta densidade de contornos geminados. Em concentrações acima de 1,5% de  $\text{CH}_4$ , as faces (100) predominam e, para filmes crescidos com mais de 5% de  $\text{CH}_4$ , a morfologia cristalina fica inteiramente “danificada”. A textura dos filmes também é alterada com a concentração de carbono, e o tamanho de grão numa estrutura colunar varia bastante à medida que o filme aumenta em espessura, como pode ser visto na figura 2.3. Esta estrutura, determinada pelas condições de deposição, é caracterizada pelo crescimento dos grãos maiores, que englobam grãos menores e formam colunas perpendiculares à base do filme.



Figura 2.3 - Filme de diamante CVD e sua estrutura colunar.

Para filmes usados no recobrimento de ferramentas de corte, a estrutura colunar de crescimento de grãos não é a mais adequada por apresentar menor tenacidade. Para este tipo de aplicação é preferível uma estrutura onde ocorra superposição de grãos de forma desordenada, sem uma texturização definida devido ao filme resultante ser mais resistente mecanicamente [OW98].

É verificada também uma dependência entre a concentração de  $\text{CH}_4$  e a densidade dos filmes de diamante. Para baixas concentrações de  $\text{CH}_4$  a densidade dos filmes chega a 99,7% da densidade do diamante natural ( $3,515 \text{ g/cm}^3$ ). Dependendo das condições de deposição e da técnica utilizada, à medida que o filme é crescido com maior quantidade de  $\text{CH}_4$ , a densidade decresce gradualmente, atingindo cerca de 94% em filmes depositados com 5% de  $\text{CH}_4$ , por exemplo. Esta diminuição na densidade pode ser atribuída à maior quantidade de defeitos e à presença de outras formas de carbono no filme, de menor densidade, como grafite e carbono amorfo.

Tanto a morfologia dos grãos quanto a fração de carbono na fase diamante influenciam na condutividade térmica do filme de diamante que, dependendo do tipo de aplicação, pode ser um parâmetro importante.

As propriedades mecânicas dos filmes de diamante dependem de sua espessura e são diferentes quando comparadas em relação ao lado de crescimento (rugoso) e ao lado em contato com o substrato (lado liso), onde a nucleação teve início [DF02].

O grau de cristalinidade dos grãos no filme de diamante tem influência sobre o tipo de mecanismo de degradação do filme que predomina durante o uso em ferramentas de corte. Um alto grau de cristalinidade está geralmente relacionado a grãos relativamente grandes, com crescimento colunar e ordenado. Neste caso, o mecanismo de desgaste predominante é a clivagem dos grãos. Para filmes com baixo grau de cristalinidade, sem direção preferencial de

crescimento, o mecanismo de desgaste predominante é a abrasão. Estes filmes em geral têm uma fração considerável de carbono que não está na fase diamante, e apresentam uma coloração escura. A tenacidade destes filmes é maior do que a dos filmes com alto grau de cristalinidade, o que lhes confere um melhor desempenho no uso para recobrimento de ferramentas de corte.

#### 2.4 – Corte de filmes de diamante.

Com a grande expansão do uso de filmes de diamante CVD auto-sustentados em diversas áreas, muitos esforços de desenvolvimento tecnológico têm sido feitos para conferir uma forma, moldagem e acabamento dos filmes de diamante para adequar a aplicações tribológicas, em eletrônica, e ótica. Dentre os meios para obter formas geométricas a partir de filmes espessos auto-sustentados, o corte com laser tem sido uma alternativa bastante empregada. As outras alternativas para beneficiar discos espessos de diamante podem ser serrar ou usar máquinas de eletro-erosão. Serrar filmes de diamante policristalino não é indicado, porque, além de sua extrema dureza, não é possível encontrar planos favoráveis para produzir a abrasão [EH93]. Para usar máquinas de eletro-erosão para cortar é necessário que o filme de diamante seja condutor elétrico. Isto implica na necessidade de usar contaminantes (tipicamente boro) para dopar o filme transformando o diamante de um dielétrico num semicondutor.

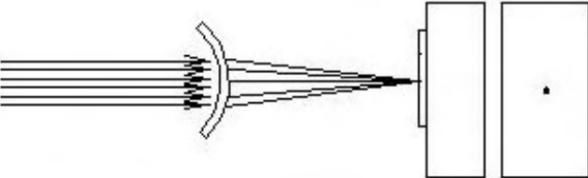
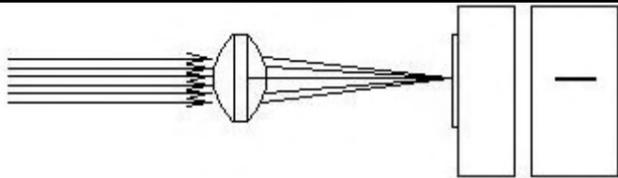
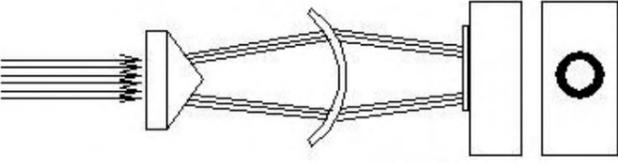
Logo após a invenção do laser (1960) ficou evidente que aquele feixe de luz intenso e colimado poderia evaporar todos os tipos de materiais de áreas finas e localizadas [EH93]. A principal vantagem do corte com laser está relacionada à velocidade de corte muito superior a de técnicas convencionais. No processo de corte por laser do diamante, basicamente ocorrem a ablação e a vaporização do material. Os complexos mecanismos e os modelos de como ocorre

a interação do feixe de laser com o diamante têm sido abordados na literatura [CP95,WM98,Fa96], e dependem muito do comprimento de onda do laser e do tipo de laser. O processo de corte passa por uma grafitização da superfície do filme onde o laser é focalizado e a subsequente vaporização/sublimação da região grafitizada.

Neste trabalho foi utilizado um laser pulsado de alta potência de Nd:YAG, com comprimento de onda de 1064 nm e pulsos de 8 ns, para cortar o filme espesso de diamante em dimensões apropriadas para a união no substrato de metal duro. No caso deste laser, a região do filme danificada durante o corte pode ter extensão lateral da ordem de alguns micrometros, e o processo de destruição se dá principalmente por efeito térmico, envolvendo grande quantidade de energia concentrada [Fa96]. Para o corte de filmes de 0,5 mm de espessura, foram utilizados pulsos de laser com 540 mJ de energia, com duração de 8 ns e taxas de repetição de 5 a 15 Hz. A tabela 2.2 apresenta os arranjos de lentes utilizados para o corte dos filmes nas dimensões e geometrias desejadas.

No próximo capítulo serão apresentados os procedimentos utilizados para unir o filme de diamante cortado ao substrato de metal duro. A afiação do inserto produzido foi realizada utilizando os recursos disponíveis no LAPMA, como uma retífica universal, para os quais foram projetados e desenvolvidos dispositivos específicos, em função da elevada dureza do diamante. No apêndice A encontra-se uma descrição mais detalhada sobre o processo de afiação empregado.

Tabela 2.2 – Esquema dos tipos de arranjos óticos usados para corte de filmes de diamante com laser de alta potência e suas características.

<b>Tipo de lente</b>	<b>Disposição das lentes e forma do corte</b>	<b>Espessura do corte</b>	<b>OBS</b>
<p><b>Lente esférica</b></p> <p>Corte mais agressivo. Acabamento serrilhado. Menor tempo de corte. (*2 minutos para cortar 5 mm de comprimento)</p>		0,5 mm, feixe concentrado num ponto.	Possível cortar em qualquer forma e qualquer tamanho, através do deslocamento do filme.
<p><b>Lente cilíndrica</b></p> <p>Corte mais suave. Acabamento bom. Maior tempo de corte. (*6 minutos para cortar 7 mm de comprimento)</p>		0,5 mm, feixe concentrado numa linha.	Tamanho mínimo de corte da mesma ordem do tamanho da linha.
<p><b>Lente cônica e esférica.</b></p> <p>Corte muito suave. Tempos muito longos de corte. Não é possível cortar a maioria dos filmes de diamante</p>		0,5 mm, feixe concentrado num anel.	Discos de vários diâmetros.

(\*) Teste realizado em filme de 266  $\mu\text{m}$  de espessura, frequência do pulso de 5 Hz e energia do feixe de 310 mJ.

### **3. Processos de união de diamante CVD e metal duro**

Nas ferramentas de corte produzidas com filmes de diamante é necessário que o filme de diamante esteja fortemente unido a uma base rígida, o substrato. A principal função do substrato é conferir tenacidade ao conjunto, e o candidato mais indicado para esta função é o metal duro. Este capítulo trata das particularidades e dificuldades envolvidas no processo de união do filme de diamante em metal duro, e apresenta os três procedimentos investigados para promover esta união.

A união de materiais cerâmicos entre si é uma questão complexa, e o uso de adesivos não é indicado no caso de recobrimento de ferramentas de corte devido à baixa resistência

mecânica na união, isto vale de sobremodo para o diamante, e ao uso limitado a temperaturas muito abaixo daquelas atingidas pela ferramenta em condições de trabalho.

### 3.1 - União de filme de diamante em substrato de metal duro

Conforme descrito na introdução, existem duas maneiras de produzir ferramentas de corte diamantadas: (1) o filme pode ser crescido diretamente sobre o substrato no reator CVD. Procedimentos específicos devem ser adotados para que ocorra nucleação e crescimento do filme no material do substrato, e que a aderência entre ambos seja adequada. Este procedimento não é explorado no presente trabalho. (2) Filmes espessos (da ordem de 500  $\mu\text{m}$ ) auto-sustentados podem ser assentados sobre a ferramenta. Neste caso o filme atua, de fato, como um inserto, já que as arestas de corte são definidas no próprio filme. Em ambos os casos, os recobrimentos das ferramentas com os filmes permitem aliar as propriedades tribológicas do diamante às propriedades mecânicas do material do substrato.

A aderência entre o filme de diamante e o substrato é crítica para o bom desempenho do conjunto, e depende do material do substrato e do processo de união entre ambos. Na área de ferramentas de corte o substrato geralmente empregado na indústria é o metal duro, com vantagens e limitações bem estabelecidas e com uma relação custo/benefício conveniente. As propriedades exigidas para o substrato do filme de diamante em aplicações de usinagem são: elevada rigidez e tenacidade, compatibilidade química com o diamante, coeficiente de expansão térmica semelhante ao do diamante, e boa capacidade de dissipação de calor.

Para a união de diamante e metal duro, a brasagem reativa é indicada por permitir a união de materiais distintos, com boa resistência mecânica, inclusive em condições de trabalho em temperaturas elevadas (por volta de 500  $^{\circ}\text{C}$ ). A idéia básica é construir a ferramenta de um material adequado para o tipo de esforço mecânico ao qual ela se destina,

servindo de suporte para as partes críticas da ferramenta, os insertos, que entram em contato direto com a peça durante a usinagem. Estas partes devem ter propriedades superiores quanto ao desgaste à abrasão, condutividade térmica, tenacidade, entre outras. A brasagem reativa é utilizada tanto para insertos de diamante monocristalino como para o policristalino (PCD ou filme CVD). Contudo, a resistência do material de brasagem, a existência de falhas de preenchimento (vazios) e a própria adesão, são fatores limitantes da resistência mecânica. Além disso, como o processo de brasagem é reativo e complicado, ele requer um controle rigoroso da atmosfera e dos parâmetros do processo.

### 3.2 Brasagem reativa de filmes de diamante.

A união de materiais cerâmicos em geral requer cuidados especiais principalmente quando um metal está envolvido [LT88, MHO89, KE89]. Os métodos de união de cerâmicas através de ligações por fase líquida (brasagem) e por difusão no estado sólido usando alta pressão e temperatura, envolvem o aquecimento das interfaces a temperaturas elevadas e, como em quase todas as uniões envolvendo cerâmicas, apresentam a criação de uma região de interface entre materiais dissimilares.

A brasagem é um processo de união de materiais (materiais base) através da fusão de um material adicional entre eles. Os materiais que estão sendo unidos permanecem no estado sólido. O material adicional (meio de brasagem), que irá fundir, deve ter o ponto de fusão acima de 450 °C e inferior à temperatura de fusão dos materiais que serão unidos. Este tipo de operação é muito sensível a contaminantes e a limpeza das superfícies é crítica para o êxito da operação [Ma96].

O meio de brasagem deve apresentar algumas características específicas para o sucesso da operação de brasagem. Ele deve “molhar” as superfícies dos materiais base e também deve

ter a capacidade de fluir pela superfície. Ao “molhar” o material ele deve estabelecer fortes ligações químicas com ambos os materiais base, neste caso o diamante e o metal duro. Adicionalmente, o meio de brasagem deve acomodar as tensões oriundas dos diferentes coeficientes de expansão térmica destes materiais. Embora o “molhamento” seja uma condição essencial, ele não garante uma boa adesão pois o molhamento pode ocorrer tanto por ligações de Van der Waals como pelo estabelecimento de fortes ligações químicas.

Para uma melhor compreensão dos processos de molhamento e ligação, característicos de uma brasagem, é necessário um exame da energia livre associada à superfície de uma fase. A energia de superfície  $\gamma$  é sempre positiva, e é equivalente à energia requerida para criar uma unidade de área de uma superfície no material. A energia de adesão ou trabalho de adesão entre duas fases é dada por  $W_{ad} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$ , onde os subscritos A e B são energias livres de superfície das fases, e AB indica a interface comum. Quando a interface AB está sendo criada ocorre uma diminuição na energia livre do sistema pela eliminação da alta energia livre positiva das superfícies separadas.

No caso da brasagem onde uma das fases é líquida, sem restrição para seu espalhamento, o líquido assumirá um ângulo de contato característico que é determinado pela energia de superfície relativa de acordo com a equação de Young,  $(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos \theta$ . Os subscritos SV e LV referem-se às superfícies do sólido e líquido em equilíbrio com a atmosfera em que eles estão envoltos, SL refere-se à interface sólido-líquido, e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o líquido e o sólido, conforme ilustrado na figura 3.1. Se o ângulo  $\theta$  for maior que  $90^\circ$ ,  $\gamma_{SL}$  será maior que  $\gamma_{SV}$ , o líquido formará uma gota e não haverá molhamento; para ângulo  $\theta$  igual a zero, a relação  $\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV}$  é satisfeita e ocorrerá o molhamento perfeito (mínimo valor de  $\gamma_{SL}$ ).

Na brasagem é necessário que o ângulo de contato seja inferior a  $90^{\circ}$  porém não necessariamente zero, como indicado na figura 3.2. A molhabilidade é função das superfícies envolvidas e da natureza dos materiais de adição e de base. Ao mesmo tempo em que o material de adição “molha” as superfícies é necessário que ele fique aderido a elas, dissolvendo ou se ligando ao material base.

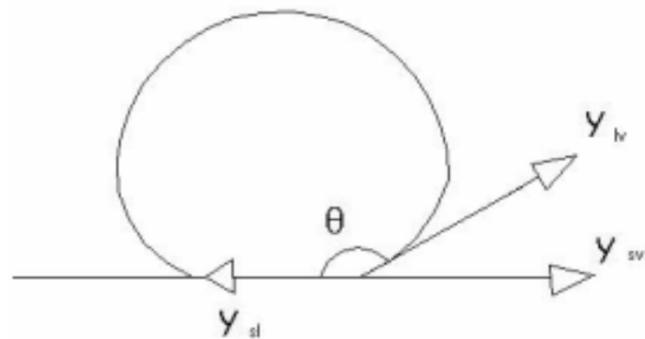


Figura 3.1 - Uma gota de um líquido sobre uma superfície em que o ângulo de molhabilidade é maior que  $90^{\circ}$ .

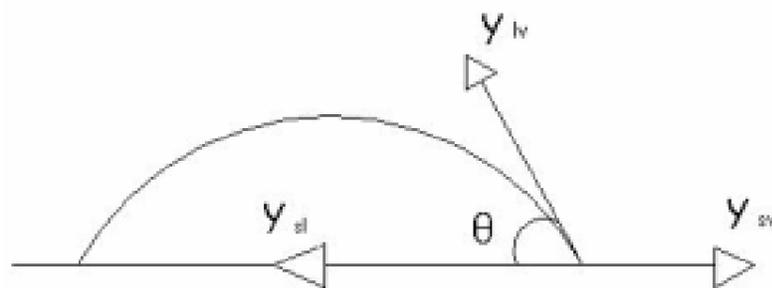


Figura 3.2 - Líquido que tem capacidade de molhar a superfície sólida, onde o ângulo de molhamento é menor que  $90^{\circ}$ .

### 3.2.1 – Meio de brasagem.

O meio de brasagem deve ser selecionado de acordo com as características dos materiais base e do ambiente de trabalho. Um meio de brasagem para ser efetivo na união de diamante e metal duro deve ser capaz de “molhar” e produzir ligações químicas fortes com o diamante e também com o metal duro. Nas condições atmosféricas a superfície do diamante é coberta por hidrogênio, oxigênio ou grupos hidroxila, quimicamente adsorvidos. Além disso,

à temperatura ambiente, e em temperaturas moderadas, pode existir uma camada de água ou compostos orgânicos fisicamente adsorvidos na superfície do diamante. A existência destas camadas faz com que a ligação do diamante com outros materiais seja fraca, e o molhamento seja pobre, com ligações tipicamente de Van der Waals [Enc93].

Portanto, para promover uma forte ligação entre o diamante e o meio de brasagem é necessário remover as camadas adsorvidas na superfície do diamante, o que pode ser feito aquecendo o diamante a temperaturas que não comprometam sua estabilidade estrutural. As camadas quimicamente adsorvidas podem ser removidas em ultra alto vácuo (acima de  $10^{-6}$  Pa) a  $950^{\circ}\text{C}$ .

Os elementos das colunas 4 e 5 da tabela periódica (Ti, Zr, V, Nb e Ta) além de Cr e Si, aderem fortemente ao diamante porque reagem facilmente com o carbono, e formam carbonetos estáveis. Portanto são capazes de estabelecer ligações covalentes fortes metal-carbono, além de promover boa molhabilidade de ligas sobre a superfície dos cristais de diamante. Estes elementos também têm forte afinidade com oxigênio e são capazes de remover camadas física e quimicamente adsorvidas de oxigênio da superfície do diamante.

Outros metais muito efetivos em reagir com o carbono e oxigênio são o Fe, Co e Ni, porém favorecem a grafitização ou o crescimento de camadas muito espessas de carbonetos, que resultam em fraca adesão.

A brasagem de filmes de diamante é complexa e, para que ocorra uma ligação efetiva entre o meio de brasagem e o diamante, bem como com o metal duro, é necessário que esteja presente no meio de brasagem um elemento altamente reativo. Este elemento reativo geralmente está envolto numa liga metálica relativamente inerte, para evitar oxidação do diamante e da liga nas condições de brasagem e, principalmente, para permitir que a brasagem ocorra a temperaturas mais baixas [LT88, MHO89, SND75, DNS76, PK98, KE89]. O metal

reativo, além de reagir com o diamante, deve ajudar a molhar e garantir boa fluidez do meio de brasagem pelo espaço destinado à união com o metal duro. Se as condições de temperatura, tempo e meio ambiente de realização da brasagem forem adequadas, são obtidos valores de resistência mecânica suficiente para o uso das ferramentas de corte recobertas com filme de diamante em usinagem.

Uma das ligas atualmente muito estudadas para brasar diamante e outras cerâmicas em ferramentas de corte é a Ag-Cu-Ti [LT88, KE89, MHO89, XZH+91, KHC91, PK98, LC02, KE89, LWP99, MK91, NMB+99, DNS76, SND75], onde o Ti é acrescentado em pequenas proporções (5-8%). Nesta liga, o Ti é o elemento reativo, formador de carboneto, e Ag e Cu são os elementos inertes. A liga 72%Ag-28%Cu-(5-10%)Ti foi o meio de brasagem utilizado neste trabalho, adquirida da Lucas-Milhaupt Inc., com a denominação CERAMETIL 721, na forma de folhas com 127 µm de espessura.

### 3.2.2- Equipamentos e técnica para brasagem reativa convencional.

Para conseguir uma união satisfatória entre o diamante e metal duro é necessário projetar bem a operação de brasagem. É importante definir o ambiente de brasagem para evitar a oxidação da liga e do próprio diamante em altas temperaturas, sendo que o ambiente recomendado é uma atmosfera inerte ou vácuo. Do ponto de vista tecnológico é importante que as condições de brasagem sejam otimizadas para que se obtenha resultados satisfatórios com a menor temperatura possível e no menor intervalo de tempo possível. Além disso, os cuidados com um ciclo de aquecimento e resfriamento compatíveis com a liga inerte e metal reativo, para um bom ajuste de tensões térmicas entre o diamante e metal duro, também devem ser avaliados.

No presente trabalho foram usados três tipos de fornos para brasagem reativa convencional: um forno de indução, um forno com resistência de grafite e atmosfera controlada, e um forno comum de resistência metálica, com atmosfera controlada. A seguir serão descritos os três tipos de forno e a sua adequação relativa à realização da brasagem, conforme resultados obtidos no presente trabalho.

**a.- Forno com elemento aquecedor de grafite**

O forno utilizado (Thermal Technology Inc, modelo 1000.3560 - FP20) permite trabalhar com atmosfera controlada, como argônio, nitrogênio e hélio, além de hidrogênio. O aquecimento é feito por resistência de elemento aquecedor de grafite e as principais vantagens, além do uso de atmosfera controlada, são a excelente homogeneidade do aquecimento para amostras de até 70 mm de diâmetro e 114 mm de altura, e a possibilidade de execução de rampas rápidas de aquecimento ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). A pressão em regime de trabalho se situa na faixa de 0,5 a 1 atm e a medida da temperatura é feita através de um pirômetro ótico, com incerteza da ordem de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os experimentos de brasagem convencional neste forno foram realizados considerando temperaturas na faixa entre  $950$  e  $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera inerte e com duração de 15 e 20 min, utilizando a liga comercial Cerametil 721 como meio de brasagem entre o filme de diamante e o metal duro.

Em atmosfera de  $\text{H}_2$ , a brasagem não ocorreu e a molhabilidade da liga foi insuficiente. Possivelmente houve contaminação do ambiente, promovida pelo elemento aquecedor de grafite, ou o  $\text{H}_2$  reagiu com o elemento reativo da liga (Ti), inibindo o mecanismo responsável pela brasagem. Em atmosfera de Ar ou  $\text{N}_2$ , apesar de ter ocorrido a aderência entre o diamante e metal duro, o espalhamento do meio de brasagem não foi homogêneo, gerando vazios entre o filme e o substrato, prejudicando a união.

De uma forma geral nenhum dos experimentos de brasagem realizados neste forno, para as condições selecionadas, produziu resultados satisfatórios para a união do filme de diamante no metal duro.

**b.- Forno de indução.**

O elemento aquecedor deste forno é uma bobina de cobre refrigerada com água. Esta bobina é colocada numa câmara acoplada a uma bomba difusora de alto vácuo, conforme representado na figura 3.3. O conjunto a ser brasado é posto sobre um cilindro de aço que, por sua vez, é colocado no interior da bobina de cobre. A medida da temperatura é feita através de um termopar que, pela disposição da montagem experimental, fica distante dos materiais base e de adição além de ser protegido por uma camada cerâmica para isolamento elétrico. Em paralelo, a temperatura pode ser monitorada por pirômetro ótico, porém a incerteza na medida é considerável.

De uma forma geral, os resultados dos experimentos de brasagem convencional neste forno foram satisfatórios, porém a deficiência no controle da temperatura inviabilizou um estudo sistemático da qualidade da aderência em função das condições de brasagem.

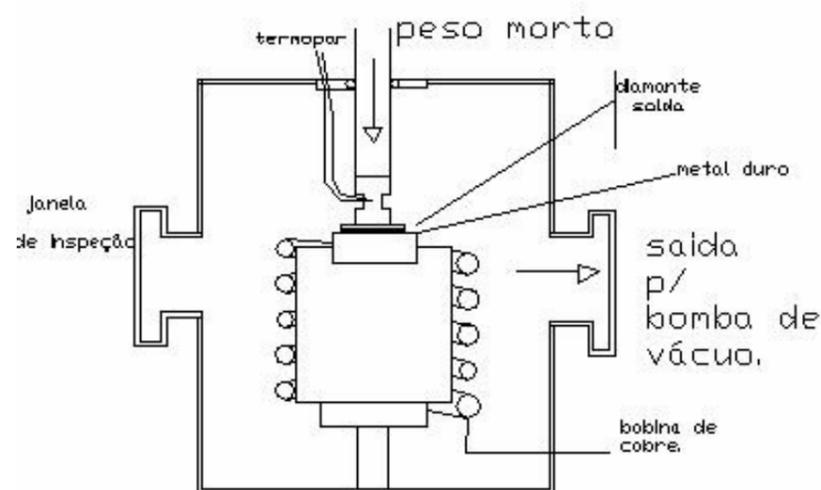


Figura 3.3 - Forno de indução utilizado para brasagem reativa convencional. Detalhe da câmara de vácuo, disposição da bobina de cobre circundando o cilindro de aço, e posição do termopar.

**c.- Forno tubular.**

O forno tubular de resistência de Kantal usado pode ser posto em diferentes posições, desde horizontal até completamente na vertical. A figura 3.4 mostra uma fotografia do aparato experimental utilizado. Dentro do forno é introduzido um tubo de sílica conectado a uma bomba difusora de alto vácuo. O controle de temperatura é programável e permite a escolha de diferentes taxas de aquecimento e manutenção da temperatura por períodos determinados. Embora para temperaturas acima de  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  as taxas de aquecimento sejam de, no máximo,  $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , há um bom controle e homogeneidade de temperatura. Este forno cumpriu de forma satisfatória a tarefa de brasagem e, dos fornos avaliados, foi o que conduziu aos melhores resultados para brasagem reativa convencional, conforme será apresentado no capítulo 5.



Figura 3.4 – Forno de resistência de Kantal utilizado para brasagem reativa convencional.

### 3.3- Adesão de filme de diamante em metal duro em altas pressões e altas temperaturas

Na primeira parte deste capítulo foi apresentada a técnica de brasagem reativa convencionalmente utilizada para promover a união entre materiais cerâmicos distintos. Esta segunda parte será dedicada a descrever um método inovador, proposto neste trabalho, para obter pastilhas compostas de filme de diamante/metal duro usando alta pressão e alta temperatura. Foram considerados dois procedimentos, um usando meio de brasagem reativo e outro colocando em contato direto o filme de diamante e o substrato em que ele será unido, o qual será chamado de ADAPAT (Adesão de filmes de diamante em altas pressões e altas temperaturas). Em ambos os casos o processo ocorre em um ambiente de elevadíssima pressão e temperatura, empregando os mesmos equipamentos utilizados para a síntese de diamante e para a produção de PCD e PcBN.

#### 3.3.1- Equipamentos e dispositivos para processamento em alta pressão

A tecnologia para gerar pressões estáticas extremas como as necessárias para síntese de diamante (entre 5 e 8 GPa), foi desenvolvida nos últimos quarenta anos. O estado da arte neste campo atualmente permite processar amostras com um volume considerável, da ordem de centenas de  $\text{mm}^3$ . Existe uma grande variedade de câmaras de alta pressão com concepções adequadas para cada necessidade. Normalmente, a idéia é acoplar a uma prensa hidráulica um dispositivo (a câmara de alta pressão) que permita gerar a pressão, que é transmitida à amostra através de um meio transmissor relativamente macio. Os detalhes e diferentes concepções são bem discutidos em vários artigos de revisão [Bun88, Ere96] e em trabalhos desenvolvidos no LAPMA [San97, Kin99, Cas].

Em geral são referidas como altas pressões aquelas superiores a 1 GPa. Para fins de comparação, a pressão no centro da terra é cerca de 500 GPa, a pressão necessária para síntese

de diamante com catalisador situa-se entre 5 e 8 GPa, e a pressão numa fossa submarina a uma profundidade de 10.000 m é de 0.1 GPa [Ste71]. A faixa de pressão de interesse neste trabalho é da mesma ordem de grandeza daquelas usadas para síntese de diamante com o auxílio de metais catalisadores, e na produção de compactos de diamante. Pressões dessa ordem são necessárias para manter a fase diamante estável nas altas temperaturas necessárias para uma boa cinética dos processos de brasagem ou ADAPAT. Nestas condições o volume para processamento depende basicamente da capacidade da prensa hidráulica e do tipo de câmara de alta pressão escolhido. Os elevados valores de pressão envolvidos exigem câmaras especiais, que necessitam de calibração, conforme será descrito mais adiante.

O sistema de alta pressão usado neste trabalho é constituído de uma prensa capaz de gerar até 4000 kN de força, e uma câmara do tipo toroidal com um volume máximo para amostra restrito a um cilindro com 9.2 mm de altura e diâmetro de 7mm. A câmara do tipo toroidal teve seu projeto concebido na antiga União Soviética [Ver87]. Este tipo de câmara apresenta simplicidade e baixo custo quando operada em pressões adequadas. Na última década a tecnologia de construção destas câmaras foi estudada no LAPMA e, atualmente, tanto a tecnologia para sua construção, como para adaptações de seus componentes para operar com materiais encontrados no País, foram dominadas, sendo que todo o processo foi nacionalizado.

A câmara toroidal é composta por um par de pistões (bigornas) que possuem um perfil definido por um recesso central na forma de calota esférica e um sulco periférico (toróide), e a outra extremidade plana [figura 3.5]. Entre as bigornas é encaixado um componente cerâmico (gaxeta), que tem um furo central onde a amostra é colocada. Tanto as bigornas como as gaxetas são submetidas a condições extremas de pressão e temperatura e seus projetos de construção e os materiais selecionados para sua fabricação são bastante complexos e

envolventes. As bigornas, construídas em carboneto de tungstênio sinterizado com cobalto, são frágeis e necessitam de um suporte lateral, feito com anéis de aço, para minimizar tensões de cisalhamento. As gaxetas utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas no LAPMA com uma composição contendo  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e um ligante, e conformadas através de compactação de pós. Estas gaxetas são componentes descartáveis, sendo que a seleção dos materiais constituintes e o processo de fabricação são fundamentais para gerar as altas pressões, de até 7,7 GPa, nas câmaras usadas no LAPMA.

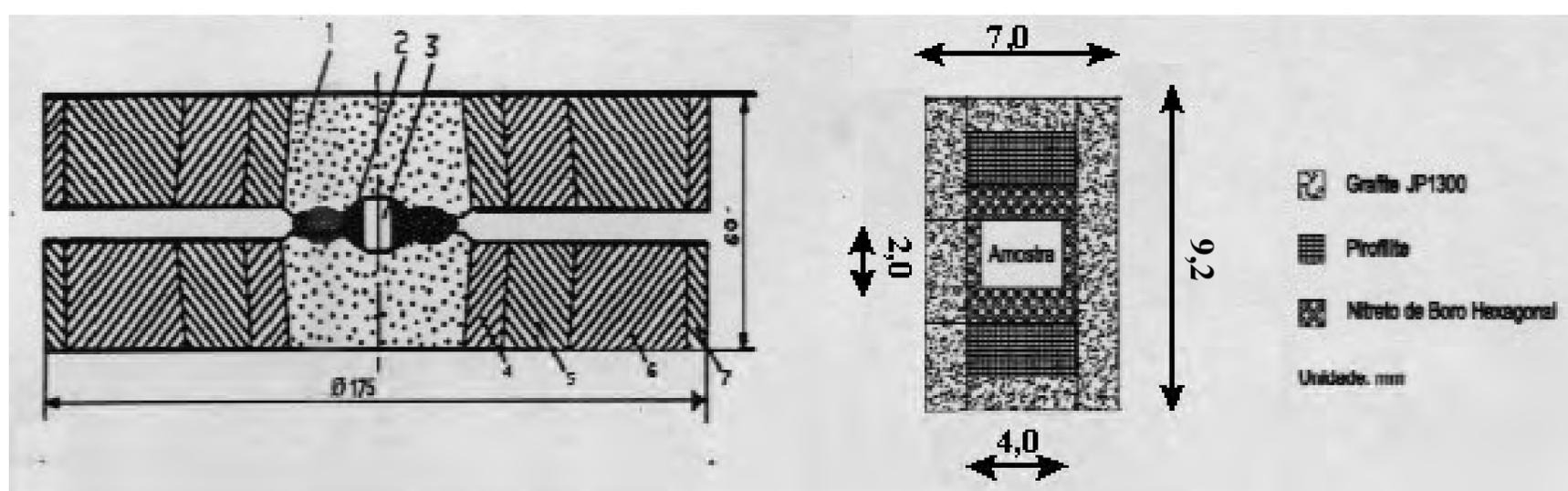


Figura 3.5 - Câmara toroidal e configuração utilizada no presente trabalho.

Além da câmara de alta pressão e gaxeta, para processamentos em alta pressão normalmente é preciso desenvolver elementos para encapsulamento, aquecimento e meios transmissores de pressão adequados. Assim, o espaço disponível para a amostra tem uma substancial redução, considerando o volume inicialmente disponível na gaxeta para processamento. Os elementos colocados dentro da gaxeta para conter as amostras serão denominados de “configuração”. A configuração usada é constituída por peças de grafite, pirofilite e nitreto de boro hexagonal (hBN) conforme a figura 3.5. Nesta configuração o espaço para a amostra é de 3mm de diâmetro por 2mm de altura. A pressão na amostra é

gerada ao aplicar uma força de compressão sobre a câmara e o aquecimento da amostra é realizado ao fazer passar uma grande corrente elétrica pelo cilindro de grafite (fig. 3.5).

A determinação do valor da pressão de processamento em câmaras de alta pressão é realizada através de calibrações do conjunto câmara + gaxeta + configuração + amostra, usando transformações de fase de materiais em pontos fixos de pressão, que podem ser monitoradas por variações de resistividade elétrica. Isto requer uma instrumentação e montagem adequada do sensor de pressão [San97, Kin99]. Os pontos de pressão normalmente usados são transições de fase conhecidas do bismuto em 2,5 e 7,7 GPa, do itérbio em 4 GPa, e do bário em 5,6 GPa, pressões onde ocorre uma abrupta e sensível variação de resistividade elétrica destes elementos. Calibrações de temperatura são realizadas com termopares. A calibração de pressão permite determinar qual a força que deve ser aplicada para produzir a pressão desejada na amostra, e a calibração de temperatura indica a potência elétrica necessária para aquecer a amostra até a temperatura desejada.

### 3.3.2 – Procedimento experimental

Através da técnica de altas pressões exploramos a possibilidade de aderir filmes de diamante em metal duro em condições não usuais.

#### a. Preparação das amostras

Considerando o volume reduzido disponível para a amostra no interior das configurações nos processamentos em altas pressões, o substrato de metal duro (classe k10) consistiu num cilindro com 1,5 mm de altura e 3 mm de diâmetro, usinado a partir de bastões comerciais de 4 mm de diâmetro. Os filmes de diamante tinham espessuras na faixa entre 200 e 500  $\mu\text{m}$ , e foram cortados com laser pulsado de alta potência a partir de uma bolacha de 50 mm de diâmetro, de forma que coubessem sobre a superfície do cilindro de metal duro.

No caso da brasagem reativa em altas pressões e altas temperaturas, a amostra processada consistiu no filme colocado sobre o metal duro, com o metal de adição entre eles. No caso da adesão direta em altas pressões e altas temperaturas, a amostra processada consistiu no filme colocado diretamente sobre o metal duro.

b. Processamento.

Durante os processamentos, primeiramente foi aplicada a força necessária para atingir a pressão desejada. Logo após foi fornecida potência elétrica através do elemento aquecedor de grafite, até que a temperatura desejada fosse atingida. Esta potência era mantida durante o tempo necessário e, então, retirada. Na última etapa do processamento, era reduzida a força aplicada ao sistema, até retornar à pressão ambiente.

Os valores de pressão utilizados nos processamentos coincidem com os valores correspondentes às transformações de fase do Bi, Yb e Ba, utilizados como calibrantes. A alta pressão tende a estabilizar a fase diamante, evitando a grafitização do filme quando submetido às altas temperaturas necessárias para promover a união com o metal duro. Adicionalmente, a pressão tende a eliminar vazios na interface, promovendo um contato íntimo e uma película de brasagem muito fina, e facilita a penetração do ligante ou do material de brasagem em interstícios ou fronteiras de grão, tendendo a aumentar a aderência através de ancoragem (depósito de pedido de patente PI0401449-9).

No próximo capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas para analisar as amostras brasadas reativamente da forma convencional, e as amostras processadas em altas pressões e altas temperaturas através de brasagem reativa e adesão direta. No capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

## **4. Técnicas de Caracterização**

Neste capítulo são descritos os ensaios mecânicos adaptados para a avaliação da aderência das amostras produzidas por brasagem reativa convencional e por processamento em altas pressões e altas temperaturas. Além disso, são apresentadas as técnicas analíticas utilizadas neste trabalho: análise elementar usando espectroscopia por dispersão em energia de raios x característicos (EDS), difração de raios X, micro-espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia ótica.

### **4.1-Ensaio de resistência mecânica**

A avaliação da resistência mecânica da união entre diamante e metal duro é complicada pela dureza dos materiais envolvidos e pela geometria das peças produzidas. O

objetivo foi adaptar ensaios mecânicos para avaliar esta resistência: para as amostras brasadas em vácuo, foi adaptado um ensaio de tração [SCT+04] e para as amostras brasadas e soldadas em alta pressão e alta temperatura, foram feitos ensaios do tipo cisalhamento.

#### 4.1.1 Ensaio de tração.

A figura 4.1 mostra o arranjo experimental utilizado para avaliar a adesão através de ensaio de tração de corpos de prova. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos – GEFMAT da FURG, numa máquina de fadiga, tração e compressão da WERKSTOFFPRUFMASCHINEN LEIPZIG, com capacidade de 6 toneladas, onde foram calibrados a célula de carga e o sensor de deslocamento, para permitir o uso de um sistema de aquisição de dados para o registro dos dados do ensaio. Foi projetado e fabricado um sistema de fixação para os corpos de prova, necessário para evitar a deformação das garras da máquina devido à elevada dureza destes corpos de prova feitos com metal duro.



Figura 4.1- Arranjo experimental para ensaios de tração do filme de diamante e metal duro brasados. No primeiro plano está o sistema de aquisição de dados, e ao fundo, o par de garras e um corpo de prova montado.

Os corpos de prova para o ensaio são bastões cilíndricos de metal duro (tipo- K10) comerciais com diâmetro de 4 mm. Estes bastões foram cortados para ficarem com um comprimento de 30 mm. Foi feito um entalhe próximo a uma das extremidades, com redução de diâmetro para 2,8 mm numa largura de 2 mm, para fixação das garras da máquina, conforme mostra a figura 4.2. Na extremidade oposta, as faces dos bastões foram retificadas antes de sofrerem a brasagem do filme de diamante. O filme de diamante para os testes tinha espessura aproximada de 0,5 mm, e foi cortado com laser em discos com 4 mm de diâmetro.

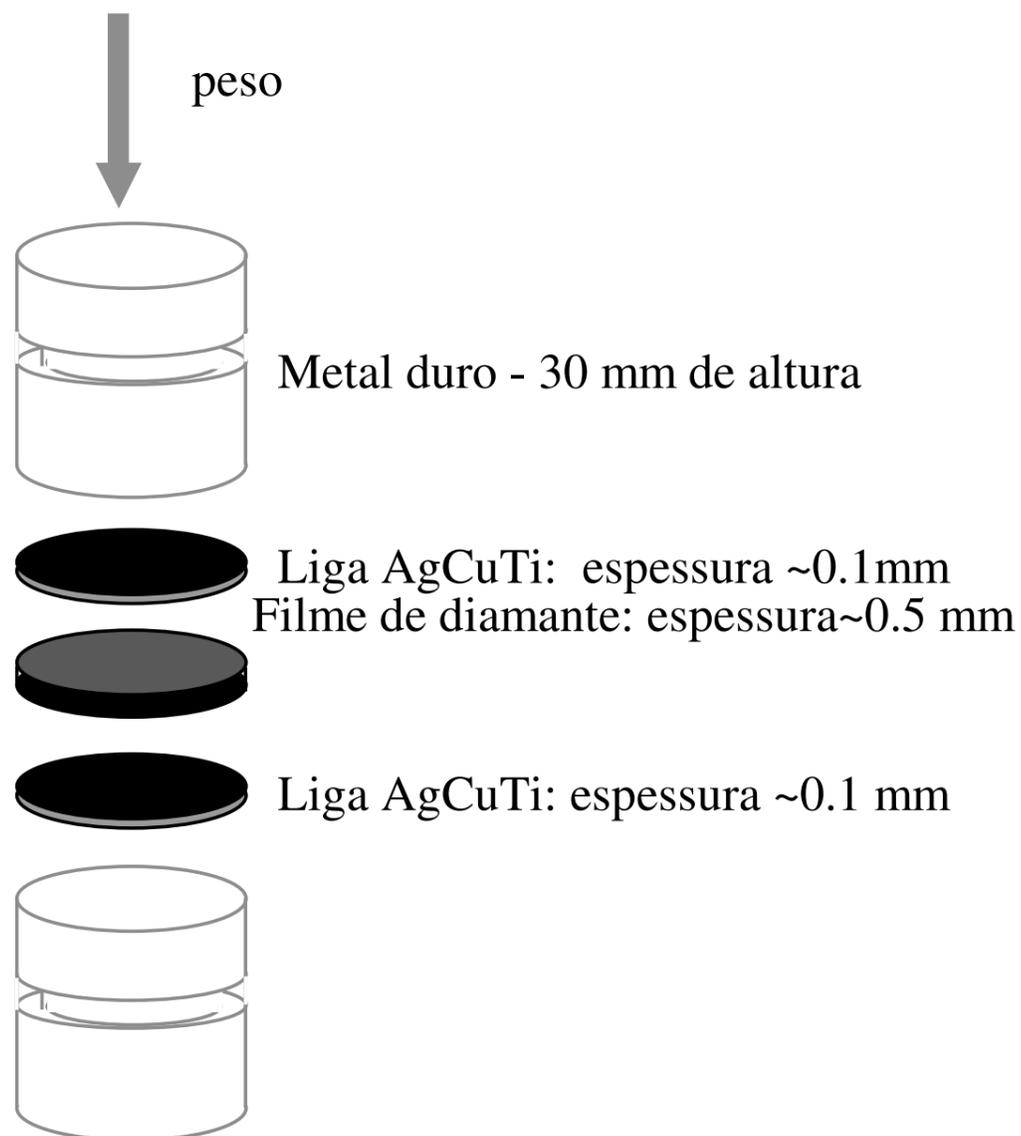
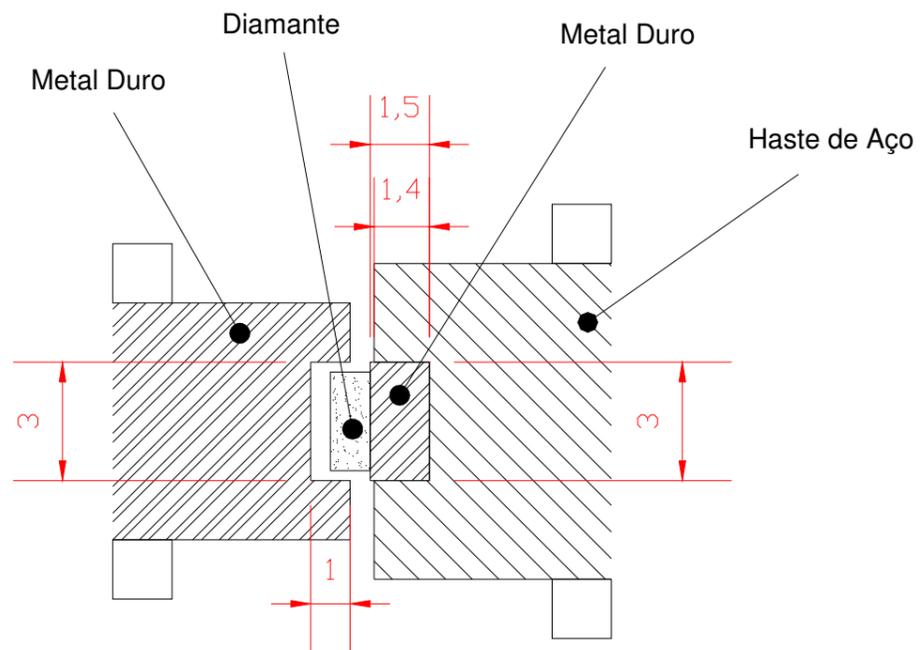


Figura 4.2- Geometria dos bastões de metal duro, com entalhe para o encaixe das garras de fixação para o ensaio de tração e montagem do conjunto durante a brasagem.

#### 4.1.2 Ensaio de cisalhamento.

A figura 4.3 (a) mostra o arranjo experimental construído para os ensaios de cisalhamento das amostras processadas em alta pressão. Devido ao tamanho reduzido das amostras, foi adaptado um dispositivo e um sistema de garras para prender e aplicar a carga cisalhante na interface entre o filme de diamante e o metal duro. Foi fabricado um suporte onde a pastilha de metal duro era colada num rebaixo, de forma que o filme de diamante ficasse exposto, acima da superfície. Um segundo suporte era colocado em contato com o primeiro, de forma justaposta, com um vão onde o filme de diamante se encaixava. Um torno foi adaptado para este ensaio, conforme mostra a figura 4.3 (b) e (c), onde o carro porta-ferramentas foi liberado para deslizar suavemente, de forma paralela à face de sua placa. Na placa, foi fixado o sistema de encaixe com o vão, feito em metal duro. O suporte da amostra, preso a uma haste em aço, era fixo ao carro porta-ferramenta. Este era posicionado e o ensaio realizado. Para determinar a carga de ruptura, uma célula de carga foi acoplada ao carro porta-ferramenta, e um sistema de aquisição de dados foi usado para registrar os ensaios.

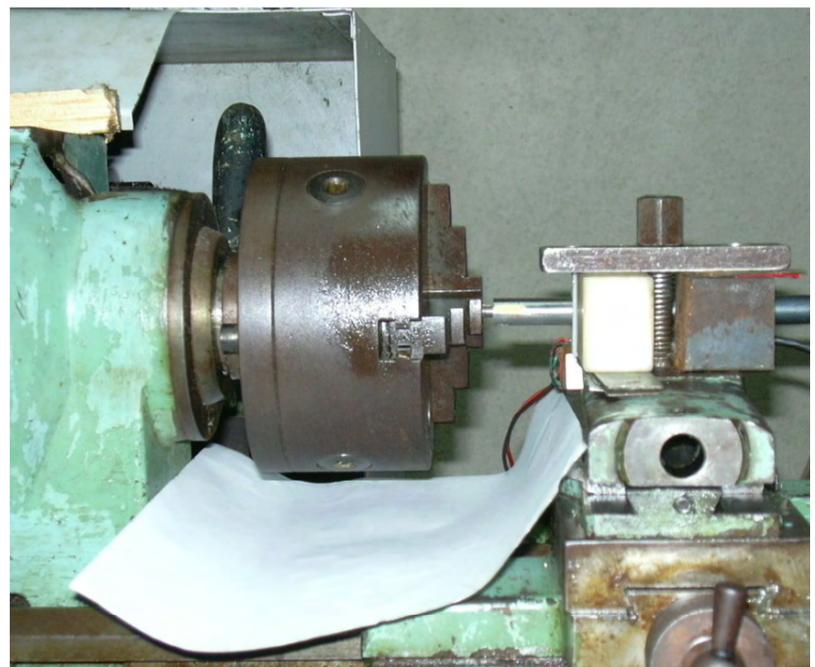
As amostras para este ensaio consistiam de discos de metal duro com espessura de 1.5 mm e diâmetro de 3 mm, com os filmes de diamante com espessura entre 0,3 e 0,5 mm aderidos a sua face, conforme mostra a figura 4.4. Durante o ensaio, a força era aplicada no sentido paralelo à face do metal duro.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3 - (a) Esquema representando a amostra e o suporte onde ela era encaixada durante o ensaio. As dimensões indicadas estão em mm. (b) e (c) Fotos do torno adaptado, utilizado para o ensaio de cisalhamento.

## 4.2 –Técnicas analíticas

### 4.2.1 MEV e EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram usadas para examinar as interfaces e a topografia de amostras. As análises por EDS de raios x característicos foram utilizadas para avaliar a composição química elementar e, usando os recursos de varredura sobre uma linha (line scan), foi possível examinar a distribuição em contagem dos elementos ao longo da linha. Distribuições bidimensionais dos elementos químicos através de mapas de raios x característicos também foram realizadas. Todas estas análises e imagens foram realizados num microscópio JEOL JSM 5800 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

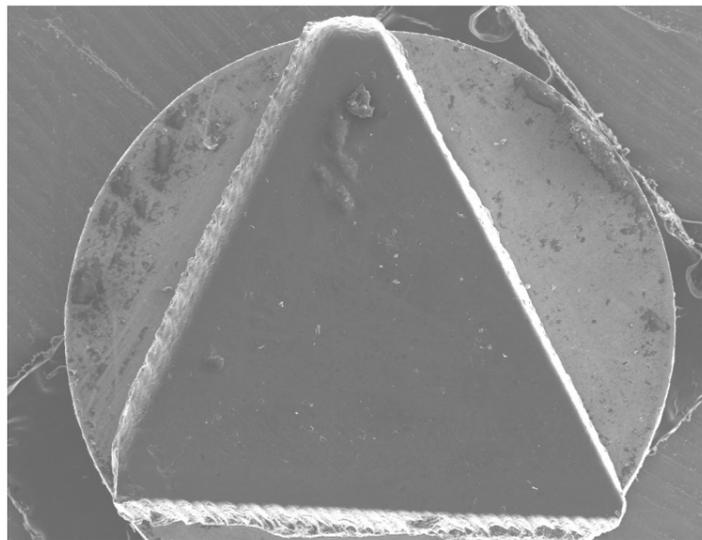


Figura 4.4- Amostra antes de ser submetida ao ensaio de cisalhamento: neste caso, o filme de diamante tem geometria triangular e a base de metal duro está ao fundo, circular.

### 4.2.2 Micro-espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica muito conveniente para determinar a presença das diversas fases do carbono, e serve como uma impressão digital dos diferentes materiais carbonáceos. No caso do diamante e grafite a presença deles numa amostra pode ser

facilmente identificada. O diamante tem apenas um pico agudo em  $1332\text{ cm}^{-1}$  num gráfico de deslocamento Raman x contagem, e o grafite policristalino apresenta um pico em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em  $1330\text{ cm}^{-1}$ .

O espectrômetro Raman usado neste trabalho foi montado no LAPMA. Ele é constituído por um microscópio Olympus, um monocromador simples da Jobin-Yvon (0.32 m) e um detector do tipo CCD (Charge Coupled Device). A fonte de excitação do efeito Raman é um laser de HeNe de 10 mW, comprimento de onda de 632.8 nm, focalizado num diâmetro de aproximadamente  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3 Microscopia óptica

Com o auxílio de um microscópio óptico Carl Zeiss (AXI-OTECH 25HD) com ampliação de imagem até 1000 vezes, com recursos de contraste por campo escuro e interferência diferencial, foram avaliadas as amostras e as áreas de contato, utilizadas para o cálculo da tensão de ruptura dos corpos de prova nos ensaios de tração e cisalhamento. Neste caso, uma câmara de vídeo acoplada ao microscópio e ligada a um sistema de aquisição de imagens, viabilizou a determinação destas áreas, conforme será descrito no capítulo 5.

#### 4.2.4 Difração de raios X

Foi utilizado um difratômetro Siemens, Kristalloflex D500, operado com tubo de cobre, com uma linha  $K_{\alpha}$  de comprimento de onda de  $1.5418\text{ \AA}$ , para obtenção dos padrões de difração de raios x. As medidas foram feitas na superfície da amostra, no filme de diamante ou na região de interface. Para garantir o alinhamento da superfície de análise no difratômetro, foi utilizado um suporte especial, de silício monocristalino, projetado de forma que a superfície da amostra fique paralela ao suporte, conforme representado na figura 4.5.

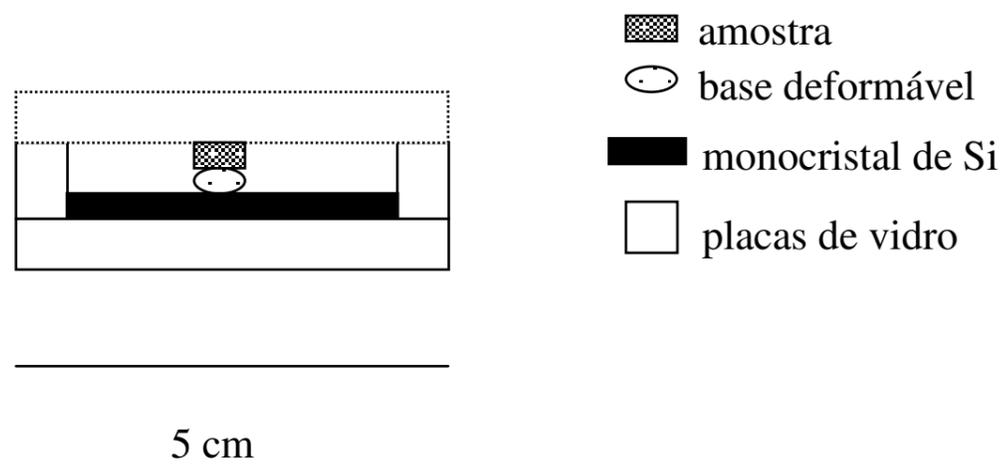


Figura 4.5 - Esquema (visão lateral) do suporte utilizado para medidas de difração de raios x.

## **5. Desenvolvimento Experimental e Resultados**

### 5.1 –Brasagem reativa em vácuo de filmes de diamante em metal duro.

De acordo com o que foi exposto no capítulo 3, a brasagem do filme de diamante sobre o metal duro usando um meio de brasagem reativa deve ser realizada em ambiente de temperatura elevada e atmosfera controlada para evitar a oxidação do elemento reativo do meio de brasagem e do próprio diamante. O forno de resistência de Kantal, descrito no capítulo 3, foi usado para produzir quase a totalidade dos insertos que posteriormente foram testados na produção de ferramentas de corte neste trabalho. O processo de afiação e

desenvolvimento de ferramentas é descrito no anexo A, juntamente com o resultado de testes de usinagem das ferramentas produzidas.

Uma das questões fundamentais para a qualidade de uma ferramenta de corte produzida com filme de diamante auto-sustentado brasado em substrato cerâmico é a resistência mecânica na união das interfaces diamante/meio de brasagem/substrato. Tanto o processo de afiação da ferramenta como o desempenho desta durante a aplicação, dependem da resistência mecânica da união entre o filme e o substrato. Neste trabalho, vários insertos brasados foram descartados durante a sua afiação por problemas decorrentes de brasagens com fraca resistência mecânica ou com falhas de preenchimento, consequência de um processo de brasagem inadequado. O conhecimento sobre os parâmetros de brasagem de diamante em metal duro é limitado e o acesso a informações bastante restrito. O próprio fabricante da liga de brasagem menciona que o produto é indicado para brasar diamante, mas não tem informações precisas sobre estes parâmetros.

Neste trabalho, foi investigada uma série de condições de brasagem distintas, com diferentes intervalos de tempo e temperatura. Para avaliar quantitativamente a aderência do filme ao metal duro nas amostras produzidas, foi desenvolvido um procedimento experimental específico, baseado em ensaio de tração mecânica [SCT+04].

## 5.2 - Avaliação da aderência do diamante em metal duro brasado com a liga AgCu-Ti

Conforme descrito no capítulo 4, o ensaio de tração mecânica foi adaptado para as condições particulares das amostras brasadas, através da construção de mordentes especiais e de peças que permitissem um bom alinhamento das partes do corpo de prova.

O meio de brasagem usado foi a liga Cerametil 721 na forma de folhas com espessura de 127  $\mu\text{m}$ . Os corpos de prova consistiam de: cilindro de metal duro + meio de brasagem +

filme de diamante + meio de brasagem + cilindro de metal duro, ajustados na posição vertical (figura 4.2). Durante a brasagem, realizada num tubo de sílica com 32 mm de diâmetro, conforme ilustrado na figura 5.1, o conjunto era sujeito a uma pequena pressão provocada por um peso morto de 0,165 kg. O aquecimento era realizado a uma taxa de 15 °C/minuto até atingir a temperatura de brasagem do corpo de prova, e então mantido na temperatura de brasagem pelo tempo desejado em alto vácuo (pressão menor que  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa). A retirada dos corpos de prova do forno era realizada após o resfriamento natural do conjunto, e o vácuo era mantido até uma temperatura inferior a 400 °C.

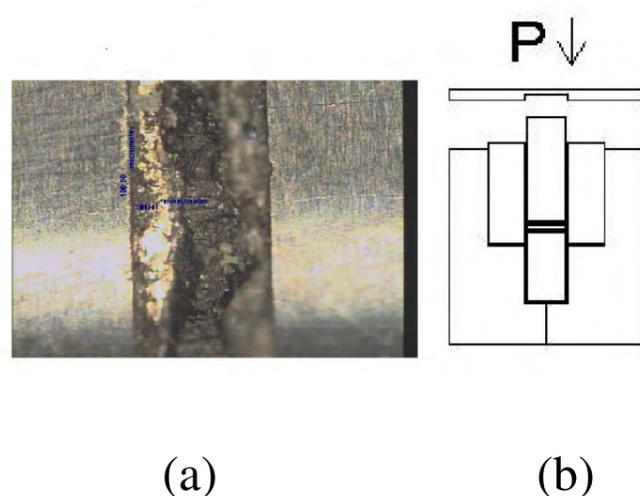


Figura 5.1 - Detalhes dos corpos de prova para o ensaio de tração mecânica em (a) um corpo de prova após a brasagem, composto de metal duro + meio de brasagem + filme de diamante + meio de brasagem + metal duro. Em (b) um desenho simplificado do arranjo para realizar a brasagem dos corpos de prova e garantir a axialidade do conjunto.

### 5.2.1- Efeito do polimento dos filmes de diamante na aderência

De acordo com o que foi apresentado no capítulo 3, as superfícies dos filmes de diamante contêm elementos química e fisicamente adsorvidos que podem interferir na reatividade do meio de brasagem e, portanto, na qualidade da aderência. Nesse sentido uma série de experimentos (série B) foi realizada com o objetivo de investigar o efeito do

polimento (limpeza) das superfícies do filme de diamante sobre o processo de brasagem. O grau de aderência foi avaliado através do ensaio de tração mecânica, comparando a brasagem para quatro situações distintas: (1) filme de diamante sem polimento; (2) filme de diamante que sofreu polimento no lado que estava em contato com o substrato de silício durante a deposição (lado liso); (3) filme polido no lado liso e no lado de crescimento (lado rugoso), e (4) brasagem de dois cilindros de metal duro, sem filme de diamante. O polimento foi realizado em discos de ferro fundido com pasta de diamante JP 15 (partículas com 15µm), entre 30 e 47 horas para cada lado, removendo camadas com espessura da ordem de 10 a 30 µm. As brasagens foram realizadas nas mesmas condições de temperatura, 920 °C, e tempo 20 min, em vácuo superior a  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa no forno tubular. No ensaio de tração mecânica, a aderência entre dois cilindros de metal duro brasados sem filme de diamante foi bastante elevada. A ruptura ocorreu no metal duro para uma tensão aplicada de 291 MPa. A tabela 5.1 apresenta os resultados dos ensaios realizados com um filme de diamante brasado entre os cilindros de metal duro. O rompimento dos corpos de prova ocorreu do lado rugoso no próprio diamante, exceto para a amostra B7 onde a ruptura ocorreu na interface meio de brasagem/diamante. Como a ruptura com exceção da amostra B7, ocorreu no próprio diamante, aparentemente a aderência do filme ao metal duro é maior do que a resistência do próprio filme à tração, independentemente do polimento do lado liso ou não. Para o ensaio B7 o rompimento ocorreu na interface a uma tensão ligeiramente menor. Estes resultados indicam que o polimento das superfícies do filme antes da brasagem para remoção de camadas química e fisicamente adsorvidas, não conduz à melhora significativa na aderência durante a brasagem e, por outro lado, pode induzir tensões internas no filme que comprometeriam o desempenho da ferramenta diamantada.

Tabela 5.1 - Ensaio de tração em filmes de diamante brasados em metal duro a 920 °C e 20 min.  $\sigma_t$  é a tensão de ruptura.

	$\sigma_t$ (MPa)	lado polido	lado da ruptura no ensaio
B3	72	sem polimento	rugoso (diamante)
B4	53	liso	rugoso (diamante)
B5	59	liso	rugoso (diamante)
B7	48	Liso e rugoso	rugoso (interface solda/diamante)

### 5.2.2 - Efeito do tempo, da temperatura e do vácuo durante a brasagem.

Nas séries de experimentos C, D e E, o objetivo foi explorar o efeito sobre a resistência à tração da junta brasada, dos parâmetros de brasagem: temperatura, tempo e vácuo.

Quanto ao efeito da qualidade do vácuo durante a brasagem, mantidas constantes as condições de temperatura e tempo, o resultados indicaram que a brasagem ocorre com êxito se o vácuo for melhor que  $1,3 \times 10^{-2}$  Pa. Nenhuma modificação significativa na aderência foi observada para brasagens na faixa de  $1,3 \times 10^{-2}$  a  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa. Experimentalmente se esta condição é respeitada a influência do vácuo usado para a brasagem pode ser desprezada pelo menos na faixa entre  $1,3 \times 10^{-2}$  a  $1,3 \times 10^{-4}$  Pa.

Os resultados das séries C, D, E, relativos ao efeito da temperatura e do tempo de brasagem, estão compilados na tabela 5.2 e correspondem a ensaios de tração em corpos de prova brasados na faixa de temperatura entre 800 °C e 980 °C, em intervalos de tempo entre 3 e 40 min. Não foi possível brasar o filme de diamante para temperatura de 800 °C. A mínima

temperatura para brasagem foi 850 °C para tempos maiores do que 20 min. Já para 880 °C a brasagem ocorre após 3 min de processamento.

a. Modo de ruptura dos corpos de prova.

A análise da região da ruptura dos corpos de prova num microscópio ótico, após o ensaio de tração mecânica, permitiu classificá-los em dois grupos. No primeiro grupo, a ruptura ocorreu na interface diamante/meio de brasagem, enquanto que, no segundo grupo, a ruptura ocorreu no próprio filme de diamante, ao longo de sua espessura. Em nenhum caso foi observada ruptura na interface meio de brasagem/metal duro. Os valores da tensão de ruptura apresentados na tabela 5.2 correspondem a ambos os grupos. Os casos onde houve ruptura no filme, indicados por (D) na última coluna, representam situações onde a aderência do meio de brasagem ao diamante é superior à resistência à tração do próprio filme de diamante.

A análise da região de ruptura revelou que a área efetivamente brasada dos corpos de prova não necessariamente era igual à área da face dos cilindros e discos de diamante, correspondendo, em média, a 70 - 90% desta área. Este comportamento pode ter sido ocasionado por uma eventual redução da área do material de adição, inicialmente igual a do cilindro e do filme, durante a brasagem. A figura 5.2 representa um exemplo de área efetiva de brasagem, evidenciando as falhas de preenchimento. Os resultados apresentados na tabela 5.2 para a tensão de ruptura foram calculados dividindo-se a força necessária para a ruptura pela área efetivamente brasada, calculada para cada amostra a partir de imagem ótica.

Tabela 5.2 - Ensaio de tração em filmes de diamante brasados em metal duro em diferentes temperaturas e tempos. A coluna “lado da ruptura” informa o lado do filme onde ocorreu a ruptura da união sendo L, para lado liso e R, para o lado rugoso. (D) significa que a ruptura

ocorreu no filme. A coluna de área efetiva refere-se ao valor da razão entre a área realmente brasada e a área do cilindro de metal duro (12,6 mm<sup>2</sup>)

	T( °C )	t(min)	$\sigma_t$ (MPa)	área efetiva	lado da ruptura
D4	880	40	210	0.2	L
C7	920	40	146	0.7	L - ( D)
C6	920	3	143	1.0	L - ( D)
C3	880	20	100	0.9	L -( D)
C5	980	20	95	0.3	L
C2	920	20	69	0.7	L - ( D)
E1	850	40	66	1.0	R - ( D)
D5	880	3	63	1.0	R -( D)
C4	900	20	59	0.6	L - ( D)
C12	900	20	56	0.6	R - ( D)
E4	920	3	51	1.0	L/R - ( D)
E2	900	3	50	1.0	L - ( D)
E3	880	20	40	1.0	(D)
D6	850	20	37	1.0	R
D7	950	40	29	0.9	L
D9	950	3	7	1.0	R

Para brasagem a 880 °C durante 40 min, e a 980 °C durante 20 min, a área efetivamente brasada foi bastante pequena provavelmente porque, nestes experimentos em particular, a maior parte da solda tenha sido expelida da região da interface. O valor pequeno

destas áreas é responsável pelos elevados valores da tensão de ruptura. Entretanto para o bom desempenho de uma ferramenta diamantada, além de um elevado valor da tensão de ruptura, é necessário que a brasagem ocorra de forma homogênea, unindo de preferência, a totalidade das áreas envolvidas.

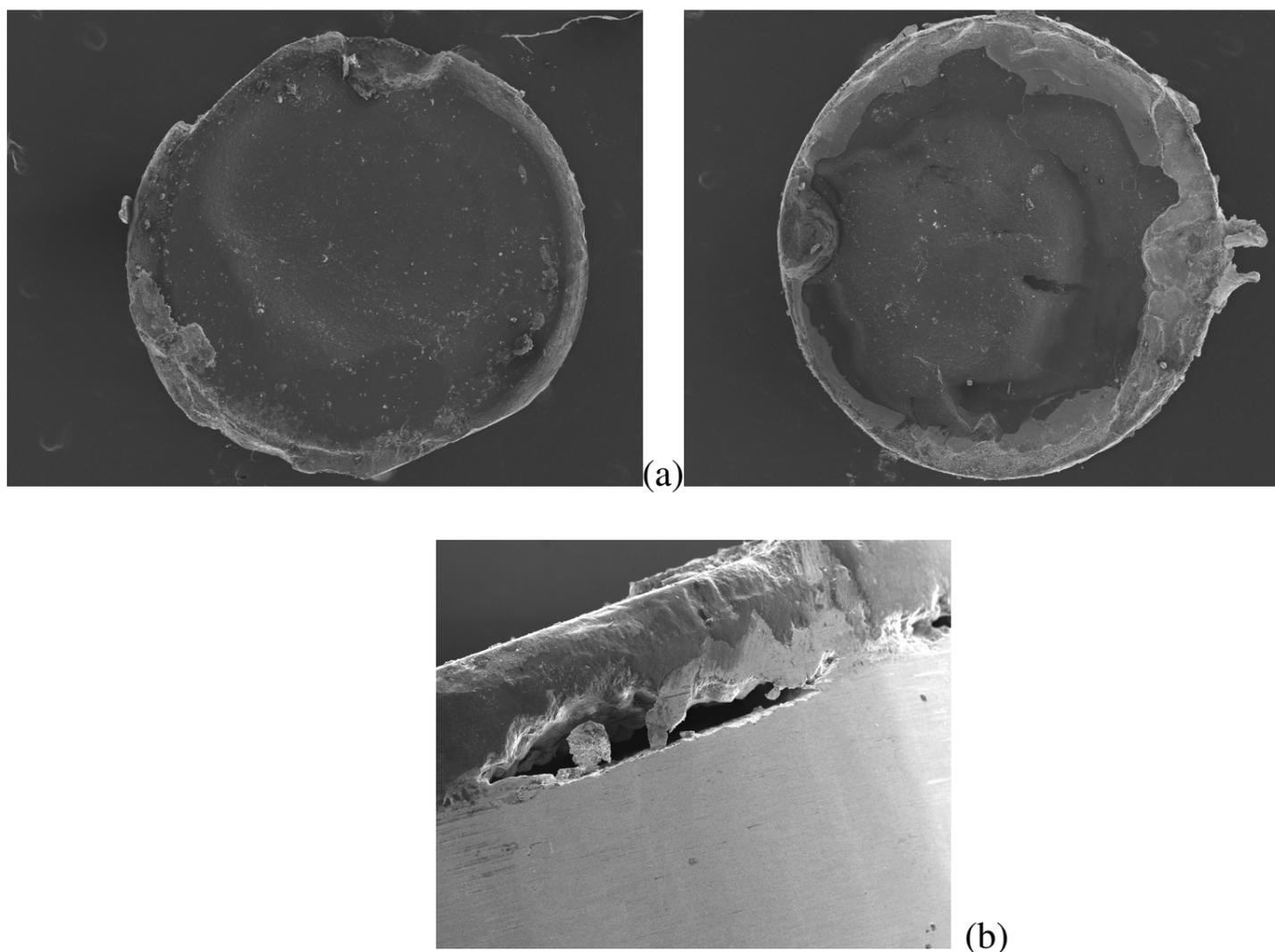


Figura 5.2 - Corpos de prova (c.p.) após o ensaio de tração: (a) ocorreu a ruptura no diamante ficando uma parte do filme em cada lado do c.p.. Pode ser visto que a brasagem não foi homogênea em toda a superfície do diamante; (b) vista lateral de um c.p. onde pode ser verificada a falha no preenchimento da solda entre o filme de diamante e metal duro.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram os valores da tensão de ruptura em função do tempo e da temperatura de brasagem, respectivamente, para os experimentos onde a área brasada foi superior a 70 % da superfície do cilindro de metal duro. As figuras 5.3 (a) e 5.4 (a) correspondem aos casos onde a ruptura ocorreu na interface entre meio de brasagem e

diamante. As figuras 5.3 (b) e 5.4 (b) correspondem aos casos onde a ruptura ocorreu ao longo da espessura do próprio filme, representando, portanto, a resistência à tração do filme de diamante. Neste caso, a aderência do diamante no meio de brasagem seria maior do que a resistência à tração do próprio filme, que estaria na faixa entre 50 e 150 MPa. Estes resultados sugerem que a brasagem para temperaturas maiores que 920 °C não conduz a uma boa aderência na interface. O mesmo aconteceu para brasagem a 850 °C e tempo de 20 min. Os melhores resultados de aderência foram obtidos para brasagem a 920 °C, independentemente do tempo de processamento. Para temperaturas mais elevadas, provavelmente a formação de carbonetos na interface seja favorecida, gerando uma camada mais espessa e frágil na região interface.

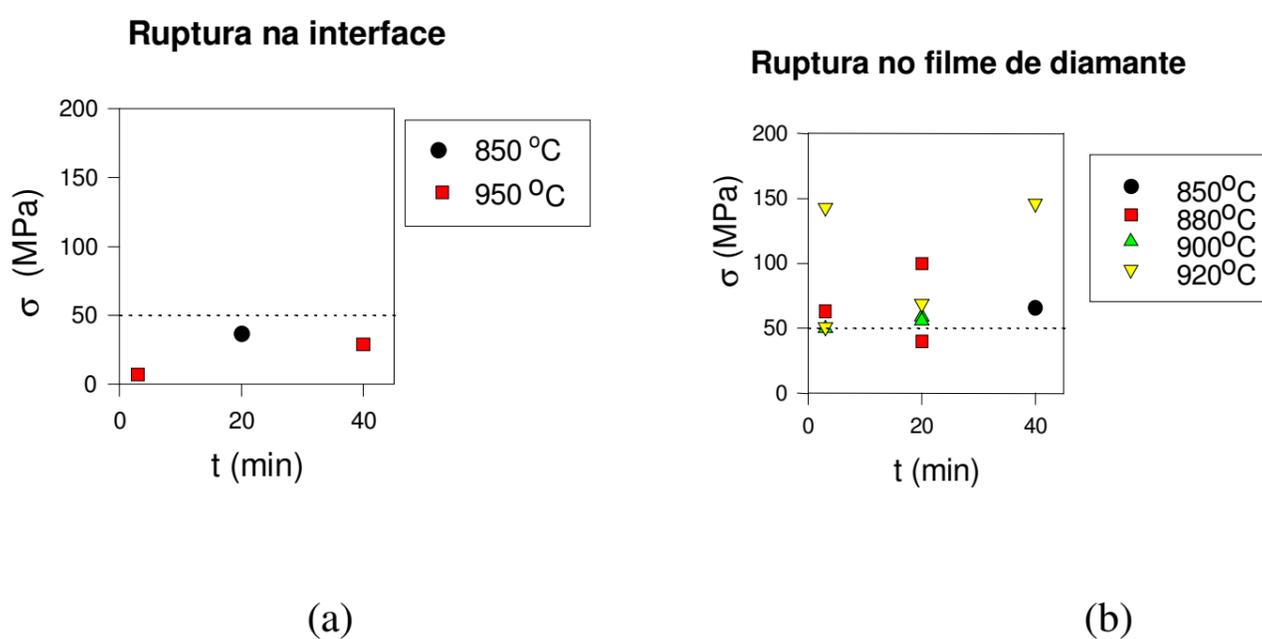


Figura 5.3 - Valores para tensão de ruptura em função do tempo, para diferentes temperaturas de brasagem, para os casos onde a ruptura foi no meio de brasagem, (a), e no filme de diamante (b).

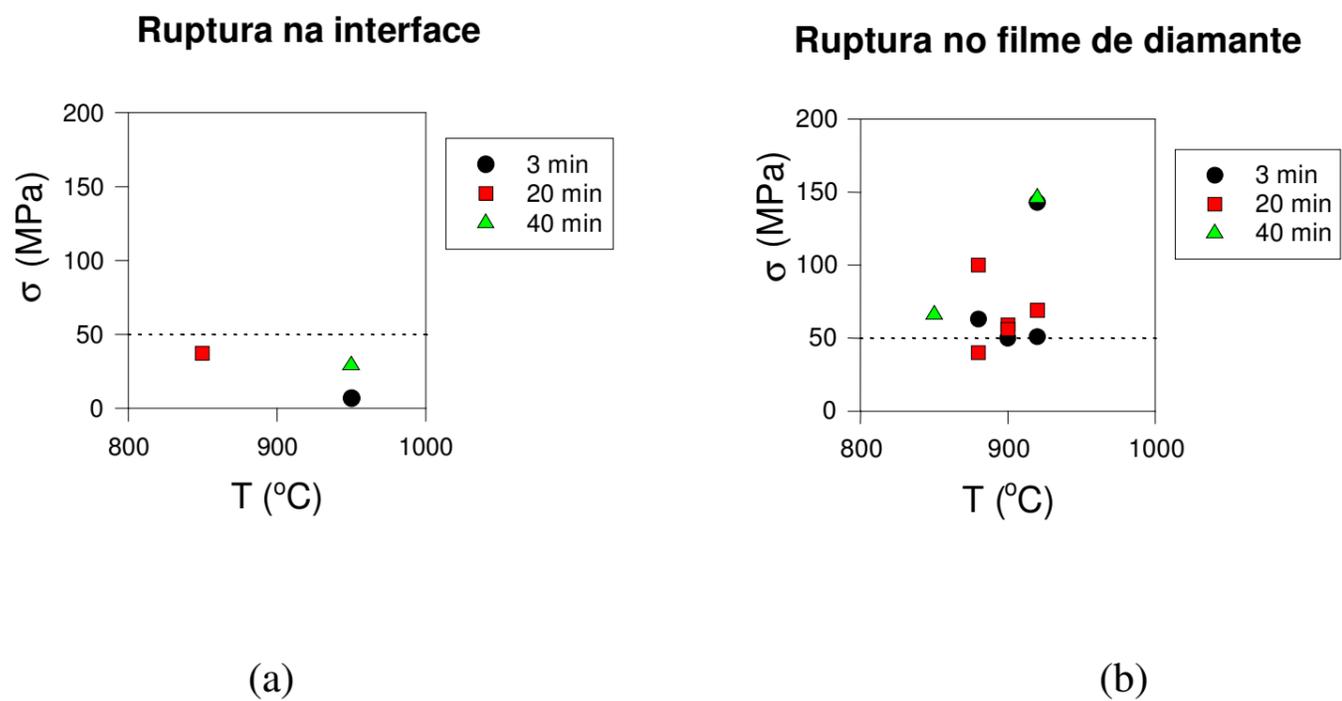
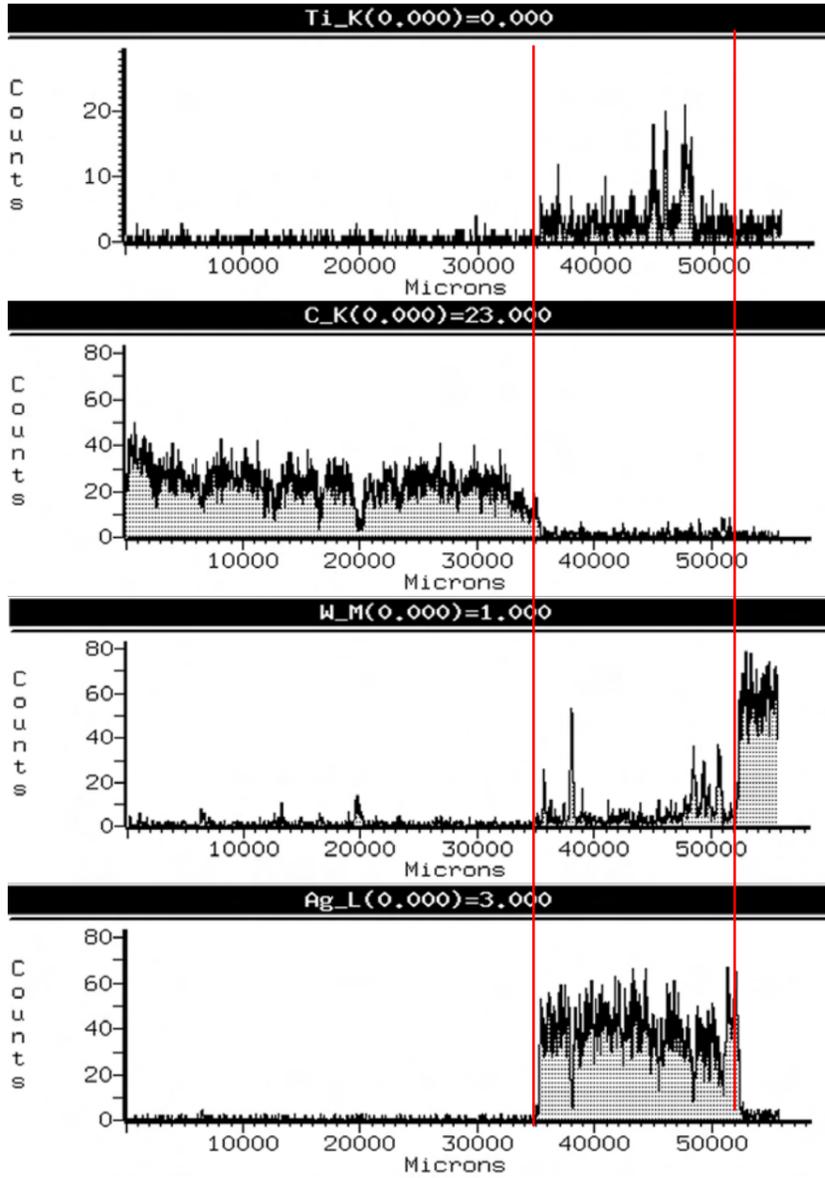
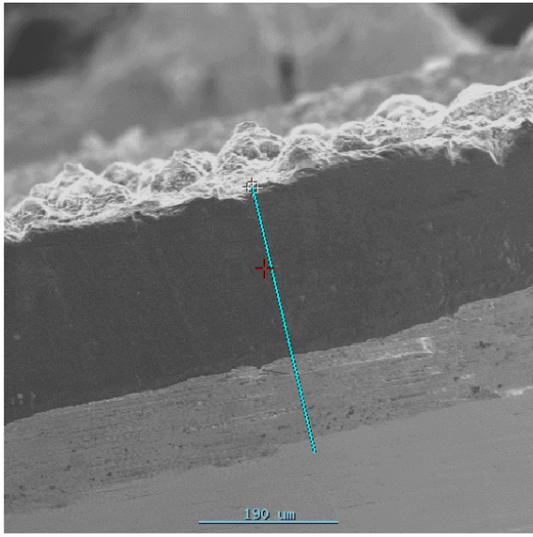


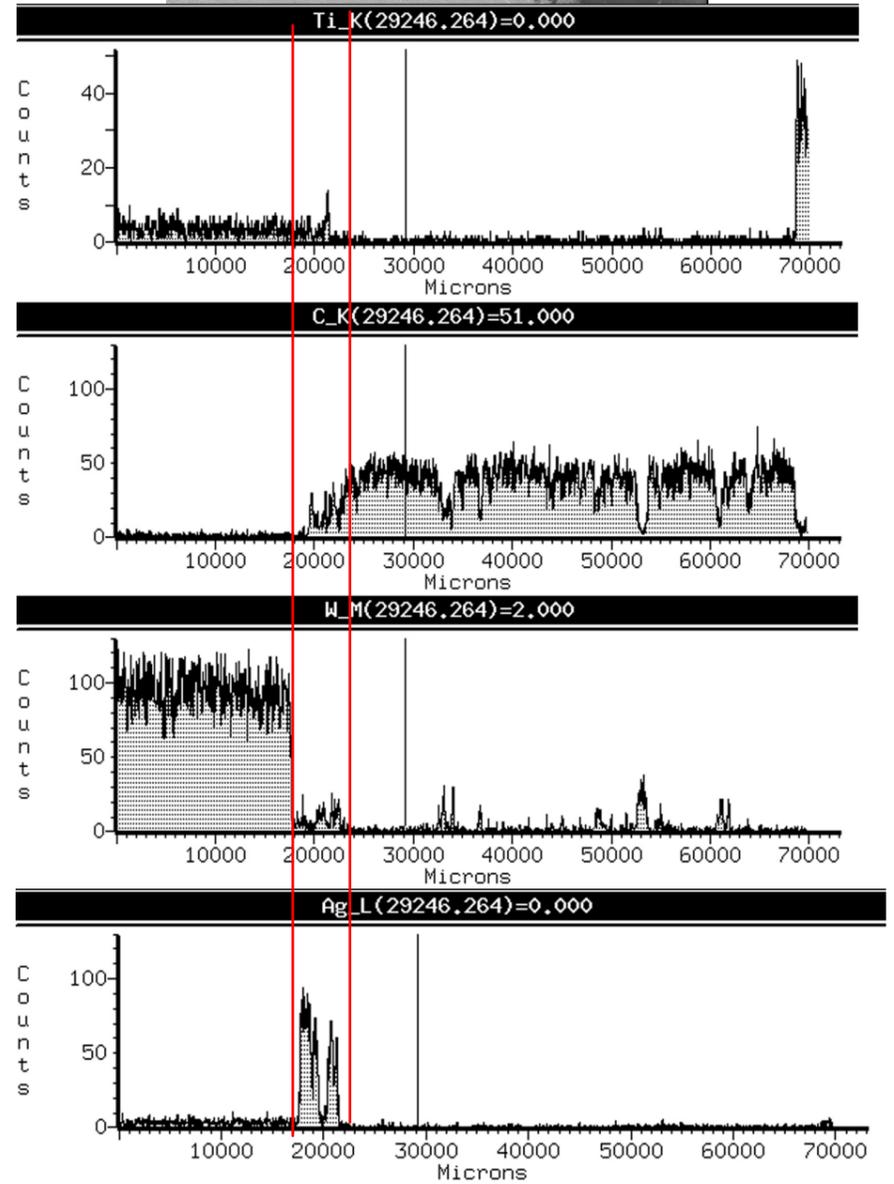
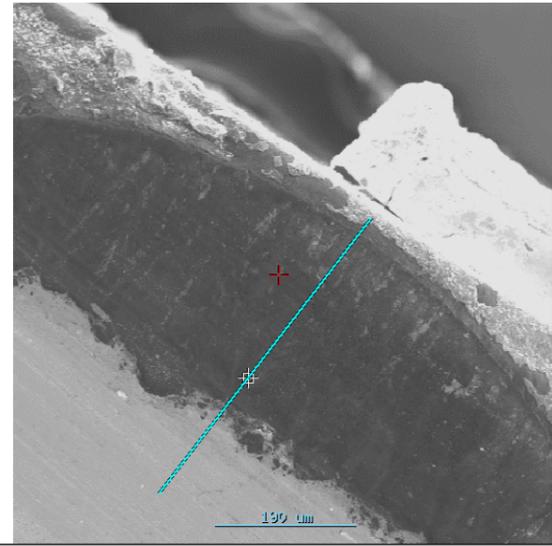
Figura 5.4 - Gráficos (a) e (b) mostram os valores para a tensão de ruptura em função da temperatura, para diferentes tempos de brasagem, para os casos onde a ruptura foi no meio de brasagem, (a), e no filme de diamante, (b).

### 5.2.3 Análise da região de brasagem por MEV e EDS

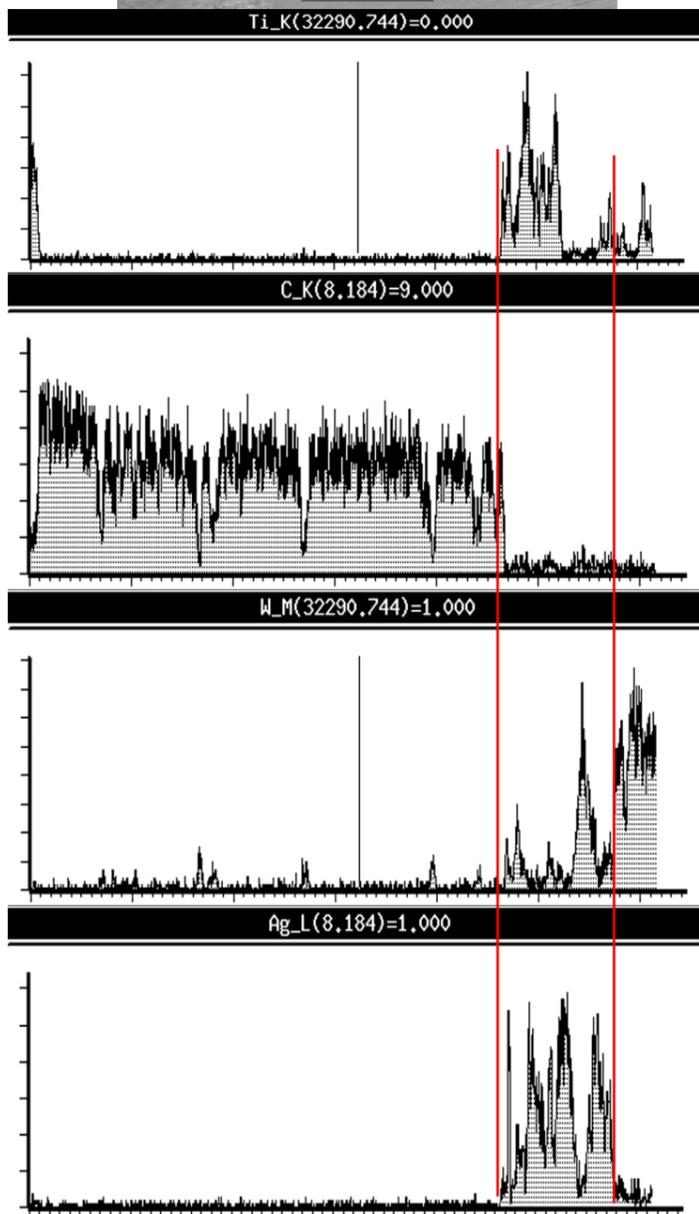
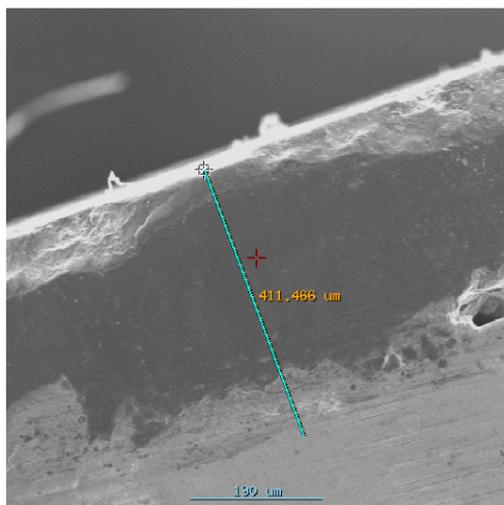
A figura 5.5 apresenta as contagens obtidas na análise de raios x característicos por EDS, usando o modo de varredura em linha, para as amostras brasadas em vácuo em diferentes temperaturas e tempos. Foram analisados os comportamentos do Ti, Ag e W. O Ti inicialmente está 100% concentrado no lado do metal duro, porque o meio de brasagem é composto por uma folha metálica CuAg recoberta em uma das faces por Ti passivado (Cerametil 721), e esta face recoberta com o Ti era posicionada sempre em contato a superfície de metal duro.



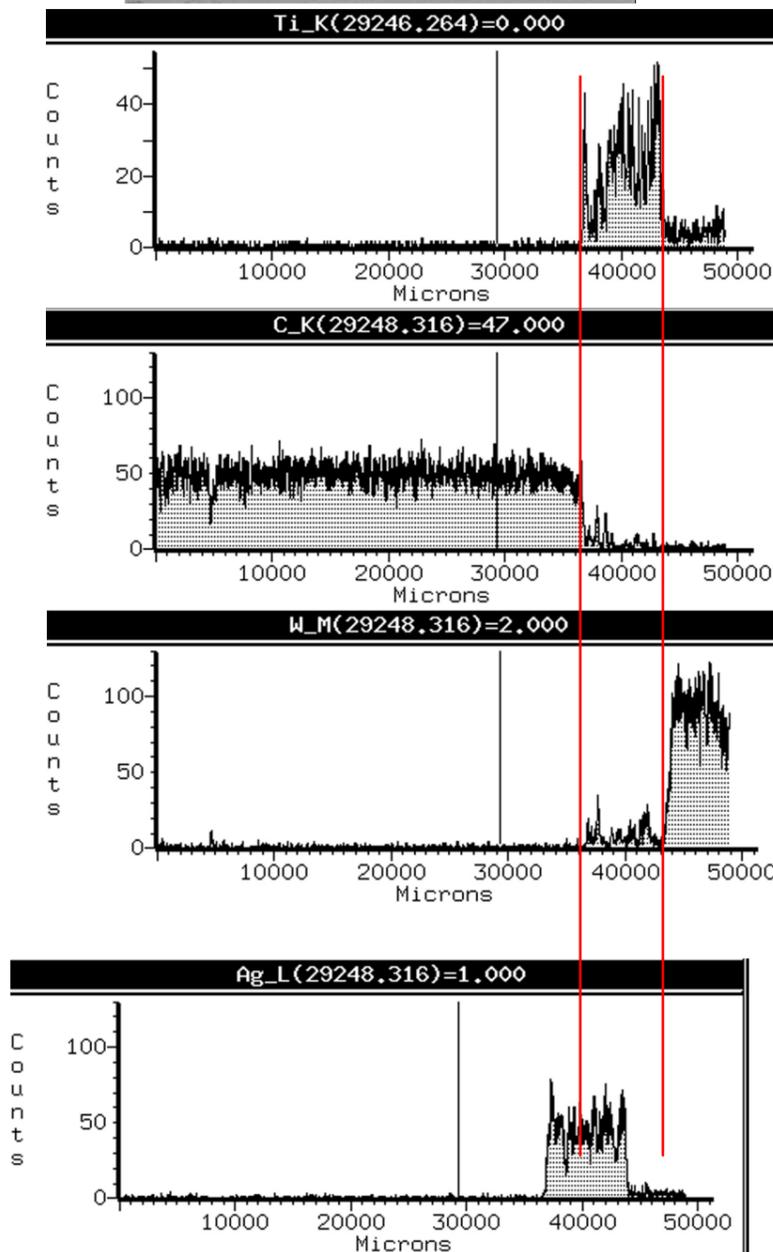
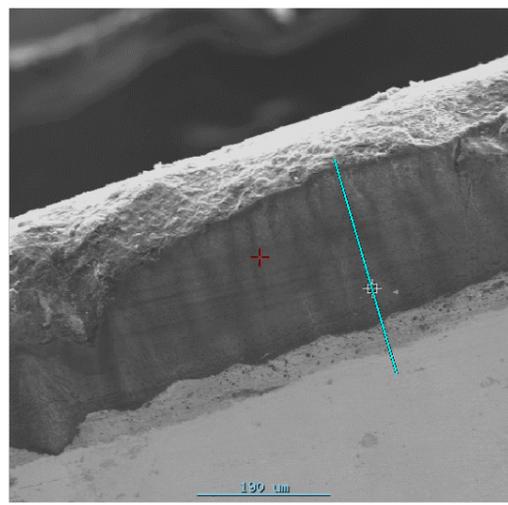
5.5 (a) 880 °C – 3 minutos.  
(área efetiva: 1,0)



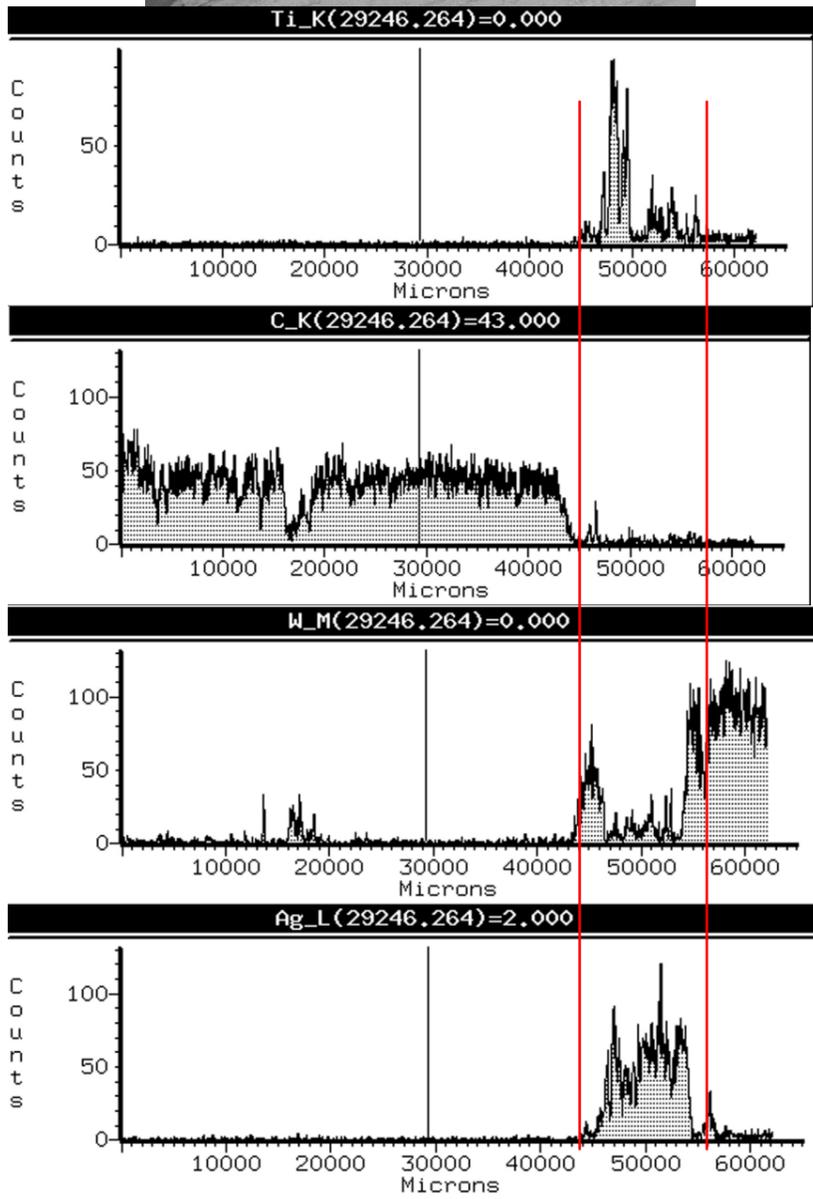
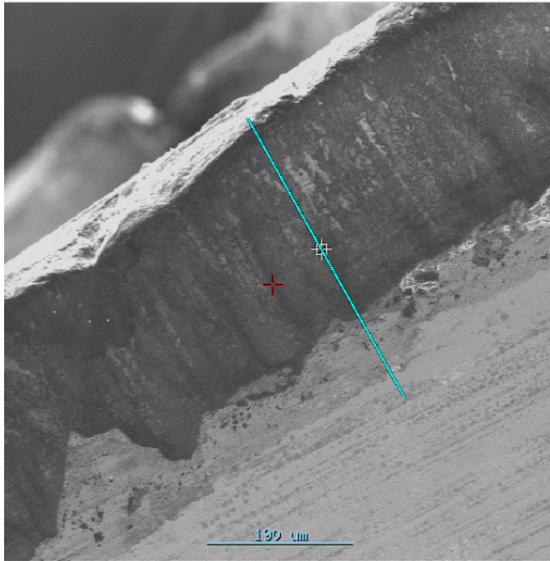
5.5 (b) 850 °C – 20 minutos.  
(área efetiva: 1,0)



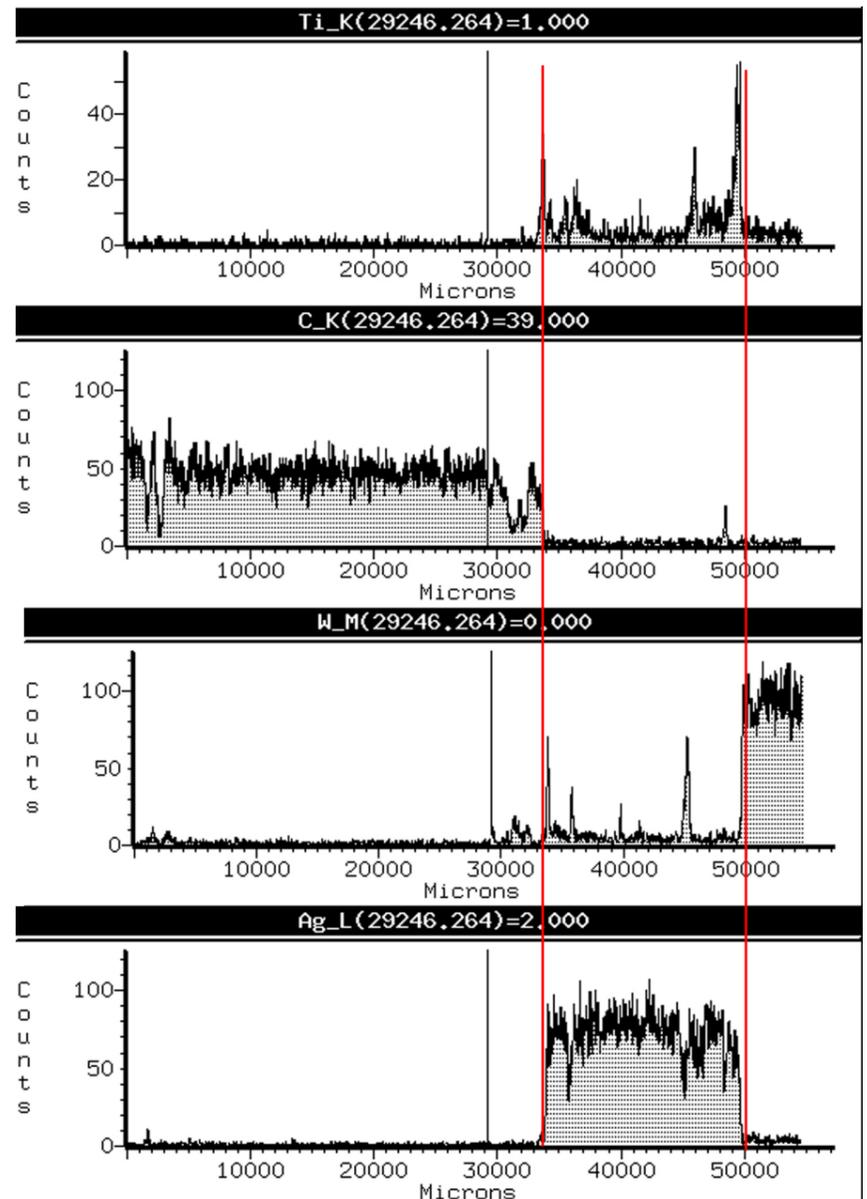
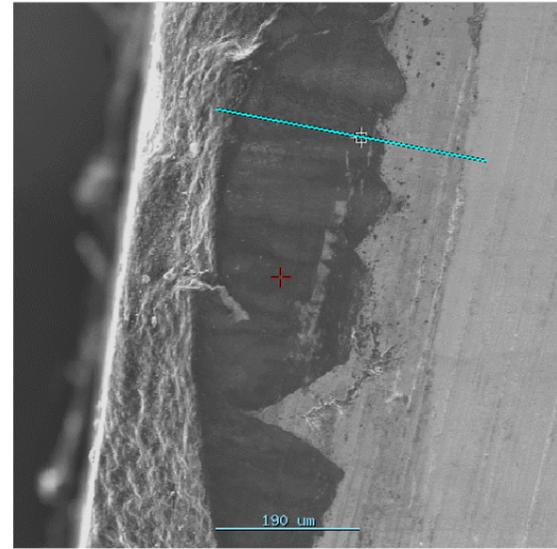
5.5 (c) 880 °C – 40 minutos  
(área efetiva: 0,2)



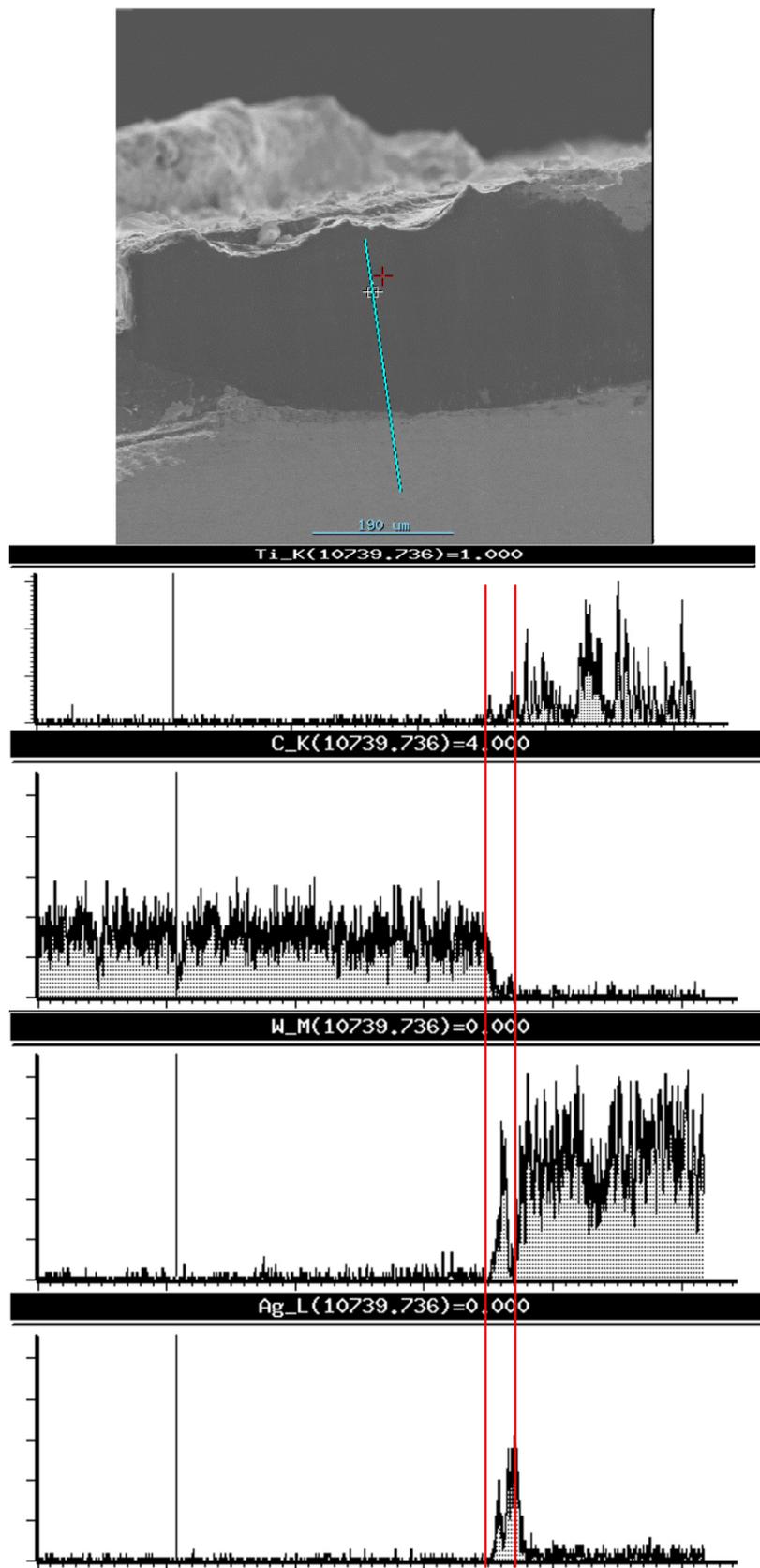
5.5 (d) 920 °C – 3 minutos  
(área efetiva: 1,0)



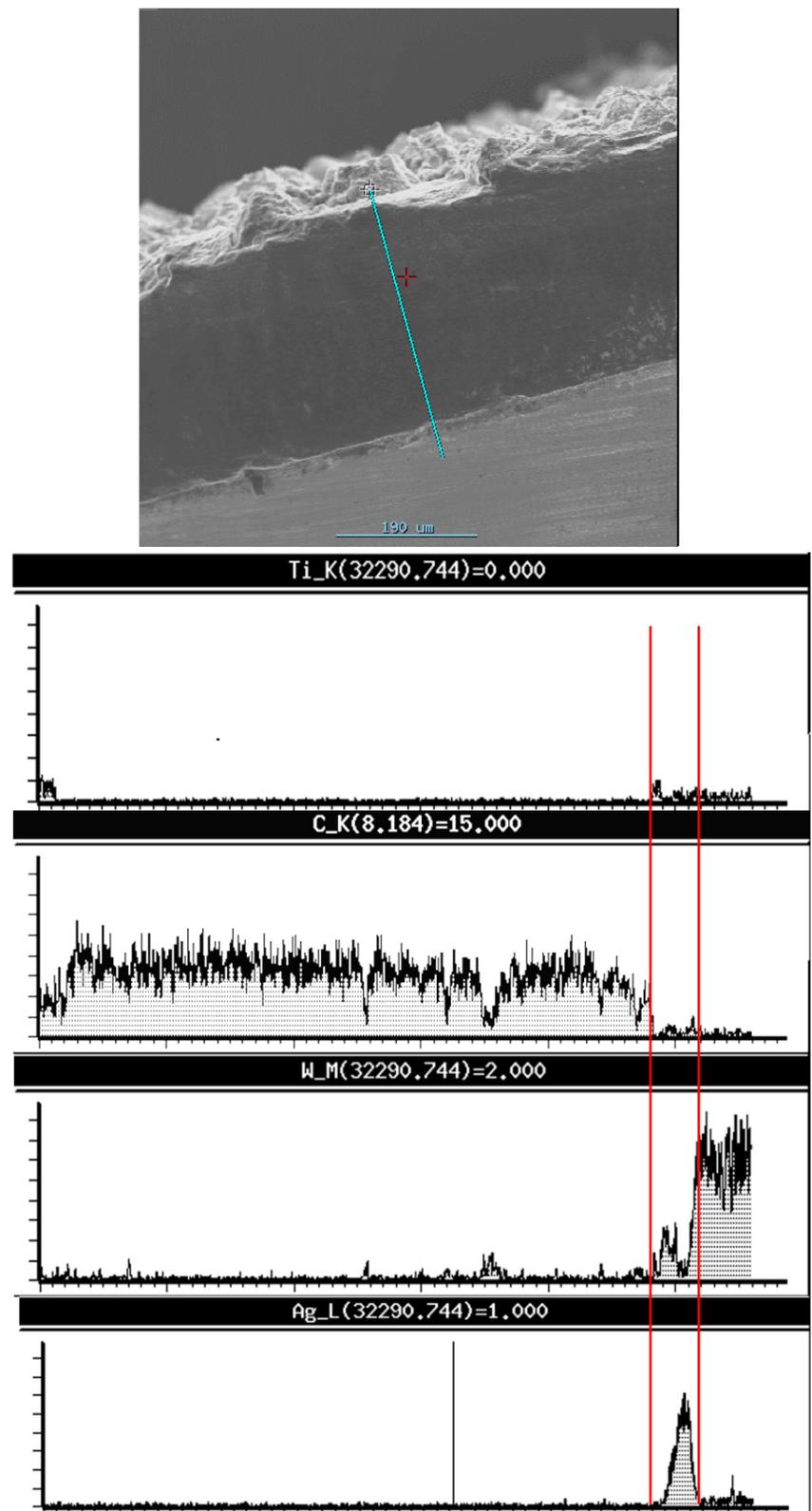
5.5 (e) 920 °C – 20 minutos  
(área efetiva: 0,7)



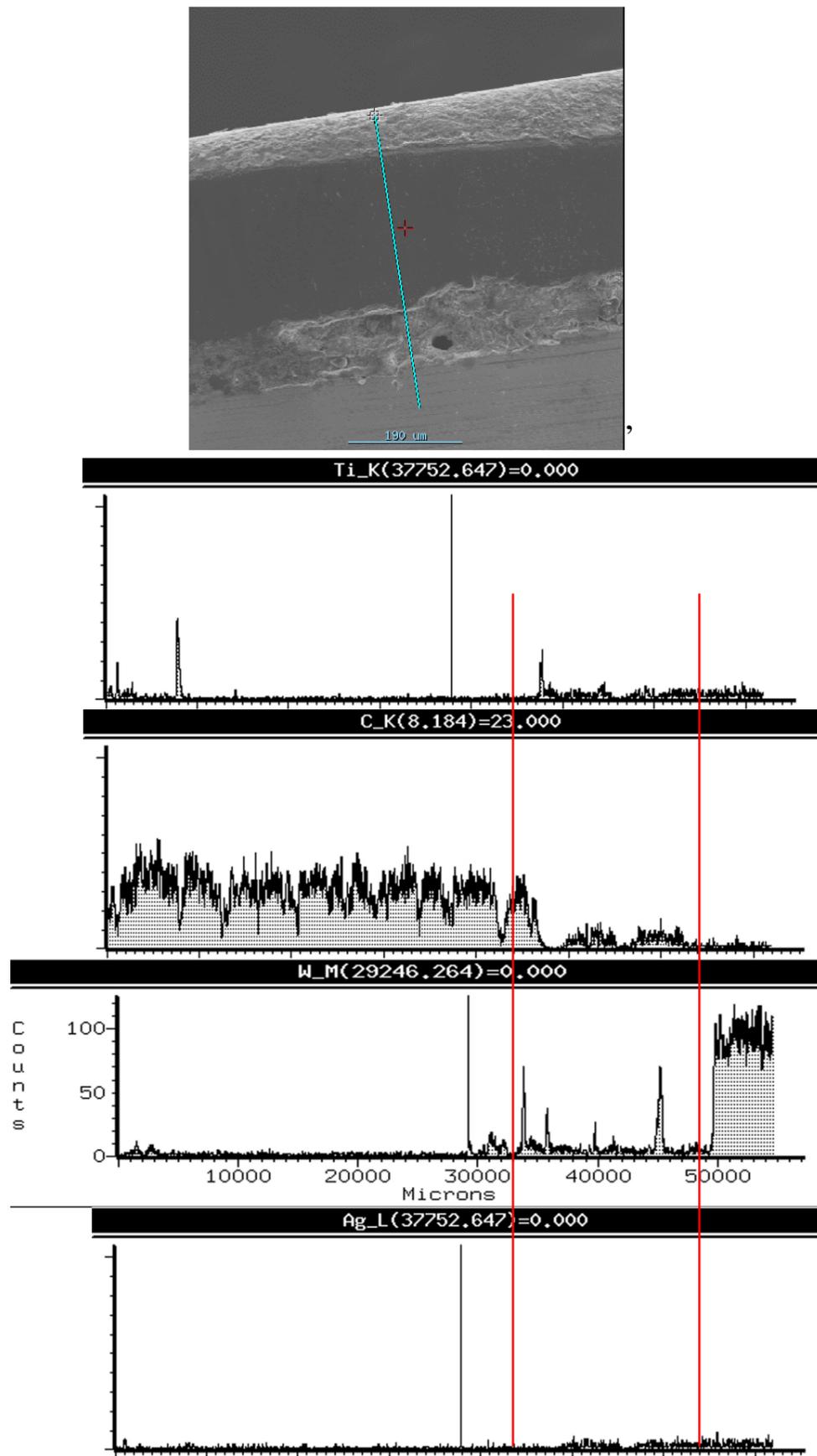
5.5 (f) 920 °C – 40 minutos  
(área efetiva: 0,7)



5.5 (g) 950 °C – 3 minutos  
(área efetiva: 1,0)



5.5 (h) 950 °C – 40 minutos  
(área efetiva: 0,9)



5.5 (i) 980 °C - 20 minutos (área efetiva: 0,3)

Figura 5.5 - Análise EDS no modo varredura em linha de amostras brasadas em diferentes temperaturas e tempos, conforme indicado. Os valores relativos ao W delimitam a região do metal duro; os valores relativos ao C, a região do filme de diamante e os valores relativos a Ag, delimitam a região da liga. O Ti, antes do processo, está concentrado na interface com o

metal duro. A área efetiva, correspondente à razão entre a área efetivamente brasada e a área do cilindro de metal duro, também são indicadas.

Para interpretar estes resultados, classificamos o conjunto de medidas em três faixas de temperaturas: (a) 850 e 880 °C, (b) 920 °C e (c) 950 e 980 °C:

(a) Brasagem em 850 e 880 °C

Neste intervalo de temperatura, para os casos representados nas figuras 5.5 (a-c), o Ti deslocou-se da interface metal duro/meio de brasagem em direção ao diamante, em função do tempo de brasagem. A contagem de Ti ao final da brasagem é maior próximo ao diamante em comparação à interface meio de brasagem/metal duro para o tratamento a 880 °C e 40min. fig.5(c). A concentração de Ag (e Cu) se mantém praticamente inalterada, assegurando que a liga mantém sua composição original. A variação da espessura correspondente à região da liga é, provavelmente, função da variação da molhabilidade para diferentes condições de brasagem.

(b) Brasagem em 920 °C

Para estes casos, representados nas figuras 5.5 (d-f), já para 3 minutos de processamento observou-se que o Ti tende a concentrar-se nas duas interfaces do meio de brasagem (Ag), com o diamante (C) e com o metal duro (W), respectivamente. Com o aumento do tempo de brasagem, e, conseqüentemente, da mobilidade do elemento reativo, é possível que tenha ocorrido difusão do Ti para o interior do metal duro. A concentração de Ag (e Cu) também se mantém praticamente inalterada para processamentos a 920 °C e ocorre a variação da espessura da liga em função do tempo de processamento.

### (c) Brasagem em 950 e 980 °C

Para estes casos, representados nas figuras 5.5 (g-i), para 3 minutos de processamento a 950 °C, observou-se um comportamento completamente distinto em relação às temperaturas mais baixas. O Ti parece migrar para o interior do metal duro e mantém uma concentração menor no lado do diamante. A espessura correspondente à liga diminui consideravelmente. Para processamentos a 950 °C, 40 min, o comportamento é semelhante. Em 980 °C, 20 min, a espessura é maior que as observadas em 950 °C, e a contagem de Ag cai drasticamente. Para esta faixa de temperatura, a liga provavelmente não mantém sua estequiometria.

A área efetiva de recobrimento parece estar correlacionada com a concentração de Ti ao longo da liga. Na figura 5.5 (c), referente à amostra brasada em 800 °C durante 40 min, o Ti concentrou-se na interface com o filme de diamante e a área efetiva correspondeu a apenas 20% da área total.

## 5.3 Processamento em alta pressão

A brasagem reativa e a ADAPAT de filmes de diamante em metal duro foram investigadas através de uma rota inovadora, em condições de alta pressão e alta temperatura, com o objetivo de produzir uma pastilha composta com boa resistência mecânica e com uma forte aderência do filme ao substrato. Foram produzidas pastilhas através de processamentos na faixa de 2,5 GPa a 7,7 GPa, e temperaturas na faixa entre 850 °C e 1700 °C.

### 5.3.1 Avaliação da aderência após processamento em altas pressões e altas temperaturas

As pastilhas, após o processamento de soldagem ou brasagem em altas pressões e altas temperaturas, foram primeiramente submetidas a um banho de ultrassom por cerca de 15 min para limpeza de eventuais contaminações das superfícies com os elementos da configuração onde estavam encapsuladas. Este banho de ultrassom serviu para avaliar qualitativamente a aderência do diamante ao metal duro [HM94].

A análise quantitativa do grau de aderência não pôde ser feita através dos testes convencionais utilizados para avaliar a aderência de filmes de diamante em metal duro através de indentação com ponteira Rockwell C ou através da técnica de riscamento, pois os filmes utilizados neste trabalho são muito espessos e inviabilizam tais procedimentos. Nesse sentido foi utilizado o ensaio de cisalhamento descrito no capítulo anterior, que foi otimizado levando em consideração a extrema dureza do diamante e as dimensões reduzidas da amostra, que tornam impraticável o ensaio de tração.

Na maioria dos ensaios de cisalhamento realizados, os filmes de diamante continuaram aderidos ao metal duro, mesmo após a aplicação da força máxima da célula de carga (294 N), porém foram induzidas pequenas fraturas no próprio filme, provavelmente devido à aplicação pontual de carga sobre ele. O valor da tensão de cisalhamento foi calculado dividindo a força aplicada pela área do filme que desprende do metal duro, determinado por análise no microscópico ótico, para os casos nos quais houve o descolamento. Para os demais casos, onde houve pequena fratura no filme, sem descolamento, o valor calculado dividindo a carga máxima aplicada pela área total do filme foi considerado como um limite inferior para a resistência ao cisalhamento da união. Este valor, por outro lado, pode ser considerado como uma estimativa para a resistência do filme de diamante à compressão, dada a geometria do ensaio realizado.

a. Brasagem em alta pressão.

A tabela 5.3 a seguir apresenta os valores para a tensão de cisalhamento obtidos nos ensaios das amostras brasadas em altas pressões e altas temperaturas.

O processo de brasagem com meio de adição reativo foi realizado com sucesso em alta pressão, mesmo num ambiente onde a amostra estava apenas confinada pela configuração e pela gaxeta, e não em atmosfera controlada. O sucesso da brasagem depende da temperatura e da pressão utilizada. Os resultados indicam que é possível obter a brasagem do filme de diamante em pressões da ordem de 2,5 GPa, na faixa de temperatura e intervalo de tempo utilizados na brasagem convencional, em vácuo.

Tabela 5.3- Valores da tensão de cisalhamento  $\sigma_c$  obtidos para as amostras brasadas utilizando a liga AgCuTi entre o filme de diamante e o metal duro. A brasagem foi realizada em altas pressões e altas temperaturas conforme indicado na tabela.

P (GPa)	t (min)	T (°C)	houve união?	$\sigma_c$ (MPa)
2,5	5	850	não	
2,5	5	920	sim	49
4	5	920	sim	29
7,7	20	920	não	

Para a amostra processada em 7,7 GPa, durante 20 min à 920 °C, o material de adição ficou totalmente aderido ao diamante.

Os resultados obtidos nos ensaios de cisalhamento para as amostras brasadas são próximos aos valores obtidos nos ensaios de tração (tabelas 5.2 e 5.3), e refere-se à fratura do filme de diamante, ou seja, a força máxima da célula de carga não foi suficiente para provocar

o descolamento do filme. Os resultados indicam que a resistência ao cisalhamento diminui com o aumento da pressão utilizada para a brasagem.

b. Adesão de filme de diamante em metal duro por alta pressão e alta temperatura (ADAPAT)

A tabela 5.4 apresenta os valores para as tensões de cisalhamento obtidos nos ensaios das amostras produzidas sem material de adição, em altas pressões e altas temperaturas.

A aderência foi alcançada realizada com sucesso em altas pressões e altas temperaturas, na ausência de um material de adição. Possivelmente a união seja estabelecida através de difusão no estado sólido do cobalto presente no metal duro como fase ligante. No caso da aderência a 2,5 GPa, entretanto, embora tenha havido a união do filme ao metal duro, a análise de composição de fases revelou que o diamante transformou-se em grafite, conforme será discutido mais adiante neste capítulo.

O sucesso da aderência depende do valor da pressão e da temperatura utilizados. Para nenhuma das amostras processadas em pressões acima de 2,5 GPa, a força máxima aplicada pela célula de carga no ensaio de cisalhamento foi suficiente para provocar o descolamento do filme. Para a amostra processada em 7,7 GPa e 1200 °C, a ruptura ocorreu no filme de diamante. Os valores de  $\sigma_c$  para a pressão de 2,5 GPa referem-se, de fato, à aderência de grafite no metal duro. É importante notar que, no caso da amostra brasada a 2,5 GPa, com material de adição, não houve a transformação de fase do diamante em grafite, provavelmente devido à ação da camada da liga, dificultando a difusão do cobalto para a região do diamante.

Tabela 5.4 - Valores da tensão de cisalhamento  $\sigma_c$  obtidos para algumas das amostras onde o filme de diamante foi aderido ao metal duro durante o processamento em altas pressões e altas temperaturas, conforme indicado na tabela.

P (GPa)	t (min)	T (°C)	houve união?	$\sigma_c$ (MPa)
2,5	5	1200	Não	
2,5	10	1200	sim	90
2,5	20	1200	sim	38*
2,5	30	1200	sim	18
4	20	1200	sim	
5,6	20	1100	não	
5,6	20	1200	sim	86*
7,7	20	950	não	
7,7	20	1100	sim	90*
7,7	20	1200	sim	44*
7,7	20	1500	sim	31*
7,7	20	1700	sim	

\* Nestes casos a aplicação da carga máxima da célula de carga provocou pequenas fraturas no filme de diamante, sem causar o descolamento.

O conjunto destes resultados comprova a viabilidade de unir filmes de diamante em metal duro através do processamento em altas pressões e altas temperaturas, com ou sem material de adição, respeitadas as condições favoráveis à união. A figura 5.6 apresenta um mapa P x T, no qual estão representadas, superpostas à linha de equilíbrio de fases do carbono, as regiões nas quais foram realizados os experimentos de brasagem reativa convencional e processamento em alta pressão e alta temperatura.

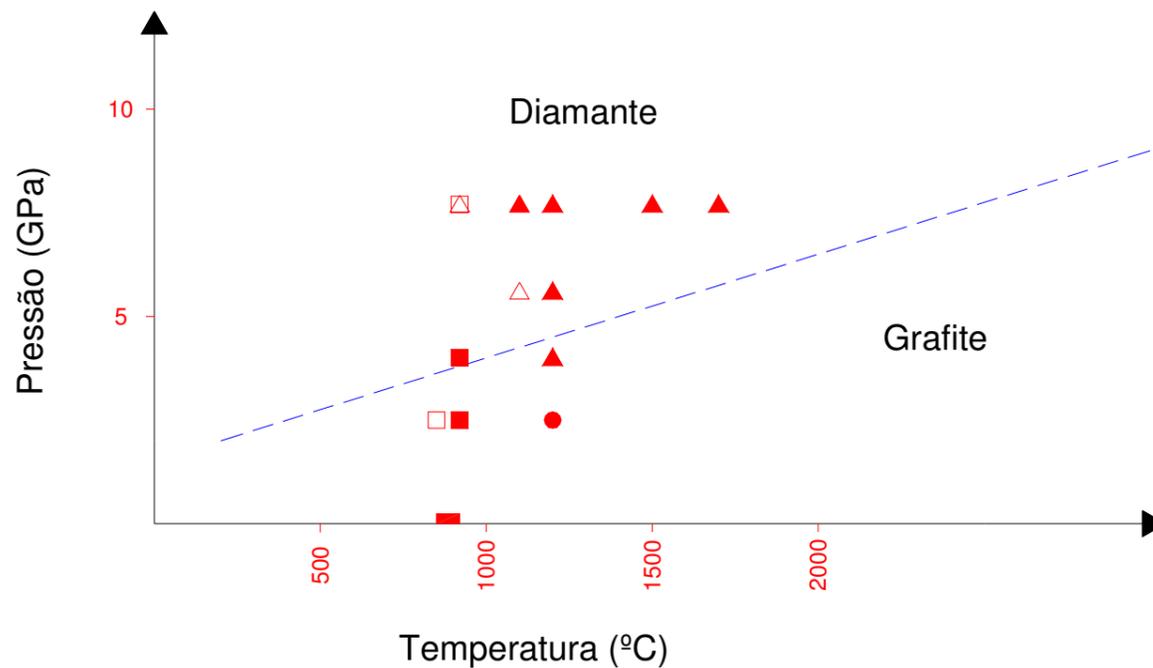


Figura 5.6 - Diagrama P x T: a linha tracejada corresponde à linha de equilíbrio de fases do carbono, delimitando as regiões do diamante e do grafite. Os triângulos representam as condições utilizadas na ADAPAT de diamante e metal duro, sem material de adição. Os quadrados representam as condições utilizadas na brasagem, com material de adição. Os valores correspondentes à brasagem convencional, em vácuo, estão em contato com o eixo horizontal. Os símbolos preenchidos representam casos onde a brasagem ou a ADAPAT foram realizadas com sucesso; os símbolos vazados representam as condições testadas para as quais não foi obtido sucesso na união do diamante ao metal duro.

Este mapa mostra que ocorre brasagem em pressões de 2,5 e 4 GPa na mesma faixa de temperatura que a empregada na brasagem convencional em vácuo (quadrados na figura 5.6). Os resultados dos ensaios de tração das amostras brasadas em vácuo, e dos ensaios de cisalhamento para as brasadas em altas pressões, são semelhantes. A aplicação de alta pressão durante a brasagem praticamente eliminou os vazios na interface, melhorando a resistência da união. Entretanto, para a brasagem a 7,7 GPa, nesta mesma faixa de temperatura, a liga ficou

totalmente aderida ao diamante e não houve a união com o metal duro. É possível que a diferença na compressibilidade do material da liga, que é macio, comparada à compressibilidade do diamante e do metal duro, tenha sido responsável pelo rompimento da união quando a pressão foi reduzida à ambiente: o grau de tensionamento na liga teria sido suficiente para romper a união com o metal duro. Por outro lado, também é possível que, nesta pressão elevada, o elemento reativo da liga, o Ti, tenha difundido para o interior do metal duro ao invés de permanecer na interface e estabelecer a formação dos carbonetos que seriam responsáveis pela união.

Quanto à ADAPAT, é interessante observar, na figura 5.6, que, para um determinado valor de pressão, existe uma temperatura mínima a partir da qual ocorre a adesão. As temperaturas envolvidas são superiores às da brasagem pois a cinética do processo é distinta: na ADAPAT, a difusão do cobalto do metal duro para a região da interface, infiltrando-se nas fronteiras de grão do filme, promoveria o ancoramento do filme, estimulado pela pressão. Entretanto, este mesmo cobalto que atua como elemento de adesão, promove alterações estruturais no diamante, por ter ação catalítica. Para pressões na faixa de 2,5 GPa, ocorre a transformação do diamante em grafite. Portanto, é necessário que haja cinética para que ocorra a ADAPAT, para promover a difusão do cobalto, porém é também necessário que a pressão utilizada, para a temperatura selecionada, esteja na faixa de estabilidade termodinâmica do diamante.

### 5.3.2 Análise das amostras processadas em alta pressão e alta temperatura

Para investigar os mecanismos responsáveis pela união do filme de diamante ao metal duro durante o processamento em altas pressões e altas temperaturas com ou sem o material

de adição, e também para avaliar a estabilidade do filme de diamante após os processamentos, as amostras processadas foram analisadas através das técnicas descritas no capítulo anterior. A espectroscopia Raman é particularmente atraente neste caso pela capacidade de distinção entre as fases diamante e grafite de forma rápida e sem ambigüidade. A análise com EDS permite avaliar quais os elementos químicos que estão presentes numa determinada região. E a avaliação por difração raios x, quando possível, devido às restrições impostas pelo tamanho e geometria da amostra, permite investigar as fases presentes na região de interesse.

a. Amostra submetida a ADAPAT em 2,5 GPa: grafitização do diamante

Na figura 5.7 é apresentado o espectro Raman da região do filme de diamante correspondente à amostra processada durante 10 minutos em 1200 °C e 2.5 GPa. As medidas foram feitas ponto a ponto ao longo da espessura do filme. Este espectro é típico de grafite bem cristalizado, presente ao longo de toda a espessura do filme. A figura 5.8 mostra a imagem obtida no MEV para este mesmo filme de perfil.

Durante o ensaio de cisalhamento, o filme soltou do metal duro. Foi feita uma medida de difração de raios x na superfície exposta do metal duro, com resíduos do filme ainda aderidos. O difratograma está apresentado na figura 5.9, com a correspondente análise. As fases identificadas correspondem a WC, cobalto na fase cúbica, hBN, SiC e grafite. Não foi identificado diamante. O hBN e o SiC são contaminações oriundas do processamento em altas pressões e do processo de desbaste por lixamento. Quanto ao grafite, a fase presente encontra-se bem cristalizada e com alto grau de texturização. A relação de intensidades dos picos correspondentes ao grafite revelam uma orientação predominante de planos basais que não são paralelos à superfície do metal duro. Estes resultados são compatíveis com os espectros

Raman desta mesma amostra, que revelam a existência de grafite altamente cristalizado. Provavelmente a difusão do cobalto através da interface com o filme de diamante, nestas condições de pressão e temperatura, favoreceu a transformação de fase para grafite altamente cristalino e com planos basais orientados, preferencialmente, de forma perpendicular à interface. Esta orientação preferencial seria responsável pelo elevado valor obtido para a tensão de ruptura no ensaio de cisalhamento. Se os planos de grafite fossem paralelos à superfície, seria de se esperar que, durante o ensaio de cisalhamento, os planos deslizassem facilmente uns em relação aos outros (propriedade responsável pelo caráter lubrificante do grafite) e que os valores de tensão de ruptura fossem muito baixos. Isso não foi observado provavelmente porque a orientação dos planos basais é perpendicular à interface, como indicam os resultados de difração de raios x e a imagem por MEV.

No exame da amostra que foi processada na mesma pressão e temperatura, porém durante 5 minutos, para a qual não ocorreu a união do filme ao metal duro, pequenos pedaços da superfície do filme ficaram unidos ao metal duro, como mostra a imagem na figura 5.10. Observando esta imagem através de elétrons retro-espalhados nota-se regiões claras, constituídas de metal duro, conforme análise via EDS, e regiões mais escuras, constituídas por carbono. Os espectros Raman destas regiões confirmam a presença de grafite.

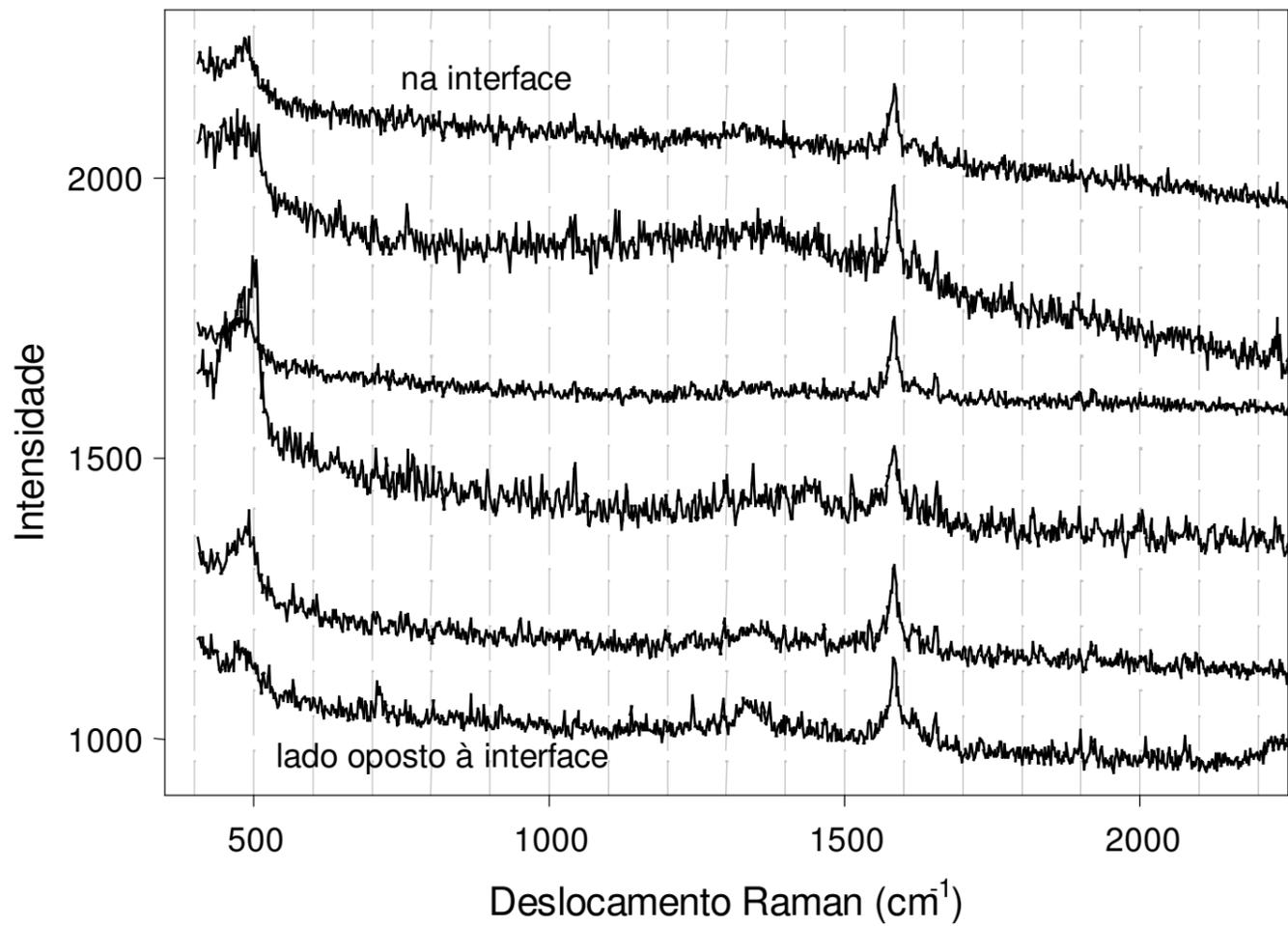


Figura 5.7 – Espectro Raman da amostra processada em 2,5 GPa, 1200 °C, 10 min sem material de adição. Os espectros correspondem a diferentes pontos ao longo da espessura da amostra.

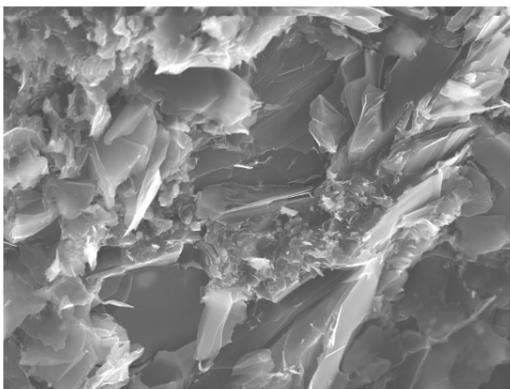


Figura 5.8 – Imagem de perfil, obtida no MEV, para a amostra processada em 2,5 GPa, 1200 °C, sem material de adição 10 min, revelando o grafite formado ao longo da espessura do filme.

Difratograma da amostra processada em 2,5 GPa, 1200 °C, 10 min

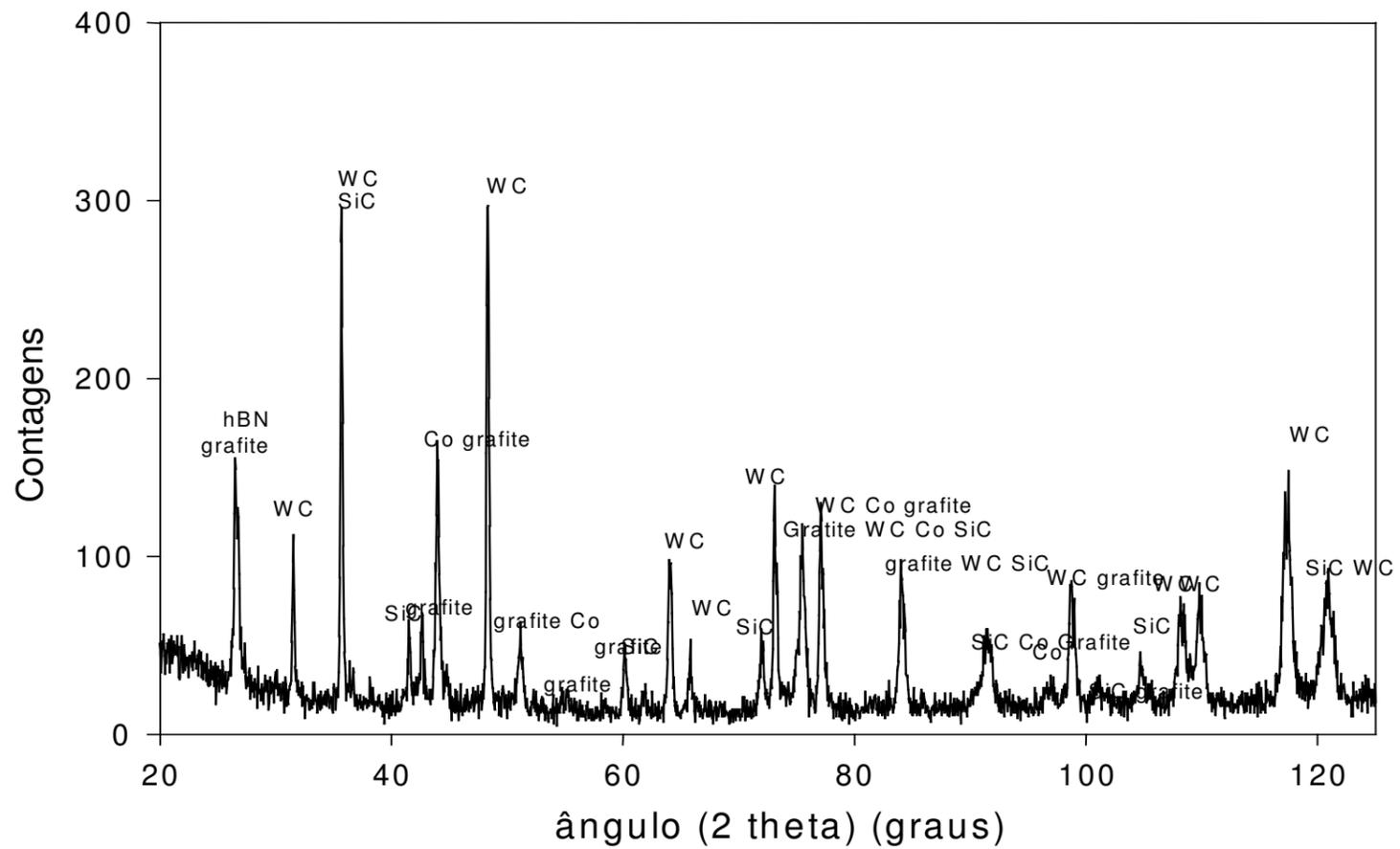


Figura 5.9 - Difratograma da amostra processada em 2,5 GPa, 1200 °C e 10 min, sem material de adição, com identificação de fases.

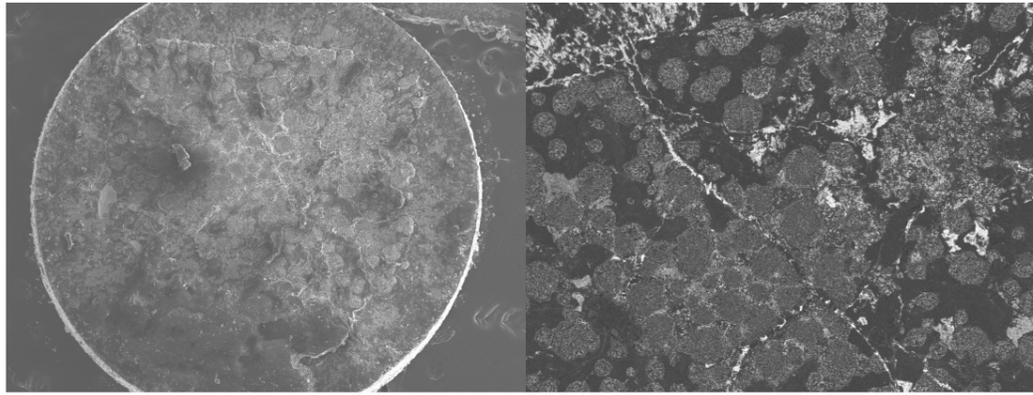


Figura 5.10 – Imagens por MEV: à esquerda corresponde ao topo do disco de metal duro que apresenta uma topografia rugosa, e à direita está um detalhe desta superfície adquirida por elétrons retro-espalhados (imagens adquiridas com 20kV, magnificação de 35x, e 80x, respectivamente).

A partir destas medidas ficou claro que estas condições de processamento, em particular, não são adequadas para a ADAPAT de filmes de diamante em metal duro. Mesmo para tempos relativamente curtos, como 5 minutos, ocorre uma intensa grafitação do filme de diamante. Considerando que nesta pressão o diamante não deve grafitar apenas em decorrência da alta temperatura, devido à barreira cinética, algum outro agente deve auxiliar este processo. Este agente seria o cobalto presente no metal duro, que ao entrar em contato com o diamante atuaria como um catalisador do grafite nestas condições. Para confirmar esta hipótese, foram realizadas medidas de EDS no modo de varredura em linha, ao longo da espessura do filme submetido a ADAPAT em 10 minutos, 1200 °C, em 2,5 GPa. A figura 5.11 traz o resultado desta análise juntamente com a imagem das duas regiões medidas do filme: a extremidade que estava em contato com o metal duro e a extremidade oposta. Os resultados das medidas por EDS indicaram a presença de C, W, Ti e Co em ambos os lados e as concentrações dos elementos sobre a linha estão na tabela 5.5. Como se pode observar, a distribuição do cobalto é uniforme nos dois lados. Entretanto, como não há Co no filme

original, este migrou pelo filme até a superfície do topo, induzindo, provavelmente, a grafitação ao longo de toda a espessura do filme.

Neste mesmo valor de pressão de 2,5 GPa foi realizada também a brasagem do filme de diamante e metal duro (com a liga), em temperaturas mais baixas. Neste caso não houve grafitação do filme, provavelmente porque ele é mantido espacialmente separado do Co pelo material de adição ou porque a temperatura não foi alta o suficiente para promover a transformação. A figura 5.12 mostra a imagem MEV da amostra brasada, de perfil, onde foi medido o EDS em modo de varredura em linha e foi obtida a imagem por elétrons retro-espalhados. Nota-se a inexistência de vazios e falhas de preenchimento na brasagem em alta pressão. As medidas pontuais de EDS, apresentadas na tabela 5.6, das regiões marcadas na figura 5.12, indicaram que o Co está presente na região próxima ao metal duro no meio de brasagem, mas ele não foi detectado próximo ao diamante. Na contagem dos elementos sobre a linha indicada, figura 5.13, a contagem do cobalto decresce a níveis muito baixos na interface metal duro/meio de brasagem. Nesta mesma região há uma grande contagem de Ti, que decresce e volta a apresentar uma contagem elevada próxima a interface meio de brasagem/diamante. Estes resultados indicam claramente que o cobalto não entra em contato com o diamante neste caso. A figura 5.14 (a) mostra uma medida por EDS na região a 10  $\mu\text{m}$  do topo do filme de diamante, afastado da região da interface, onde encontra-se apenas C. Para esta amostra brasada, o espectro Raman corresponde ao do diamante CVD, sem indícios de grafitação adicional, conforme mostra o espectro na figura 5.14 (b).

Tabela 5.5– Resultado da análise de EDS da linha onde a medida por varredura em linha foi realizada. Na esquerda os valores relativos ao lado em contato com metal duro e na direita, ao lado oposto.

	Interface		Lado oposto à interface, no topo do	
	diamante/metal duro		filme	
	% at.	% wt.	% at.	% wt.
C	94.3	76.5	92.2	55.9
Co	4.1	16.4	5.6	20.8
W	0.3	4.2	0.3	3.9
Ti	0.5	1.6	0.7	2.3

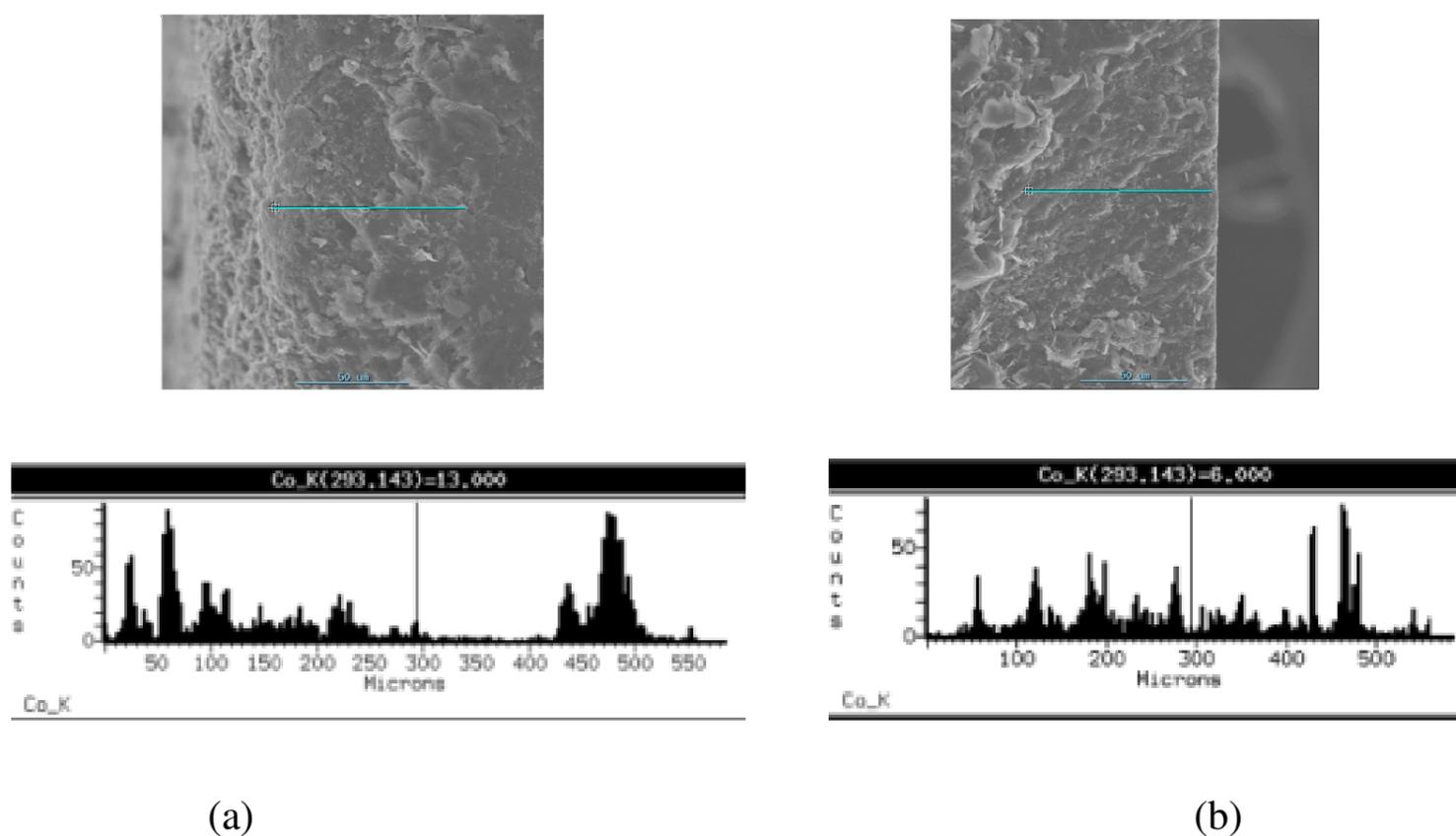


Figura 5.11- Na figura (a) a região de interface com a linha onde a medida foi realizada ao longo de 89 µm, e a distribuição do Co nesta distância. Em (b) a região no lado oposto e a respectiva distribuição de Co, para uma distância de 89 µm.

meio de brasagem

Metal .Duro.

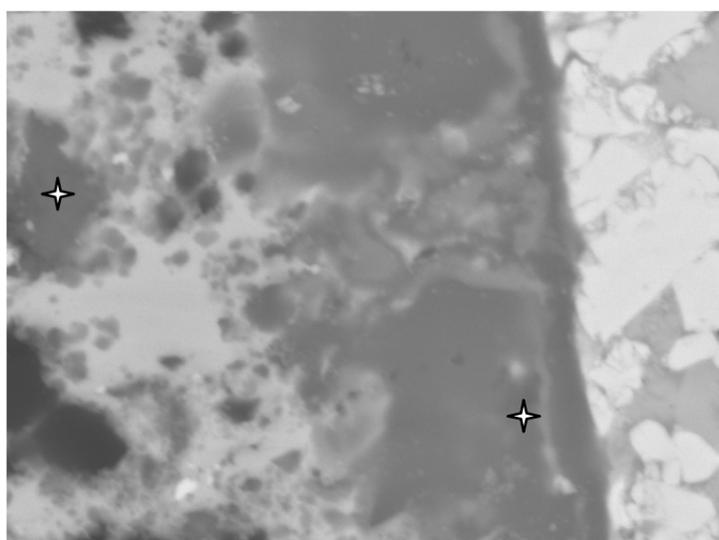


Figura 5.12 - Imagem MEV do material de brasagem na amostra processada a 2,5 GPa. As estrelas indicam a região onde a medida EDS foi realizada. A esquerda a estrela e esta posicionada próximo ao filme de diamante, o qual não aparece nesta imagem.

Tabela 5.6- análise EDS da região do material de adição da amostra brasada em 2,5 GPa.

	Região próxima ao metal duro		Região próxima ao diamante	
	% at.	% wt.	% at.	% wt.
C	40.4	12.0	47.8	16.9
Co	3.3	4.8	-----	-----
Ti	41.3	48.7	45.0	63.3
W	0.7	3.2	-----	-----
Cu	6.1	9.6	1.8	3.3
Ag	8.2	21.7	5.1	16.2

Para os processamentos de ADAPAT acima de 4 GPa, não há indícios de grafitação do filme, como os observados para ADAPAT em 2.5 GPa. A interface típica vista no MEV para amostras processadas entre 4 e 7.7 GPa e temperaturas entre 1100 °C e 1200 °C é de uma linha bem definida, mesmo em alta magnificação, conforme mostra a figura 5.15. Para a amostra processada em 7.7 GPa e 1500 °C, a análise EDS da região da interface (fig. 5.16) indicou uma baixa difusão de Co na interface metal duro/diamante.

A amostra processada em 7.7GPa e 1500 °C apresentou um aspecto distinto na interface daqueles encontrados nas amostras de menor temperatura, facilmente notado ao examinarmos as amostras no MEV. A figura 5.15 (b) mostra detalhes da interface em baixa ampliação onde é visível uma interface mais acidentada. Isto pode ser melhor observado na figura 5.16. Novamente observa-se a inexistência de vazios na interface. Análises de EDS pontual e com varredura em linha são apresentadas nas figuras 5.16 e 5.17, e na Tabela 5.7. A imagem por elétrons retro-espalhados indica uma composição de fases distinta do resto do metal duro numa estreita faixa ao longo da interface.

As medidas Raman indicaram uma melhoria na cristalinidade do filme na interface com o metal duro para a temperatura de 1500 °C, conforme figura 5.18, o que não ocorreu nas medidas feitas nas amostras soldadas a 1100 °C em 7.7 GPa, e também não ocorreu em 5.6 GPa como pode ser observado nos espectros medidos, mostrados nas figuras 5.19 e 5.20. Esta melhoria na cristalinidade para a soldagem a 7,7 GPa e 1500 °C, deve estar associada à difusão do cobalto na região de interface, numa faixa com espessura menor que 10 µm. Nestas condições, o papel do cobalto seria o de melhorar as condições de cristalização do diamante, que é a fase estável do carbono nesta região de pressão e temperatura.

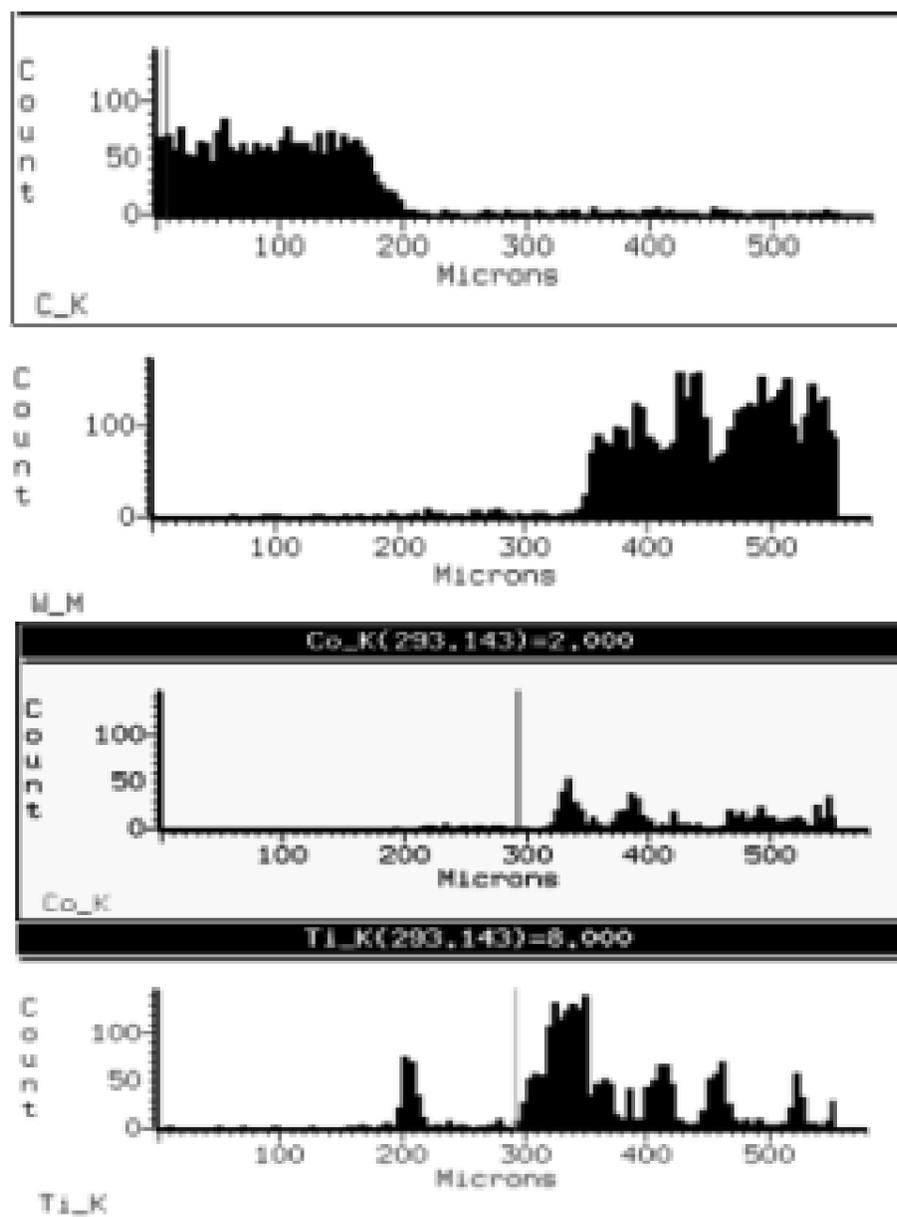
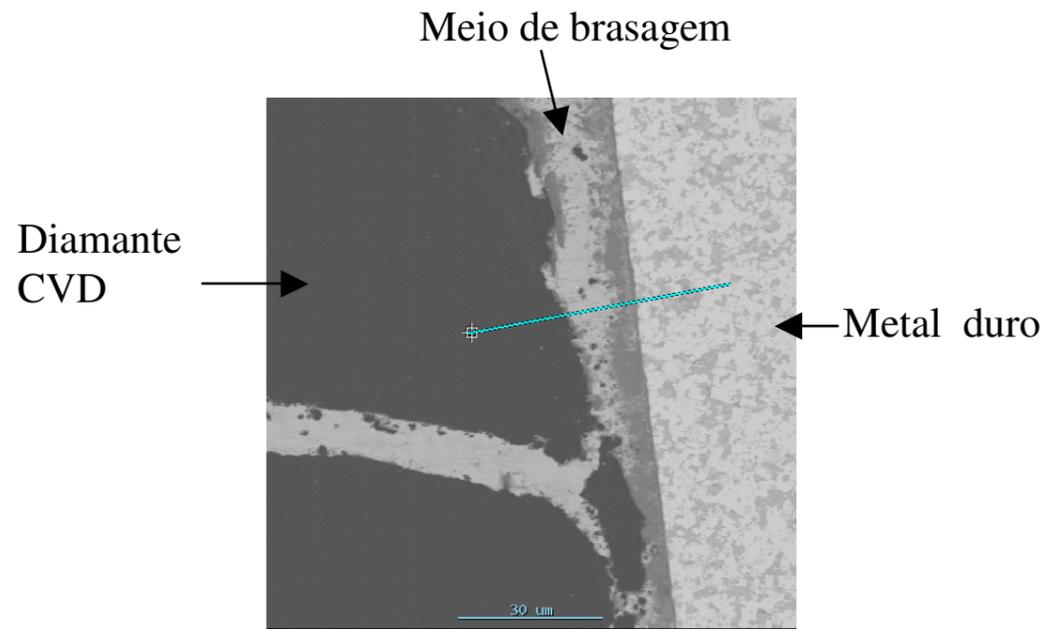


Figura 5.13 - Imagem MEV da amostra brasada a 2,5 GPa, mostrando a linha ao longo da qual foi realizada a medida EDS apresentada.

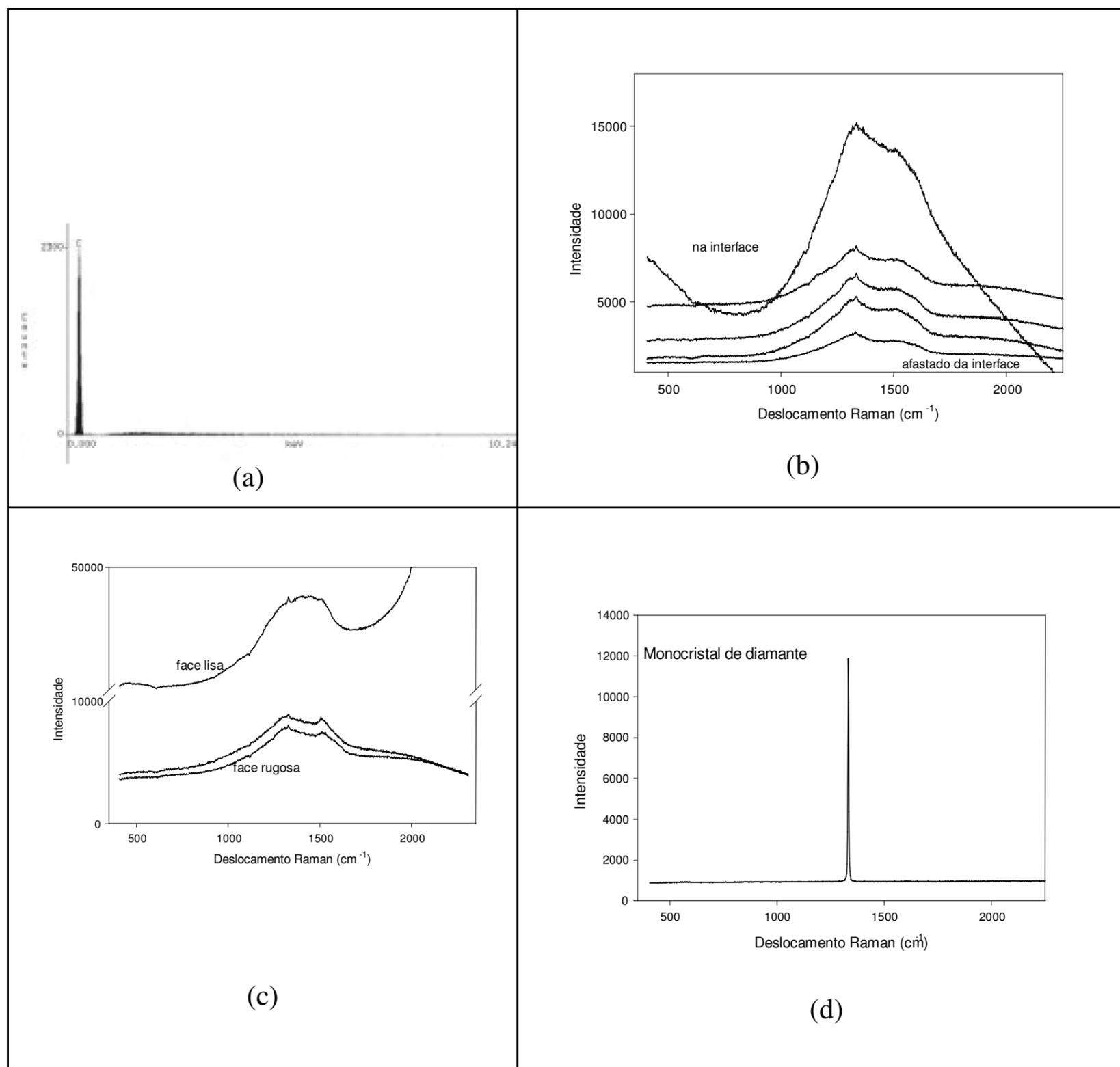
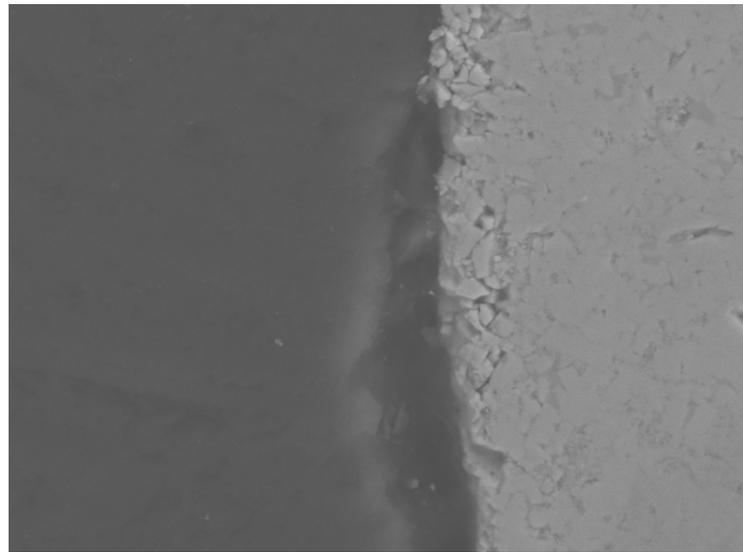
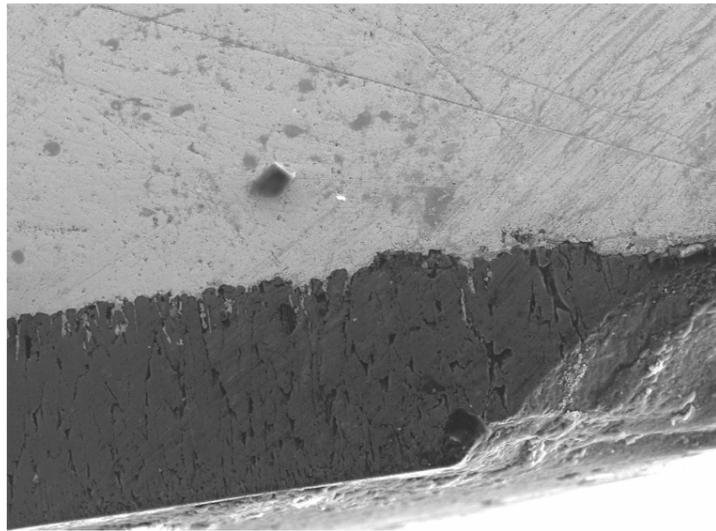


Figura 5.14 - (a) EDS da região a 10  $\mu\text{m}$  do topo do filme de diamante brasado a 2,5 GPa. (b) Espectro Raman ao longo da espessura do filme, evidenciando que não há formação de grafite neste caso. (c) Para efeitos de comparação, são apresentados os espectros Raman ao longo da espessura de um filme virgem de diamante CVD. (d) Espectro Raman de um monocristal de diamante.

A figura 5.21 apresenta a posição do pico Raman do diamante em função da pressão para as diferentes condições investigadas. Para fins de comparação, os valores correspondentes a um monocristal de diamante e a um filme de diamante CVD virgem, também estão na figura. A posição deste pico varia em função do grau de tensionamento do filme, com um deslocamento de  $\sim 2,8 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  [BSS85]. Se a tensão do filme for do tipo compressiva, o pico desloca-se na direção de maiores números de onda. Se a tensão for do tipo trativa, o deslocamento é no sentido contrário. De acordo com os resultados da figura 5.21, o filme virgem apresenta uma tensão residual do tipo compressiva, como decorrência do processo de deposição sobre o substrato de silício. Para todos os tratamentos realizados, em vácuo ou em altas pressões, o pico do diamante deslocou-se no sentido de aliviar esta tensão. Para a brasagem em vácuo em temperaturas maiores que  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  houve um alívio da tensão no filme, e a posição do pico do diamante praticamente coincide com a do monocristal. Para brasagem em altas pressões, a  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ , quanto maior a pressão, maior o alívio na tensão residual. Além disso, o tempo de brasagem, tanto convencional quanto em alta pressão, altera a posição do pico do diamante: quanto maior o tempo em alta temperatura, maior o deslocamento do pico para menores números de onda. É interessante notar que o pico desloca-se para praticamente a mesma posição quando o filme é brasado a  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 20 min, tanto em vácuo, quanto em  $7,7 \text{ GPa}$ , ou seja, de forma independente da pressão. Na adesão direta em alta pressão, o nível de tensionamento do filme permanece relativamente elevado, porém menor do que o do filme virgem. Isso ocorre provavelmente devido ao efeito de ancoramento causado pela pressão e responsável pela adesão. Neste caso, quanto maior a temperatura, maior o alívio de tensão no filme e, para processamento a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $7,7 \text{ GPa}$ , o pico do diamante assume a posição correspondente ao monocristal.



(a)



(b)

Figura 5.15 - (a) região ampliada 4300 x da amostra processada a 7.7GPa e 1100 °C sem material de adição. (b) região ampliada 250x da amostra processada a 7.7 GPa e 1500 °C.

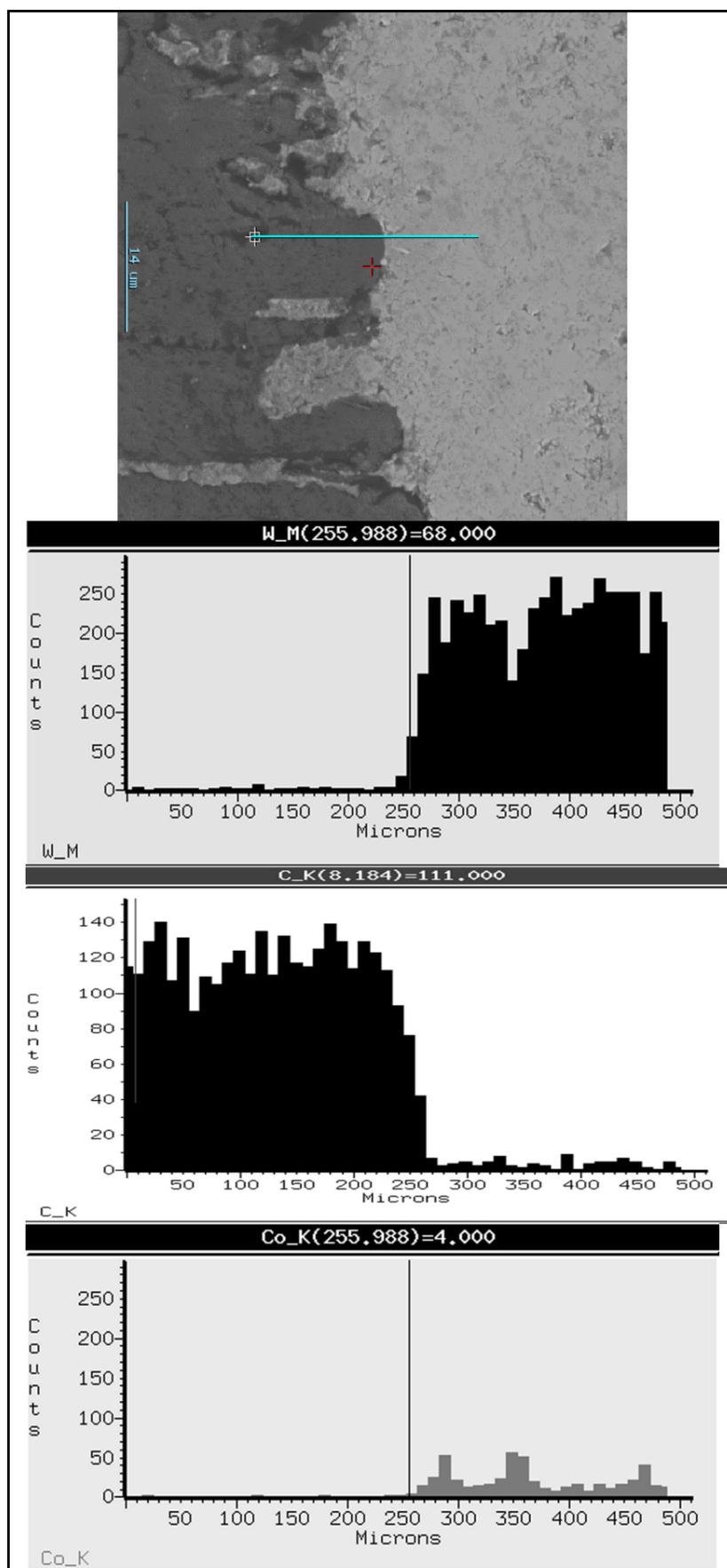


Figura 5.16- região da medida de varredura em linha e o resultado das contagens dos elementos presentes. Amostra processada em 7,7 GPa, 1500 °C, sem material de adição.

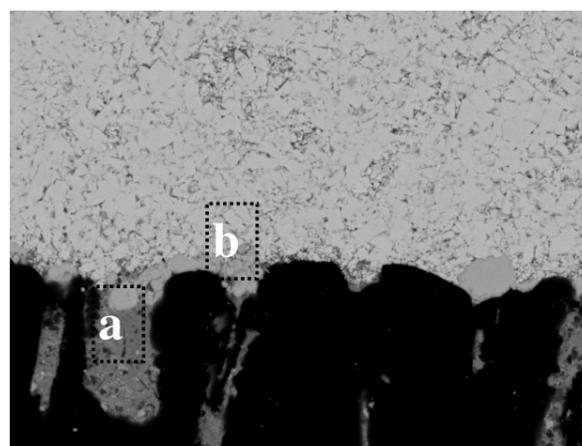


Figura 5.17- mesma região da figura 5.16, porém obtida por elétrons retro-espalhados. Nas regiões a e b assinaladas foram feitas medidas EDS.

Tabela 5.7- Resultado das medidas de EDS nos locais a e b da figura 5.17.

Elemento	Região a		Região b	
	% at.	% wt	%at	%wt
C	93	73	39	10
Co	6.6	25	56	73
W	0.1	1.3	4	15

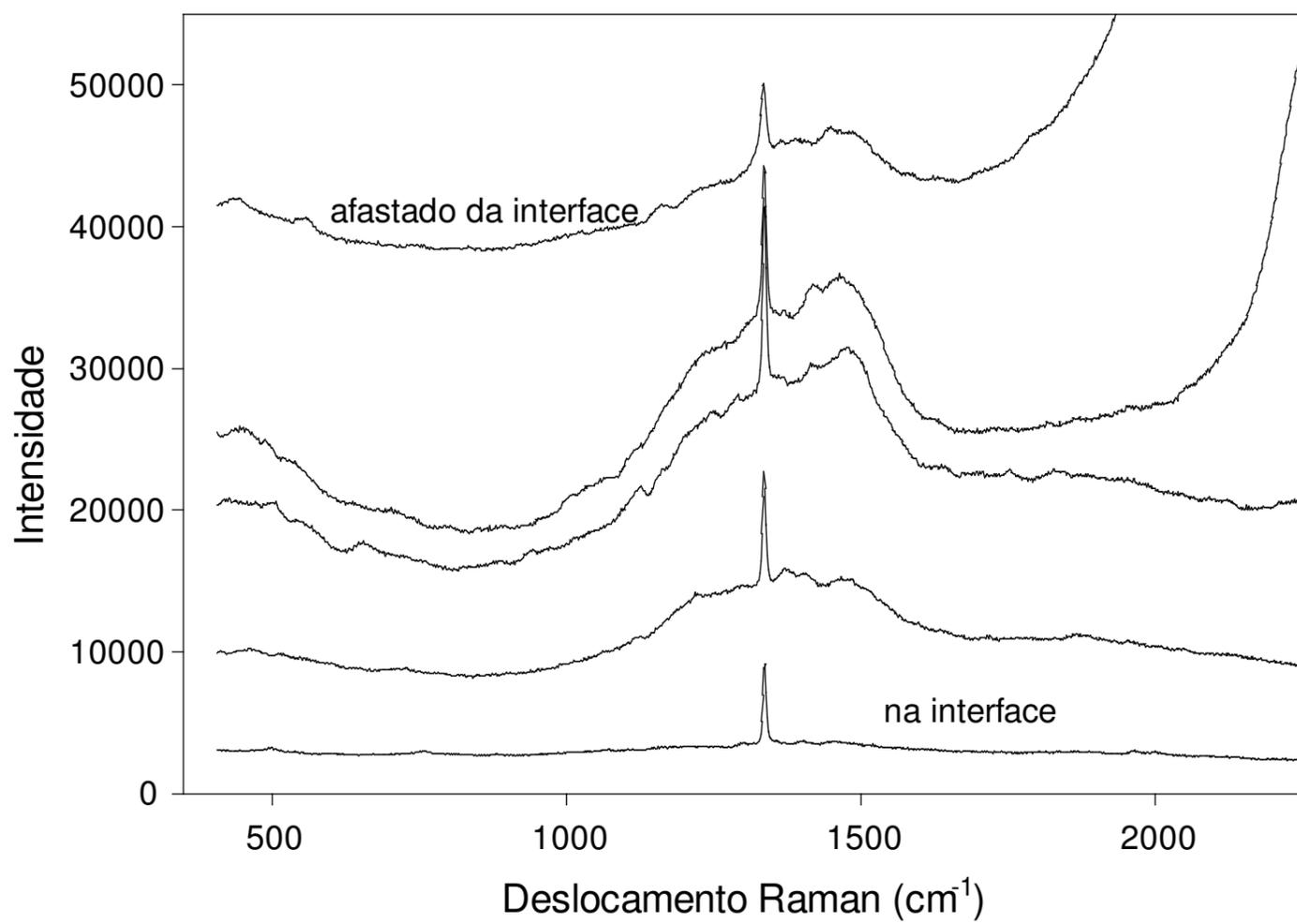


Figura 5.18 - Espectro Raman da amostra processada a 7,7 GPa, 1500 °C sem material de adição, em pontos ao longo da espessura do filme, de perfil.

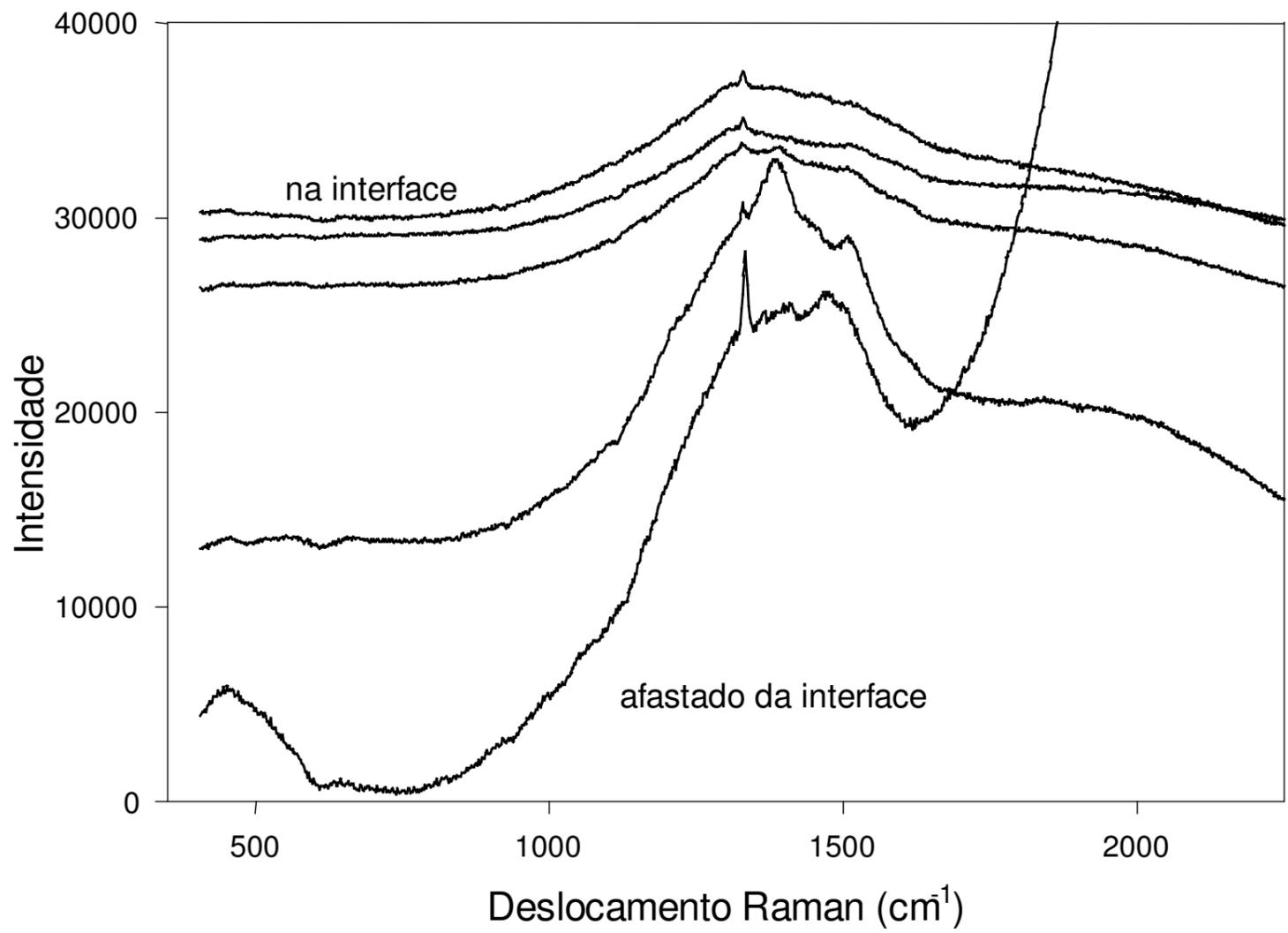


Figura 5.19 - Espectro Raman da amostra processada a 5,6 GPa, 1200 °C sem material de adição, em pontos ao longo da espessura do filme, de perfil.

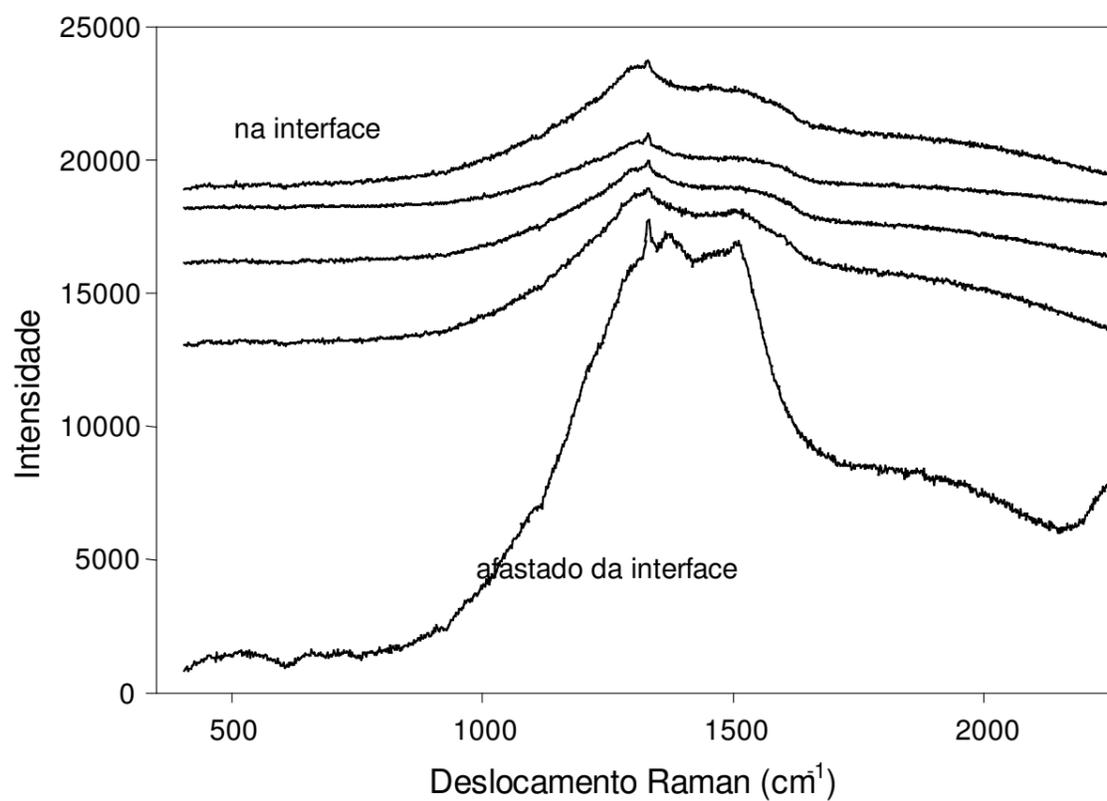


Figura 5.20 - Espectro Raman da amostra processada a 7,7 GPa, 1100 °C sem material de adição, em pontos ao longo da espessura do filme, de perfil.

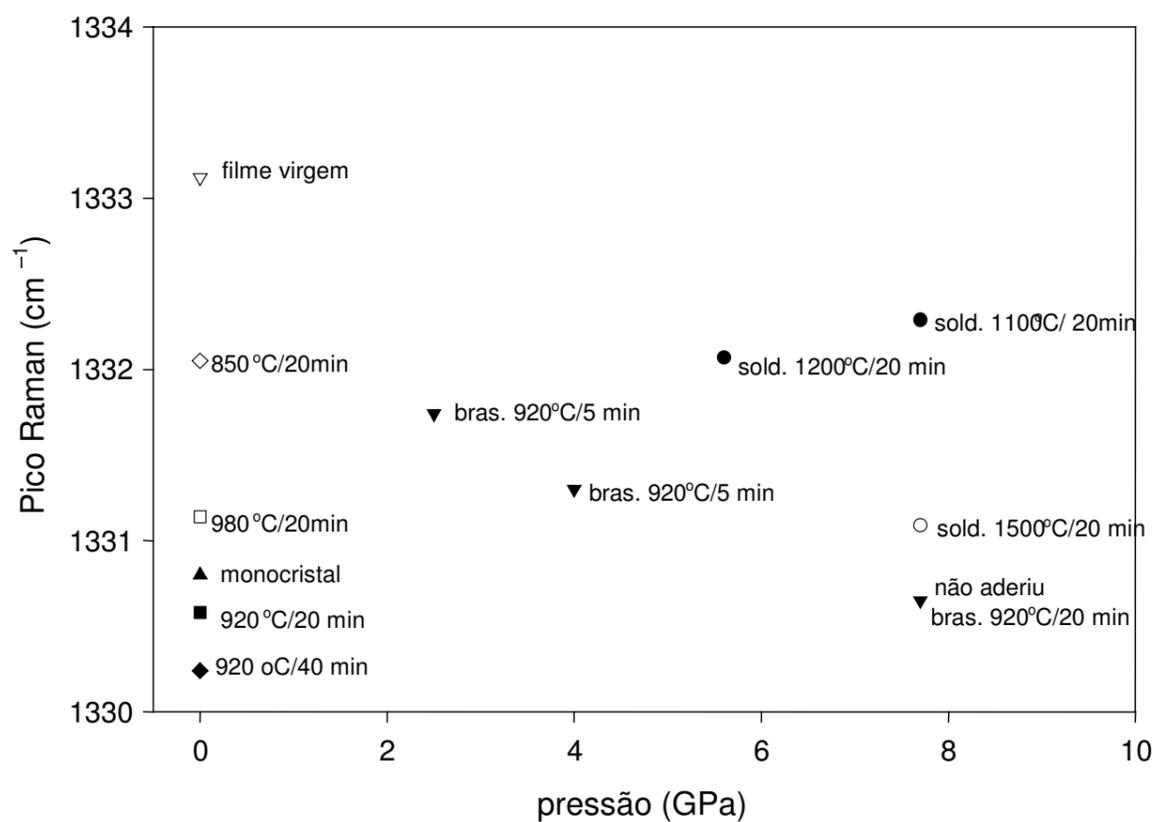


Figura 5.21 - Posição do pico Raman do diamante em função da pressão para as diferentes condições investigadas.

## **6. Conclusões**

Para produzir ferramentas diamantadas com substrato de metal duro, é fundamental que a aderência do filme de diamante ao substrato de metal duro seja a mais alta possível para que seja possível aliar as propriedades ímpares do diamante às propriedades mecânicas do substrato, de grande rigidez, razoável tenacidade e baixo custo.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver conhecimento científico e tecnológico sobre os mecanismos de adesão entre filme de diamante CVD auto-sustentado e metal duro, para, a partir deste conhecimento, investigar novas possibilidades de promover uma forte adesão entre ambos. Além disso, este trabalho teve como objetivo desenvolver conhecimento tecnológico sobre a produção, afiação e uso de ferramentas diamantadas. Nesse sentido, o

trabalho foi desenvolvido seguindo três linhas de ação: (1) o estudo das condições necessárias para provocar aderência de um filme de diamante auto-sustentado em metal duro através de brasagem convencional utilizando uma liga a base de AgCu-Ti. (2) O uso de técnicas de alta pressão e altas temperaturas para produzir uma pastilha composta de filme de diamante/metal duro, com e sem o auxílio de um meio de brasagem. (3) A produção de ferramentas diamantadas, compreendendo as etapas de produção dos insertos de diamante e metal duro, afiação (ainda que de modo artesanal), e avaliação qualitativa de desempenho em usinagem.

O interesse em investigar o processo de brasagem convencional em vácuo, com material de adição, baseou-se na carência de informações a respeito da brasagem de filmes de diamante em metal duro, devido, provavelmente, aos interesses comerciais associados a este tema, que dificultam a disseminação de conhecimento tecnológico. Foi realizado um estudo sistemático sobre a influência da temperatura, do tempo e da atmosfera utilizados durante a brasagem convencional. A liga utilizada foi AgCuTi e foram testados três tipos de fornos. Foi observado que, dependendo das condições de brasagem, a área efetiva de adesão pode ser consideravelmente menor do que a área nominal do metal duro e do filme de diamante, em função da variação da molhabilidade da liga, ocasionando falhas de preenchimento e vazios na interface. Estes efeitos prejudicam o desempenho da peça brasada durante seu uso. Para avaliação da qualidade da aderência, foi desenvolvido um método baseado em ensaio de tração mecânica. A partir dos resultados obtidos, foi possível estabelecer que, para a liga utilizada, os melhores valores de aderência são obtidos para brasagem em vácuo (melhor que  $10^{-2}$  Pa), na faixa de temperatura entre 900 e 920 °C e intervalos de tempo entre 3 e 20 min. Os valores de resistência à tração para estes casos situam-se na faixa entre 50 e 150 Mpa e correspondem à ruptura ao longo da espessura do próprio filme de diamante. Análises de EDS

ao longo da interface revelaram uma alta mobilidade do elemento reativo da liga, o Ti, que é o agente responsável pela aderência, através da formação de carbonetos.

Em paralelo, neste trabalho foi comprovada, pela primeira vez (registro no INPI sob número PI0401449-9), a possibilidade de brasar e provocar adesão direta de filmes de diamante CVD em metal duro em altas pressões e altas temperaturas (ADAPAT), utilizando câmaras de baixo custo e simplicidade de operação. Este processo inovador tem implicações práticas na indústria face ao potencial baixo custo do método e à alta qualidade da pastilha produzida. Dentre as vantagens de utilizar altas pressões para unir estes materiais está o fato que a pressão estabiliza a fase diamante, evitando a grafitização, quando se aplicam as altas temperaturas necessárias para a brasagem e a ADAPAT. Isto viabiliza melhores ligações químicas e reduz defeitos no diamante, como observado para processamento em 7,7 GPa e 1500 °C. A alta pressão também elimina vazios na interface entre o diamante e o substrato, promovendo um contato íntimo entre ambos, sem bolhas e viabilizando também uma eventual película de brasagem muito fina. Por fim, a alta pressão facilita a penetração do ligante ou material de brasagem em interstícios e fronteiras de grão, aumentando ainda mais a adesão através do mecanismo de ancoragem.

Para avaliação da qualidade da aderência dos processamentos em altas pressões e altas temperaturas, foi adaptado um ensaio de cisalhamento, adequado às dimensões reduzidas das amostras e à dureza dos materiais envolvidos.

No caso da brasagem em alta pressão, com material de adição, o mecanismo de aderência é provavelmente o mesmo que o responsável pela brasagem em vácuo, relacionado à reatividade do Ti com o diamante e com o metal duro, induzindo a formação de carbonetos nas interfaces. Sob pressão, elimina-se a presença de falhas de preenchimento e vazios nas interfaces e reduz-se a espessura da liga por compressão. Entretanto, para pressões muito

elevadas, a diferença de compressibilidade entre a liga, comparada ao diamante e ao metal duro, acaba sendo, provavelmente, responsável pelo rompimento da aderência. Para brasagem em temperaturas na faixa de 900 e 920 °C, e pressões entre 2,5 e 4 GPa, foram obtidos bons resultados, com limite inferior de resistência ao cisalhamento na faixa de 30 a 50 MPa.

No caso da adesão direta do filme em alta pressão, ADAPAT, sem material de adição, o mecanismo responsável pela aderência seria a difusão do cobalto do metal duro para a região de interface e para os contornos de grão do filme de diamante, aliado ao ancoramento induzido pela pressão. Entretanto, o cobalto tem uma ação catalítica sobre o carbono e, portanto, é necessário compatibilizar as condições cinéticas necessárias para a melhora da aderência, com as condições termodinâmicas onde o diamante seja a fase estável do carbono: quanto maior a temperatura utilizada, maior deve ser a pressão empregada no processo. Na ADAPAT a 7,7 GPa e 1500 °C, observou-se uma considerável melhora na cristalinidade do filme numa estreita faixa na região de interface com o metal duro. Nesta mesma pressão, porém em temperaturas mais baixas, onde houve aderência, não foi observada esta melhora de cristalinidade. Na ADAPAT em 2,5 GPa e 1200 °C, o filme de diamante transformou-se em grafite ao longo de toda a sua extensão. Este grafite possuiu um alto grau de cristalinidade e texturização, com planos basais não paralelos à interface. Este fato conferiu uma considerável resistência à união com o metal duro, de acordo com os resultados do ensaio de cisalhamento.

Considerando todas as amostras produzidas por ADAPAT, os resultados obtidos no ensaio de cisalhamento situam-se na faixa entre 30 e 90 MPa, que representam limites inferiores para este processo pois foram calculados considerando a força máxima aplicada e a área total do filme de diamante sobre o metal duro. Entretanto, para as amostras produzidas em pressões acima de 4 GPa, não houve descolamento do filme em todos casos. O término do ensaio foi determinado pela fratura do próprio filme de diamante, sem descolamento,

indicando que a aderência entre as partes é maior que a resistência à compressão do filme de diamante.

Foi proposto um diagrama P x T com as regiões investigadas neste trabalho, delimitando as condições para as quais foi possível unir diamante ao metal duro por brasagem e por ADAPAT.

A produção de ferramentas diamantadas foi efetivamente alcançada, e inclusive algumas ferramentas foram testadas em linhas de produção de pistões para motores de combustão interna, usuários de ferramentas com dificuldades específicas [anexo A]. A apresentação e divulgação dos resultados deste trabalho (FPS+00, San04) para potenciais usuários que podem ser beneficiados, foram contempladas. No nosso entender é muito importante que o acúmulo de conhecimento gerado na Instituição durante o desenvolvimento deste trabalho sirva como forma de integração com a sociedade no âmbito de usuários e interessados em ferramentas diamantadas. Apesar dos resultados do desempenho das ferramentas produzidas serem preliminares, a resposta foi bastante positiva e indica que é possível produzir ferramentas diamantadas de qualidade a partir da brasagem ou da ADAPAT de filmes espessos de diamante CVD em metal duro em altas pressões, utilizando tecnologia robusta e simples. Esta mesma tecnologia é amplamente utilizada na produção mundial de grãos de diamante sintético, compactos de diamante e nitreto de boro cúbico. O custo envolvido no caso da brasagem e ADAPAT é relativamente baixo, uma vez que o tempo de vida das câmaras de alta pressão é praticamente infinito para os níveis de pressão necessários para obter os excelentes resultados observados para a aderência entre o diamante e o metal duro.

## 6.1 – Futuros trabalhos para a continuidade do trabalho.

Como continuidade ao presente trabalho, pretendemos investigar, através de difração de raios x, a interface das amostras brasadas em vácuo e em altas pressões, de forma sistemática, para verificar se, realmente, é a formação de TiC a responsável pela união com o diamante e com o metal duro. Os resultados deste trabalho não foram conclusivos para responder a esta questão.

Além disso, pretendemos produzir insertos em altas pressões com dimensões apropriadas para afiação e teste em usinagem de materiais abrasivos, bem como, estreitar nossa interação com empresas.

Para compatibilizar os resultados dos ensaios mecânicos, pretendemos submeter amostras produzidas por brasagem convencional ao mesmo teste de cisalhamento ao qual foram submetidas as amostras brasadas em altas pressões. Com este estudo, utilizando filmes de diamante com geometria e dimensões apropriadas, pretendemos evidenciar, de forma quantitativa, as vantagens do uso de altas pressões. Além disso, estes resultados deverão ser utilizados para avaliar a resistência à compressão dos filmes de diamante.

Pretendemos, também, investigar a texturização do grafite induzida na amostra de ADAPAT em 2,5 GPa, considerando o efeito do tempo e da temperatura de processamento sobre o grau de texturização. Será investigada a razão pela qual o grafite oriundo da transformação do diamante, apresentou forte adesão ao metal duro. Esta aderência pode ser benéfica no processo de ADAPAT por permitir o alívio de tensões e o aumento da tenacidade da peça produzida por ADAPAT.

## Referências

- [BHS+55] Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M., Wentorf, R.H., Man-made diamonds, *Nature* v. 176, 51-55, 1955.
- [Bun88] Bundy, F.P., Ultra-high pressure apparatus. *Phys. Rep.* v. 167, n.3, p.133-176, 1988.
- [Bri46] Bridgman, P.W. Recent work in the field of high-pressures, *Rev.Modern Phys.* v.18, n.1, 1946.
- [BSS85] Boppart, H., van Straaten, J., Silvera, Raman spectra of diamond at high-pressure, *Phys. Rev. B*, v. 32, n. 2, p.1423-1425, 1985.
- [Cas] Casanova, C. A. M. comunicação privada do trabalho de doutoramento.
- [CP95] Cremades, A., Piqueras, J. Luminescence study of structural changes induced by laser cutting in diamond films. *J. Appl. Phys.*, v. 78, n. 5, p. 3353-3356, 1995.
- [DF02] Davies, A.R., Field, J.E. The solid particle erosion of free-standing CVD diamond. *Wear*, v. 252, p. 96-102, 2002.
- [DNS76] Dewar, B., Nicholas, M., Scott, P.M. The solid phase of copper, nickel and some of their alloys to diamonds. *J. Mater. Sci.* v.11, 1083-1090, 1976.
- [EH94] Enkevort, W.J.P, Halewijn, H.J. Shaping of diamond. In: *Properties and growth of diamond*. Ed. by Gordon Davies, King's College, London, UK, 1994.
- [Enc93] Van Enkevort, W.J.P. Properties and growth of diamond, ed. by Gordon Davies, 1993, p309-315.
- [Ere96] Eremets, M. High pressure experimental methods. Ed. by Oxford Sci.

- Publ., 1996.
- [Fa96] Fabis, M.P. Laser machining of CVD diamond: chemical and structural alteration effects. *Surf. Coat. Technol.*, v. 82, p. 320-325, 1996.
- [Fie92] Field, J.E. The properties of natural and synthetic diamond. Academic Press, 1992.
- [FPS+00] Fritzen, C.L., Pereira, L.L, Santos, S.I., Gallas, M.R., Balzaretto, N.M., Jornada, J.A.H. Coating of Cutting tools with CVD diamond films. CD-ROM INTERTECH 2000.
- [Fri96] Fritzen, C.L. Estudo da nucleação do diamante por deposição química de vapor. Porto Alegre, 1996. 141p. Tese (doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS.
- [Ga88] Gardinier, C.F. Physical properties of superabrasives. *Ceram. Bull.*, v .67, n. 6, p.1006-1009, 1988.
- [HM94] Holmberg, K., Matthews, A. Coatings Tribology, Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering, Tribology series, 28, Ed. by D. Dowson. Elsevier Science, 1994.
- [KE89] Kapoor, R.R., Eagar, T.W. Brazing alloy design for metal/ceramic joints. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* v.10, nro.11-12, pp. 1613-1630, 1989.
- [KE89b] Kapoor, R.R., Eagar, T.W. Oxidation behavior of silver- and copper-based brazing filler metals for silicon nitride/metal joints. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 72, n. 3, p. 448-454, 1989.
- [Kin99] Kindlein J., W. Estudo da síntese e caracterização de pó de diamante obtido por altas pressões. Porto Alegre, 1999. 160p. Tese (doutorado em Engenharia) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em

Engenharia Metalúrgica e dos Materiais da UFRGS.

- [KHC91] Kim, D.H., Hwang, S.H., Chun, S.S. The wetting, reaction and bonding of silicon nitride by Cu-Ti alloys. *J. Mater. Sci.*, v. 26, p. 3223-3234, 1991.
- [Kob93] Koba, R.J. Diamonds films and coatings: development, properties, and applications, Davis, R.F. ed. Noyes Publications, New Jersey, USA 1993.
- [LC02] Lee, H.T., Chen, M.H. Influence of intermetallic compounds on the adhesive strength of solder joints. *Mater. Sci. Engin.*, v. A333, p. 24-34, 2002.
- [LT88] Loehman, R.E., Tomsia, A.P., Joining of ceramics. *Ceram. Bull.* v.67, nro. 2, pp. 375-380, 1988.
- [Luc02] Lucchese, M.M. Estudo exploratório da deposição de filmes de diamante em alguns substratos cerâmicos. Porto Alegre, 2002. 113p. Dissertação (mestrado em Física) Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física da UFRGS.
- [LWP99] Lee, D.B., Woo, J.H., Park, S.W. Oxidation behavior of Ag-Cu-Ti brazing alloys. *Mater. Sci. Eng.*, v. A268, p. 202-207, 1999.
- [Ma96] Machado, I.G. Soldagem e técnicas conexas: processos. Editado pelo autor, 1996.
- [MHO89] Mizuhara, H., Huebel, E., Oyama, T. High-reliability joining of ceramic to metal. *Ceram. Bull.*, v.68, nro. 9, pp. 1591-1599, 1989.
- [MK91] Moorhead, A.J., Kim H.E. Oxidation behaviour of titanium-containing brazing filler metals. *J. Mater. Sci.*, v. 26, p. 4067-4075, 1991.
- [Nas93] Nassau, K. Diamond Films and Coatings Development, Properties and Applications. Davis, R. D. ed. Noyes Pub., New Jersey, USA 1993.

- [NMB+99] Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Buschinelli, A.J.A., Klein, A.N. Brazing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to sintered Fe-Ni-Co alloys. *J. Mater. Sci.*, v. 34, p. 5839-5845, 1999.
- [OW98] Olson, J.M. and Windischmann, H. The development of high-performance CVD diamond coated cutting tool inserts. *Diam. Films Techn.* v. 8, n. 2, pp. 105-124, 1998.
- [Pie93] Pierson, H.O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications. Noyes Pub, 1993.
- [PK98] Paulasto, M., Kivilahti, J. Metallurgical reactions controlling the brazing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Ag-Cu-Ti filler alloys. *J. Mater. Res.*, v. 13, nro. 2, feb 1998.
- [San97] dos Santos, S.I. Síntese de diamantes Fríaveis e sua Nacionalização. Porto Alegre, 1997 94p. Dissertação (mestrado em Engenharia) Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais UFRGS.
- [San04] dos Santos, S.I. Ferramentas de corte recobertas com filmes de diamante. *Jornal da ABEMEC* n.1, maio 2004.
- [SBA00] Spitsyn, B.V., Bouilov, L.L., Alexenko, A. E. Origin, state of the art and some prospects of the diamond CVD. *Braz. J. Phys.* v. 30, n. 3, pp. 471-481 Sep. 2000.
- [SBD88] Spitsyn, B.V., Bouilon, L.L., and Derjaguin, B.V., Diamond and diamond-like films: Deposition from the vapor phase, structure and properties. *Progress in Cristal growth and characterization*. Pergaman Press, Malvern, p.79-170, 1988.

- [SBC+00] Sussman, R.S., Brandon, J.R., Coe S.E., Collins, J.L. and Whitehead. A.J., Review of industrial applications of CVD diamond, Intertech 2000, Vancouver, Canada, 17-21/07/2000, CD-Rom.
- [SCT+04] Santos, S.I., Casanova, C.A.M., Teixeira, C.R., Balzaretto, N.M. and Jornada, J.A.H. Evaluation of the adhesion strength of diamond films brazed on K-10 type hard metal. Mater. Res., v. 7, n. 2, 293-297, 2004.
- [Sea95] Seal, M., The current status of CVD diamond applications and prospects for the future. In Applications of Diamond films and Related Materials, ed.by Feldman, A., Tzeng, Yarbrough, M., Yoshikawa, M., and Murakawa, M. (Maryland, USA, August, 21-24), 3,1995.
- [SND75] Scott, M., Nicholas, P.M., Dewar, B. The wetting and bonding of diamonds by copper-base binary alloys. J. Mater. Sci. v.10, 1883-1840, 1975.
- [Ste71] Stewart, J.W., El mundo de alta pression. Mexico: Editorial Reverté. 168p., 1971.
- [Sus00] Sussman, R. Applications of diamond synthesized by chemical vapor deposition. Comunicação privada.
- [UFB02] Uhlman, E., Friemel, J., Brücher, M. Adhesive wear on CVD diamond. Ind. Diam. Rev. v62, n.595, 04/2002.
- [UWB03] Uhlman, E., Wörner, E., Brücher, M. More efficient cutting processes due to the heat-spreading effect of CVD diamond. Ind. Diam. Rev. 01/2003.
- [Ver87] Vershchagin, L.F. et al. Apparatuses for the synthesis of diamonds and superhard materials. Synthetic diamonds and hydrostatic extrusion - selected papers. General editorial board for foreign language publications.

Moscou, 1987.

- [WM98] Windholz, R., Molian, P.A. Nanosecond pulsed excimer laser machining of chemically vapour-deposited diamond and graphite. *J. Mater. Sci.*, v. 33, p. 523-528, 1998.
- [XSH+91] Xian, A.P., Si, Z.Y., Hou, Z.J., Zhou, L.J., Shen, J.N., Li, T.F. Oxidation of  $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$  brazing filler metal for metal-ceramic joint. *J. Mater. Sci. Lett.*, v. 10, p. 726-727, 1991.

## **Apêndice A**

### **Afição de ferramentas de corte diamantadas para torneamento**

A afiação de ferramentas diamantadas em geral requer máquinas especiais. Neste trabalho foi explorada a viabilidade de usar uma máquina ferramenta de precisão, porém não específica para materiais superduros como cBN, PCD, e filmes de diamante. Para afiar os insertos de filmes espessos de diamante é necessário perfilar o inserto, conferindo-lhe ângulos adequados nos flancos e na face, assim como um raio na quina da ferramenta. Isto deve ser feito de modo controlado dimensionalmente e reprodutível.

Para realizar esta tarefa foi usada uma afiadora universal modelo APFU-400/H marca Sulmecânica. Vários protótipos de dispositivos foram construídos para adaptar a máquina ferramenta para a afiação de insertos para torneamento, como os ilustrados na figura A.1. A função básica destes dispositivos é permitir a realização dos raios na ferramenta, desde 0,5 mm até 3mm. A geração destes raios exige que os dispositivos tenham características bem específicas e, ao mesmo tempo, tenham caráter universal para centrar os diferentes insertos e seus suportes quando necessário (figura A.2).

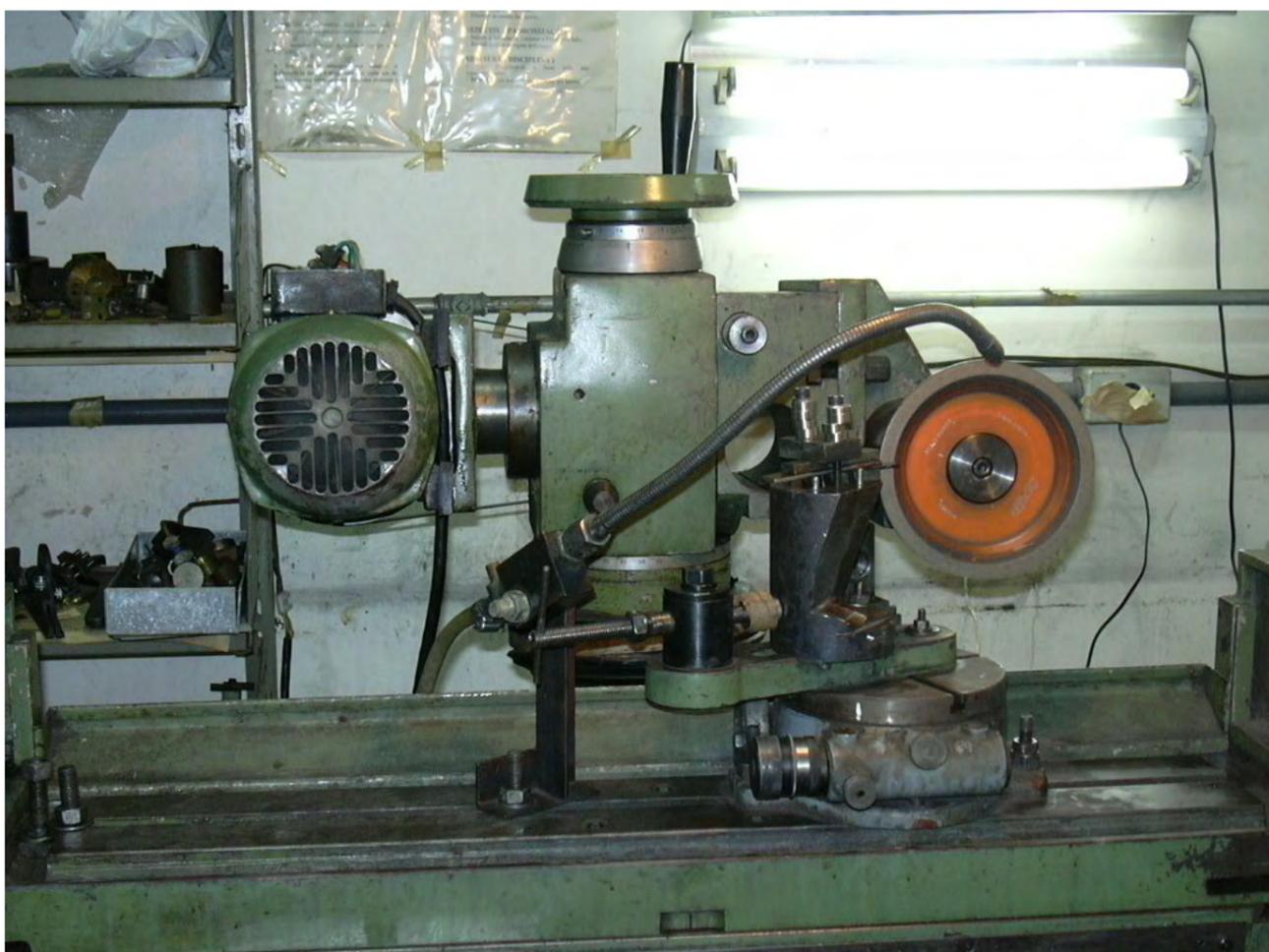


Figura A.1 – Afiadora usada no trabalho com o dispositivo construído para fazer raio e rebolo diamantado para desbaste.

Para o processo de afiação propriamente dito, são empregados três rebolos de diamante com tamanho de grão decrescente, sendo o primeiro mais grosseiro, para desbaste, e os demais, mais finos, para acabamento. A construção de um dispositivo para afiação, no

laboratório, permitiu reduzir consideravelmente o tempo de retificação e aumentar a rigidez de todo o sistema.

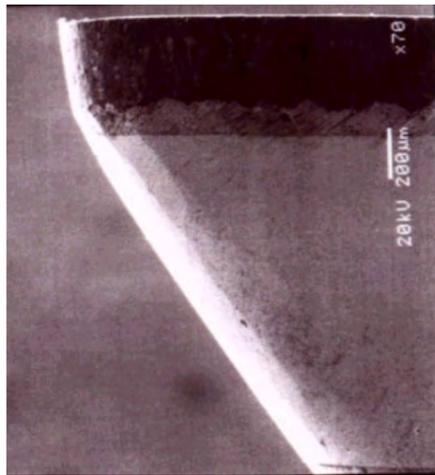


Figura A.2- Tipos de ferramentas com insertos de filmes de diamante brasados da forma convencional em base de metal duro com diversas geometrias e raios de quina para tornear Al e ligas AlSi, grafite, fibra de vidro. Estas ferramentas foram fabricadas e testadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

### A.1 - Testes de Usinagem

Os testes de usinagem tiveram caráter exploratório da potencialidade do uso de ferramentas de corte recobertas com diamante para uso em operações industriais. Foram

realizados ensaios em operação de torneamento em Al, AlSi, grafite, fibra de vidro, rebolos de óxido de alumínio e polímeros orgânicos. O objetivo foi avaliar não só o comportamento do inserto de diamante CVD durante a usinagem, mas também as etapas da fabricação da ferramenta, como a brasagem, afiação, e acabamento das quinas de corte. Neste caso, foram avaliadas apenas ferramentas produzidas por brasagem convencional. Estes testes foram realizados em três níveis, com diferentes objetivos: testes exploratórios sem controle de parâmetros de usinagem, testes com parâmetros de usinagem controlados, e testes em indústrias.

#### **A.1.1- Testes com parâmetros controlados.**

a) Liga de AlSi com 12% Si.

A possibilidade de usar filmes de diamante em ferramentas de corte é investigada comparando o desempenho e custo da ferramenta com as opções alternativas para uma determinada tarefa. Com este objetivo foram fabricados no LAPMA dois tipos de ferramentas diamantadas e comparadas com uma ferramenta convencional de metal duro (K10) para torneamento.

Um grupo de ferramentas foi produzido por deposição direta de filmes de diamante por CVD sobre o metal duro, com espessura do filme de 4-5  $\mu\text{m}$ . As ferramentas com filmes depositados diretamente sobre pastilhas de metal duro (A-F na figura A.3), sofreram diferentes pré-tratamentos na tentativa de melhorar a adesão do filme [FPS+00]. A ferramenta G da figura A.3 corresponde a um filme de diamante de 500  $\mu\text{m}$  de espessura brasado em metal duro, a uma temperatura de 920  $^{\circ}\text{C}$  e um tempo de 20 minutos. A ferramenta H corresponde a uma convencional de metal duro k10, sem recobrimento.

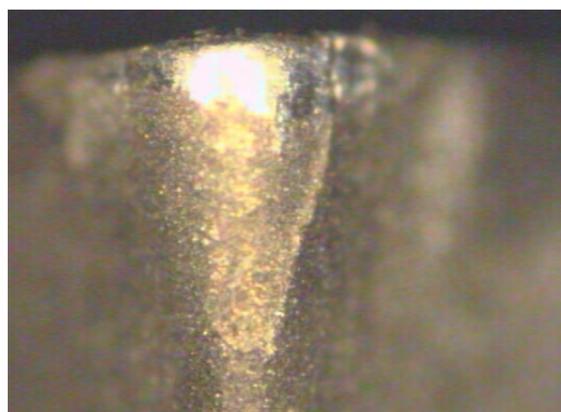
O teste de desempenho foi realizado através do torneamento de um cilindro de AlSi com 12% Si, e o critério utilizado para determinar a vida útil das ferramentas foi o desgaste do flanco da ferramenta observado no microscópio ao longo do tempo de usinagem. Em alguns casos o desgaste era tal que ocorria a delaminação do filme. Na figura A.4 pode ser observado o desgaste de algumas destas ferramentas. Este desgaste era acompanhado em microscópio ótico após 30 s, 2 min, 5min, 10 min e a cada 10min, para tempo cumulativo de torneamento.

A vida da ferramenta brasada G, foi muito maior que o das demais ferramentas. O tempo considerado para vida da ferramenta brasada foi neste caso, subestimado, porque, ao término do teste, a ferramenta ainda estava em condições de uso.

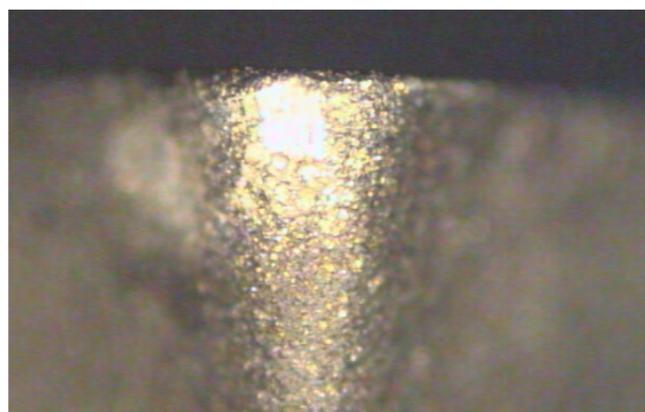
#### b) grafite

O grafite é um material muito abrasivo e tem características de usinagem bem diferentes de ligas AlSi por exemplo. No grafite o material cortado sai na forma de pó e pequenas partículas, enquanto que nos metais em geral o cavaco é na forma de fitas com tamanhos variados e com uma morfologia que depende de vários fatores. Foi realizado um estudo para investigar o comportamento da ferramenta diamantada por brasagem convencional na usinagem de grafite. Neste estudo, filmes de diamante com 3 espessuras diferentes foram brasados em metal duro e afiados. Na tabela A.I estão compilados os resultados para os 3 tipos de ferramentas usados para a tornear grafite. A vida das ferramentas com filmes brasados é, novamente, bastante superior a de metal duro e das ferramentas recobertas com filme de diamante via deposição direta. O desempenho das ferramentas com filmes de espessuras de 100, 200, e 500  $\mu\text{m}$ , foi similar. Usar um filme com espessura menor pode ser vantajoso, devido ao menor custo envolvido no crescimento do filme. A figura A.5 é representativa do tipo de desgaste que ocorre em uma ferramenta com filme de diamante brasado após tornear grafite.

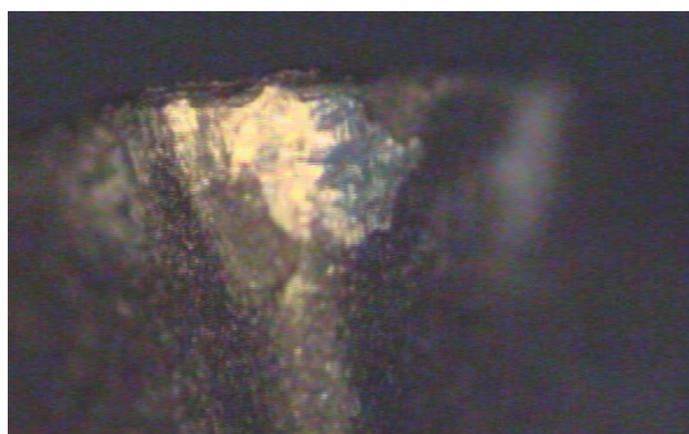
Figura A.3 - Imagens dos flancos das ferramentas após usinagem de AlSi-12%Si. O tempo de usinagem correspondente a cada caso é indicado junto à figura.



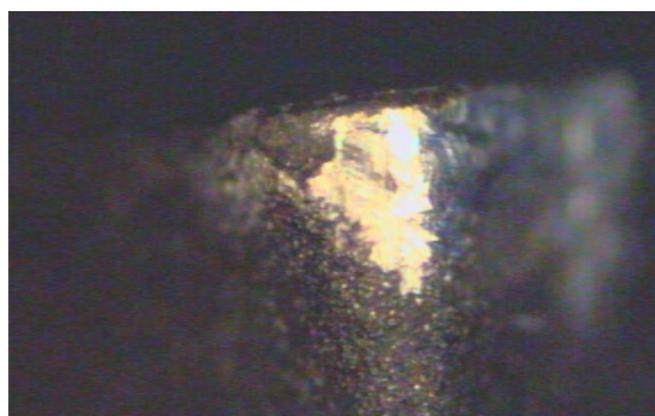
(A) deposição direta após 7 min 30 s



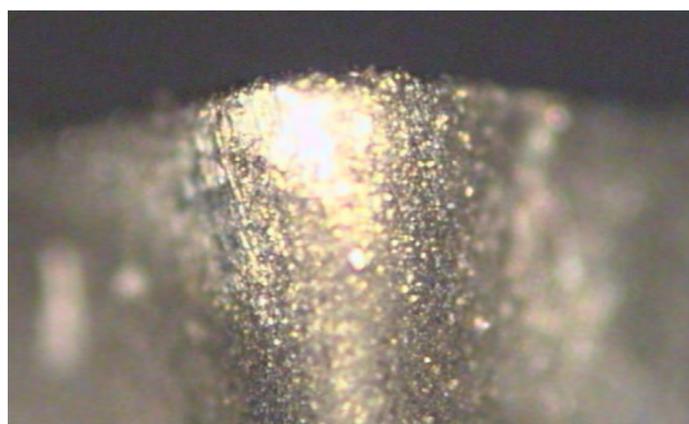
(B) deposição direta após 17 min and 30 s



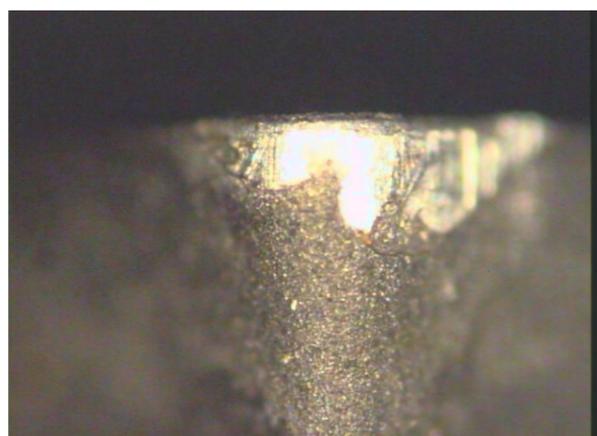
(C) deposição direta após 7 min 30 s



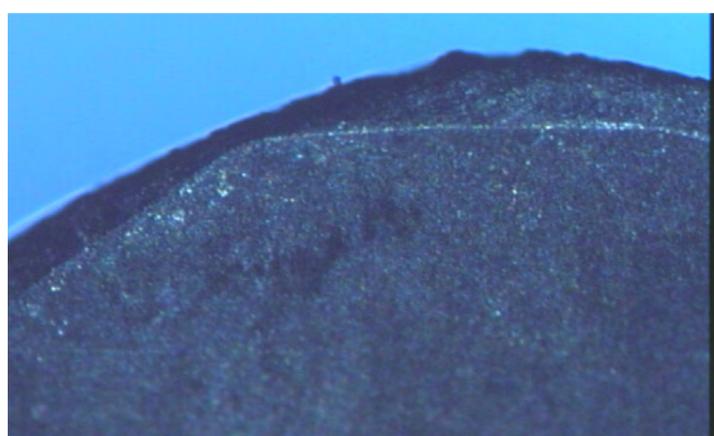
(D) deposição direta após 7 min 30 s



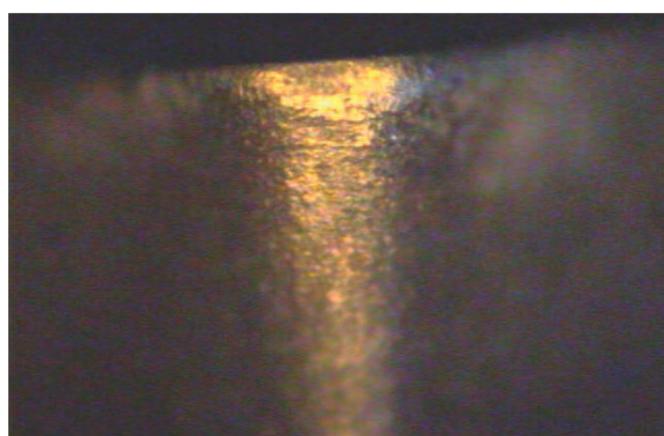
(E) deposição direta após 27 min 30 s



(F) deposição direta após 7 min 30 s



(G) Brasagem convenc. após 27 min 30 s



(H) metal duro após 2 min 30 s

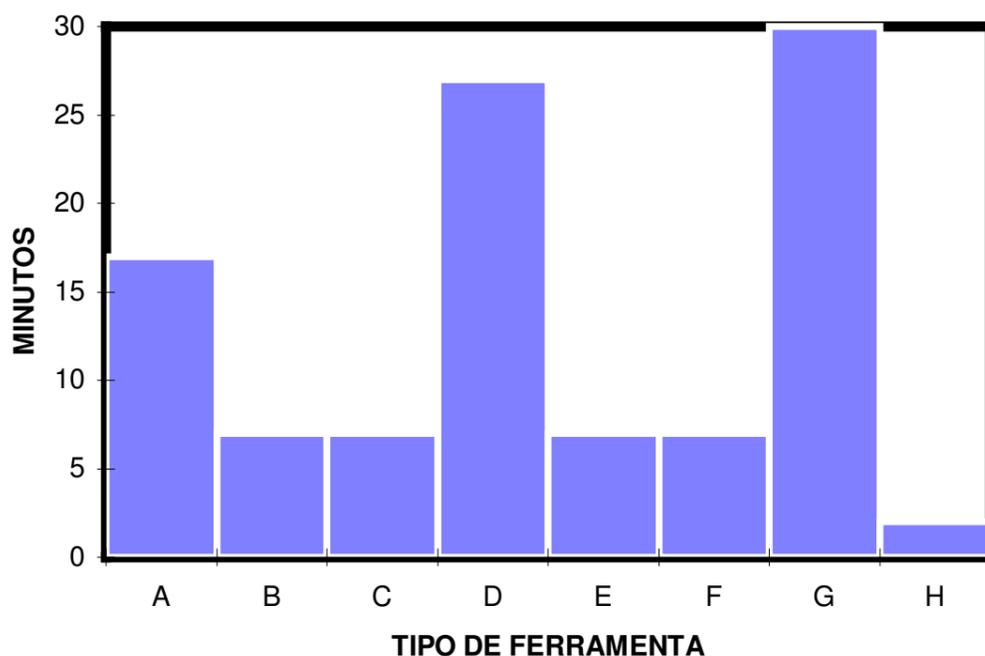


Figura A.4. Gráfico indicando a vida de cada ferramenta, em teste de usinagem de uma liga de AlSi de alto poder abrasivo. A, B, C, D, E, F são ferramentas recobertas por deposição direta de um filme fino de diamante, G é uma ferramenta com filme espesso de diamante brasado e H uma pastilha de metal duro do tipo k10, sem recobrimento. Parâmetros de usinagem: torneamento sem uso de refrigeração, avanço de 0,02mm/rev, profundidade de corte 1mm, velocidade de corte 540 m/s.

#### **A.1.2- Testes exploratórios sem controle de todos os parâmetros.**

Muitos dos torneamentos com as ferramentas produzidas foram testes realizados sem um modelo pré-determinado de ensaio e critério único para a determinação da vida da ferramenta. Nestes casos a determinação da vida por vezes foi qualitativa com algum grau de subjetividade. Mesmo assim, estes testes, realizados em Al e ligas de AlSi, trouxeram informações importantes sobre o filme de diamante e a relação de seu desempenho em função da espessura do filme. Os exames das ferramentas com filmes mais finos após os ensaios indicaram que o mecanismo de degradação nestes filmes é influenciado pela espessura da

solda, que age como um leito macio para o filme de diamante permitindo que ele possa sofrer flexão, o que leva ao trincamento. Além disso, o cavaco do metal tende a aderir nas laterais e, ao ser desprendido, leva junto um pouco da solda, produzindo uma erosão e o filme fica sem sustentação. A combinação destes mecanismos leva à fratura do filme, podendo ocorrer muito rapidamente e de maneira imprevisível. Portanto não é a espessura de um filme fino (100  $\mu\text{m}$ ) em si, mas o contexto em que ele está trabalhando que impossibilita o seu uso em alguns casos, como na usinagem em Al e AlSi. Por outro lado na usinagem de grafite estes problemas não aparecem e o desempenho de filmes mais finos é similar ao dos mais espessos (~500  $\mu\text{m}$ ). A tabela A.II apresenta resultados para torneamento de AlSi com filmes brasados de 300  $\mu\text{m}$  e 480  $\mu\text{m}$ , onde observa-se que a vida do filme mais espesso é consideravelmente maior

Tabela A.I - teste comparativo de usinagem entre diversas ferramentas para torneamento. Material usinado: grafite:  $V_c = 163,28 \text{ m/min}$ , avanço 0,042 mm/volta, profundidade de corte 0,8 mm.

<b>Ferramenta</b>	<b>espessura do diamante</b>	<b>vida</b>
metal duro		<b>39 min</b>
deposição direta de diamante		<b>59 min</b>
Diamante brasado	100 $\mu\text{m}$	<b>107 min</b>
Diamante brasado	200 $\mu\text{m}$	<b>136 min</b>
Diamante brasado	500 $\mu\text{m}$	<b>138 min</b>

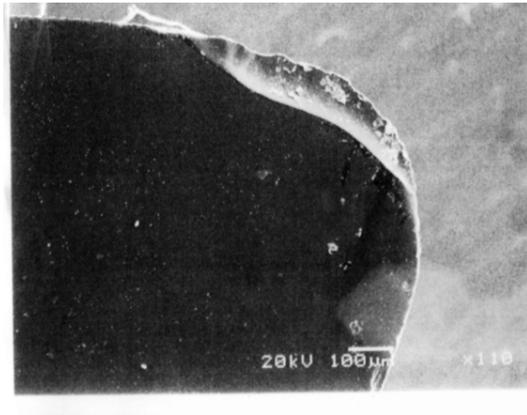


Figura A.5 - ferramenta de corte com filme de diamante brasado, usada no torneamento de grafite, e o tipo de desgaste provocado nesta operação.

### **A.1.3- Testes em ambiente industrial.**

Algumas das ferramentas diamantadas fabricadas foram testadas na indústria automotiva e de fabricação de lentes de contato. Para o torneamento de pistão de motores de combustão interna, feitas de AlSi, são usados geralmente insertos de PCD. Algumas ferramentas fabricadas com filmes de diamante CVD foram testados no lugar do PCD e os resultados indicaram que, em regime de fabricação de grandes lotes, com controle sobre a ferramenta, ela teve longa duração (comparável com a vida dos PCDs empregados). Quando foi usada em sistema de pequenos lotes e grande variedade de produtos, a produção ficou em torno de 500 peças antes do descarte da ferramenta com filme CVD, comparável ao caso do PCD. A particularidade destes testes é a falta de acesso aos parâmetros de usinagem usados pela fábrica.

Tabela A.II- teste comparativo entre duas ferramentas com filmes de diamante CVD de diferentes espessuras.

Ferramenta: filme de 300 $\mu\text{m}$	Ferramenta: filme de 480 $\mu\text{m}$
$V_{\text{corte}} = 200 \text{ m / min}$	$V_{\text{corte}} = 200 \text{ m / min}$
Profundidade = 3 mm	profundidade = 5 mm
avanço = 0,13 mm / volta	Avanço = 0,13 mm/ volta
duração do teste: 18 minutos	duração do teste: 90 minutos
desgaste grande	desgaste pequeno ao final do teste.

Para o torneamento de lentes de contato é usado monocristal de diamante, e procurou-se investigar a viabilidade do uso de filmes de diamante para este tipo de aplicação. Testes preliminares indicaram que a ferramenta feita com filme de diamante é promissora, porém há problemas de afiação que necessitam ser resolvidos já que o acabamento superficial da peça torneada deve ser excelente para este tipo de aplicação.

Outro teste comparativo realizado foi no torneamento de uma haste em fibra de vidro. A ferramenta convencional de metal duro não permitiu a usinagem devido à elevada taxa de desgaste. Usando uma ferramenta brasada com um inserto de filme de diamante, a operação foi realizada sem problemas, e sem desgaste aparente da ferramenta. Os parâmetros de usinagem para uma haste de 25,4 mm de diâmetro e 800 mm de comprimento, foram 560 - 900 rpm, profundidade de 2mm, e avanço de 2 mm/volta. O diâmetro final foi de 10 mm, com a tolerância dimensional desejada.