



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.31.15.08-TDI

**CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE E ADERÊNCIA  
DO PROCESSO DE BRASAGEM ENTRE O DIAMANTE  
CVD E KOVAR, UTILIZANDO LIGAS DE ADIÇÃO  
COM TITÂNIO COMO ELEMENTO REATIVO**

Diego Janjardi Briz Llopis

Dissertação de Mestrado do  
Curso de Pós-Graduação em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-  
teriais e Sensores, orientada pelos  
Drs. Evaldo José Corat, e João  
Roberto Moro, aprovada em 10 de  
julho de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CCGK7P>>

INPE  
São José dos Campos  
2012

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

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

### **Presidente:**

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

### **Membros:**

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

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

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

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

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

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

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

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

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

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

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

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
**Ciência, Tecnologia  
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.31.15.08-TDI

**CARACTERIZAÇÃO DA INTERFACE E ADERÊNCIA  
DO PROCESSO DE BRASAGEM ENTRE O DIAMANTE  
CVD E KOVAR, UTILIZANDO LIGAS DE ADIÇÃO  
COM TITÂNIO COMO ELEMENTO REATIVO**

Diego Janjardi Briz Llopis

Dissertação de Mestrado do  
Curso de Pós-Graduação em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-  
teriais e Sensores, orientada pelos  
Drs. Evaldo José Corat, e João  
Roberto Moro, aprovada em 10 de  
julho de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3CCGK7P>>

INPE  
São José dos Campos  
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

L77c Llopis, Diego Janjardi Briz.  
Caracterização da interface e aderência do processo de brasagem entre o diamante CVD e Kovar, utilizando ligas de adição com titânio como elemento reativo / Diego Janjardi Briz Llopis. – São José dos Campos : INPE, 2012.  
xxiv + 90 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/07.31.15.08-TDI)

Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat, e João Roberto Moro.

1. diamante CVD. 2. deposição a vapor. 3. brasagem. 4. ligas reativas. 5. brasagem de diamante. I.Título.

CDU 679.826

---

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

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

Dr. Evaldo José Corat



---

Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

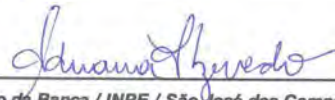
Dr. João Roberto Moro



---

Orientador(a) / IFSP / Bragança Paulista - SP

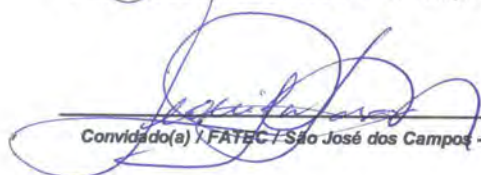
Dra. Adriana Faria Azevedo



---

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

Dr. Leônidas Lopes de Melo



---

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

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Diego Janjardi Briz Llopis**

**São José dos Campos, 10 de Julho de 2012**



***“O pensamento lógico pode levar você de A a B, mas a imaginação te leva a qualquer lugar”***

**(Albert Einstein)**





## **AGRADECIMENTOS**

A Deus. Sem Ele, este trabalho jamais iria existir.

A meus pais, que sempre estiveram ao meu lado nas boas e más surpresas da vida. O amor e carinho demonstrado por eles desempenharam um papel fundamental na conclusão desta dissertação.

A minha namorada Margarete Dantas, pelo amor, carinho e incentivo nos momentos difíceis.

Ao Dr. Jerônimo dos Santos Travelho, pela amizade, pelos incontáveis conselhos e longas conversas.

Aos Drs. Evaldo José Corat e João Roberto Moro, pela orientação, amizade, e oportunidade da realização deste trabalho.

Aos Drs. Maurício Ribeiro Baldan e Antônio Fernando Beloto. O apoio de ambos foi de extrema importância para que eu pudesse chegar ao fim desta jornada.

Aos amigos de laboratório, Adriana, Dalva, Mayara, Divani, Eduardo, Marcela, Úrsula, Fernando, Cíntia, Mildred, Marina, Guilherme, Willian, Leonardo, Kenya e Raonei, pela amizade e troca de experiências, momentos de descontração, e conselhos valorosos. Todos eles, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

À Maria Lúcia Brison, pelas imagens de MEV.

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

Ao Dr. Osmar Roberto Bagnato, por disponibilizar toda as instalações necessárias para serem efetuadas as brasagens e testes mecânicos.

À Fernanda Regina Francisco, pela valiosa colaboração na realização das

brasagens e imagens de MEV. Ela desempenhou um papel de extrema importância neste trabalho. Deixo aqui minha eterna gratidão à sua colaboração.

Ao Felipe, Rafael, Marcos, Márcio e Marco pela ajuda na preparação e realização dos testes mecânicos.

Aos amigos e funcionários do LAS que, de forma direta ou indireta, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Rudimar Riva, pela ajuda e auxílio no corte a laser de amostras de filme de diamante CVD auto-sustentado.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

As atividades realizadas nesta dissertação tiveram como objetivo a análise da interface e aderência do processo de brasagem entre o diamante CVD e o Kovar (Fe-Ni-Co). A motivação para este trabalho é a seleção adequada de uma liga de brasagem para uso em janelas de diamante nano e microcristalinas para aplicações nas linhas de luz do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. Neste período foram crescidos filmes de diamante sobre substrato de silício no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE e também se utilizou a estrutura do LNLS para a realização das brasagens em um forno de alto-vácuo, assim como para os testes de flexão de quatro pontos, utilizando uma máquina de testes mecânicos da mesma instituição.



**INTERFACE AND ADHERENCE CHARACTERIZATION OF A BRAZING  
PROCESS BETWEEN CVD DIAMOND AND KOVAR, USING ALLOYS  
WITH TITANIUM AS REACTIVE ELEMENT**

**ABSTRACT**

Activities undertaken in this thesis were aimed to analyze the interface and adherence of a brazing process between CVD diamond and Kovar (Fe-Ni-Co), using alloys with titanium as reactive element. The motivation for this work is the selection of a braze alloy for use in micro and nanocrystalline diamond windows that are used in applications of the National Synchrotron Light Laboratory - LNLS. In this period, diamond films were grown on a silicon substrate at the National Institute for Space Research - INPE and also the structure of the LNLS was used for the realization of brazing in a high vacuum furnace, as well as for testing four-point bending, using a mechanical testing machine of the same institution.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Filme de diamante obtido pelo método CVD.....	1
Figura 1.2 – Janela óptica de diamante CVD.....	2
Figura 2.1 – Estrutura da grafite e estrutura do fulereno.....	7
Figura 2.2 – A estrutura tetraédrica do diamante.....	8
Figura 2.3 – Diagrama de fases do elemento carbono.....	11
Figura 2.4 – Diagrama de equilíbrio grafite/diamante.....	13
Figura 2.5 – Figura simplificada dos componentes importantes para a síntese	15
Figura 2.6 – Reator CVD por plasma de microondas.....	15
Figura 2.7 – Processo de deposição por chama de combustão.....	16
Figura 2.8 – Processo de deposição por jato de plasma em arco.....	17
Figura 2.9 – Reator de HFCVD.....	18
Figura 2.10 – Espécies químicas envolvidas no processo CVD.....	19
Figura 2.11 – Processo de formação do filme de diamante CVD.....	21
Figura 2.12 – Imagens de MEV das diferentes morfologias de filmes de diamante obtidos em reator HFCVD utilizando as seguintes misturas: (MCD) 2% de CH <sub>4</sub> e 98 de H <sub>2</sub> ; (NCD) 75% de Ar, 0.5% de CH <sub>4</sub> e 24.5% de H <sub>2</sub> e (UNCD) 90% de Ar, 1% de CH <sub>4</sub> e 9% de H <sub>2</sub> .....	26
Figura 2.13 – Janela óptica para linhas de luz síncrotron.....	28
Figura 2.14 – Simplificação de um processo de brasagem .....	29
Figura 2.15 – Ângulo de contato entre a liga de adição e o material base.....	31
Figura 2.16 – Exemplo de brasagem entre dois tubos utilizando a brasagem por tocha.....	35
Figura 2.17 – Exemplo de um forno de brasagem.....	36
Figura 2.18 – Brasagem por resistência de uma junta.....	37
Figura 2.19 – Brasagem por feixe de elétrons.....	38

Figura 2.20 – Grãos de diamante brasados por eletrodeposição e como uma liga de adição reativa.....	40
Figura 3.1 – Reator HFCVD utilizado para obtenção dos filmes de diamante. .	44
Figura 3.2 – Interior do reator e seus componentes principais.....	45
Figura 3.3 – Forno do MAT/LNLS utilizado para todos os processos de brasagem.....	46
Figura 3.4 – Equipamento para análise Raman disponível no LAS/INPE.....	48
Figura 3.5 – Amostras para análise de interface de brasagem.....	49
Figura 3.6 – Máquina para embutimento de amostras.....	50
Figura 3.7 – Volume de interação do feixe de elétrons de um MEV.....	51
Figura 3.8 – Sistema de EDS acoplado ao MEV do LAS/INPE.....	53
Figura 3.9 – Máscara sobre o substrato de Si.....	55
Figura 3.10 – Diamante CVD auto-sustentado .....	56
Figura 3.11 – Pedacos de filme de diamante CVD auto-sustentado.....	56
Figura 3.12 – Corpo de prova Kovar e diamante CVD.....	57
Figura 3.13 – Mecanismo para manter todos os componentes dos corpos de prova na posição estabelecida durante a brasagem .....	58
Figura 3.14 – Máquina de tração EMIC-3000 utilizada para os testes de flexão .....	58
Figura 3.15 – Aparato convencional para testes de flexão de quatro pontos....	59
Figura 3.16 – Posicionamento da amostra e mecanismo para aplicar carga sobre o corpo de prova.....	59
Figura 4.1 – Vista frontal da interface de brasagem com um aumento de 1000x .....	63
Figura 4.2 – Região entre o diamante CVD e a liga de adição.....	63
Figura 4.3 – Vista frontal de interface de brasagem com aumento de 1500x...	64
Figura 4.4 – Interface de brasagem Ticusil com aumento de 5000x, utilizando técnica ERE.....	65
Figura 4.5 – Interface de brasagem Ticusil com aumento de 10000x, utilizando	



técnica ERE .....	66
Figura 4.6 – Interface de brasagem Cusin1ABA com aumentode 2300x utilizando ERE.....	67
Figura 4.7 – Linescan da interface de Brasagem Ticusil .....	68
Figura 4.8 – Linescan da interface de brasagem Cusin-1-ABA.....	69
Figura 4.9– Mapeamento de elementos de uma amostra brasada com Ticusil 71	
Figura 4.10 – Mapeamento de elemento de uma amostra brasada com Cusin-1- ABA .....	72
Figura 4.11 – Filme de diamante CVD auto-sustentado fornecido pela empresa Clorovale.....	74
Figura 4.12 – Corpos de prova falhos, obtidos com o filme de diamante fornecido pela empresa Clorovale.....	74
Figura 4.13 – Corpos de prova brasados com Ticusil.....	75
Figura 4.14 – Valores de força e tensão para Ticusil com filme de 70 horas....	76
Figura 4.15 – Região de fratura dos corpos de prova brasados com Ticusil.....	77
Figura 4.16 – Valores de força e tensão para Cusin-1-ABA com filme de 70 horas.....	78
Figura 4.17 – Região de fratura do CP2 brasado com Cusin-1-ABA .....	79
Figura 4.18 – Valores de força e tensão para Ticusil com filme de 72 horas ...	80
Figura 4.19 –Valores de força e tensão para Cusin-1-ABA com filme de 72 horas.....	81



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society For Testing and Materials
AWS	American Welding Society
CVD	Chemical Vapor Deposition
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X
ERE	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons secundários
Fe-Ni-Co	Ferro-Níquel-Cobalto
HFCVD	Hot filament chemical vapor deposition
HTHP	High temperature high pressure
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IV	Infravermelho
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MAT	Divisão de materiais do LNLS
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
NCD	Diamante nanocristalino
PDDA	Polydiallydimethyl ammonium chloride
UNCD	Diamante ultrananocristalino
UV	Ultravioleta
WC	Carbeto de tungstênio



## LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Ångström
Ag	Prata
Ar	Argônio
Au	Ouro
Be	Berílio
cm <sup>2</sup>	Unidade de área, centímetro quadrado
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno
CH <sub>3</sub>	Radical metila
CH <sub>4</sub>	Metano
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
g/cm <sup>3</sup>	Densidade, grama por centímetro cúbico
GPa	Unidade de pressão, gigapascal
H	Hidrogênio atômico
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular
K	Unidade de temperatura, Kelvin
Mo	Molibdênio
nm	Unidade de medida, nanômetro
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Re	Rênio
sp <sup>3</sup>	Hibridização entre camadas (um orbital “s”, três orbitais “p”)
Si	Silício
Sn	Estanho
Ta	Tântalo
Ti	Titânio

V	Vanádio
W	Tungstênio
$\mu\text{m}$	Unidade de medida, micrômetro
$\mu\text{m/h}$	Taxa de crescimento, micrômetros por hora
Zr	Zircônia

## SUMÁRIO

	<b><u>Pág.</u></b>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	7
2.1 O carbono e o diamante .....	7
2.2 Tipos de diamante.....	8
2.3 Propriedades e aplicações do diamante.....	9
2.4 A síntese do diamante.....	10
2.4.1 Métodos para deposição de filme de diamante sob condições metaestáveis.....	14
2.4.2 Deposição química a vapor por plasma de micro-ondas.....	15
2.4.3 Deposição química a vapor por chama de combustão.....	16
2.4.4 Deposição química a vapor assistida por jato de plasma em arco.....	17
2.4.5 Deposição química a vapor assistida por filamento quente.....	18
2.5 Deposição e formação do filme de diamante CVD.....	19
2.6 Substratos para deposição de diamante CVD.....	22
2.7 Considerações sobre policristalinidade do diamante CVD.....	23
2.8 Diamante CVD nanocristalino e ultrananocristalino.....	24
2.8.1 Características e propriedades dos NCD e UNCD.....	24
2.9 Uma aplicação especial para o filme de diamante CVD policristalino .....	26
2.10 Luz síncrotron.....	27
2.11 Janelas ópticas de Be e diamante CVD.....	27
2.12 O processo de brasagem.....	29
2.13 Molhabilidade.....	30
2.14 Capilaridade.....	32
2.15 Tensão residual.....	32
2.16 Liga de adição.....	33
2.17 Preparação das superfícies.....	33

2.18 Fluxos e atmosferas controladas.....	34
2.18.1 Fluxos.....	34
2.18.2 Atmosferas controladas.....	34
2.19 Métodos de brasagem.....	35
2.19.1 Brasagem por tocha.....	35
2.19.2 Brasagem em fornos .....	35
2.19.3 Brasagem por imersão.....	36
2.19.4 Brasagem por resistência .....	37
2.19.5 Brasagem por blocos.....	37
2.19.6 Brasagem por feixe de elétrons.....	38
2.20 A brasagem de diamante.....	38
2.20.1 Interação do diamante com metais e ligas metálicas.....	39
2.20.2 Ligas de adição para serem usadas com diamante.....	41
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	43
3.1 Considerações gerais.....	43
3.2 Reator HFCVD utilizado .....	43
3.3 Forno de brasagem.....	45
3.4 Amostras para análise da interface de brasagem.....	47
3.4.1 Diamante CVD sobre Si.....	47
3.4.2 Brasagem entre o diamante CVD e o Kovar.....	49
3.4.3 Imagens da interface de brasagem utilizando microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.4.4 Imagem por elétrons secundários (ES).....	52
3.4.5 Imagem por elétrons retroespalhados (ERE).....	52
3.4.6 Espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDS).....	53
3.4.6.1 Elemental mapping.....	54
3.4.6.2 Linescan.....	54
3.5 Corpos de prova para teste de flexão de quatro pontos.....	55
3.5.1 Filmes de diamante CVD auto-sustentado.....	55



3.5.2	Corpos de prova .....	57
3.5.3	Testes de flexão de quatro pontos.....	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	Análise da interface de brasagem.....	61
4.1.1	Caracterização por elétrons secundários (ES).....	62
4.1.1.1	Ticusil.....	62
4.1.1.2	Cusin-1-ABA.....	64
4.1.2	Caracterização por elétrons retroespalhados.....	65
4.1.2.1	Ticusil.....	65
4.1.2.2	Cusin-1-ABA.....	66
4.1.3	EDS Linescan.....	68
4.1.3.1	Ticusil.....	68
4.1.3.2	Cusin-1-ABA.....	69
4.1.4	Elemental mapping.....	70
4.1.4.1	Ticusil.....	70
4.1.4.2	Cusin-1-ABA.....	72
4.2	Estudo da aderência de brasagem.....	73
4.2.1	Filme de diamante CVD fornecido pela empresa Clorovale.....	73
4.2.2	Filme de diamante CVD com 70 horas de crescimento em apenas uma das faces.....	75
4.2.2.1	Ticusil.....	75
4.2.2.2	Cusin-1-ABA.....	77
4.2.3	Filme de diamante CVD com 72 horas de crescimento, divididas entre ambas as faces.....	79
4.2.3.1	Ticusil.....	79
4.2.3.2	Cusin-1-ABA.....	81
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	83
5.1	Análise da interface de brasagem.....	83
5.2	Análise de aderência entre o diamante CVD e Kovar.....	83

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
---------------------------------	----

# 1 INTRODUÇÃO

A deposição química a partir da fase vapor de filmes finos de diamante, conhecida como CVD (do inglês, Chemical Vapor Deposition) é hoje uma tecnologia madura e bem desenvolvida. Nas últimas décadas, os principais estudos básicos sobre o processo de crescimento e desenvolvimento das principais técnicas para se alcançar este objetivo levaram a um entendimento bastante amplo dos parâmetros de deposição, com excelente controle sobre a qualidade dos filmes policristalinos obtidos (Fig.1.1). Com isto, o desenvolvimento de um grande número de aplicações tornou-se possível; filmes finos e auto-sustentados podem ser depositados sobre diversos materiais, para o revestimento de ferramentas<sup>[1,2]</sup>, eletrodos para eletroquímica <sup>[3]</sup>, janelas ópticas <sup>[4]</sup>, etc.

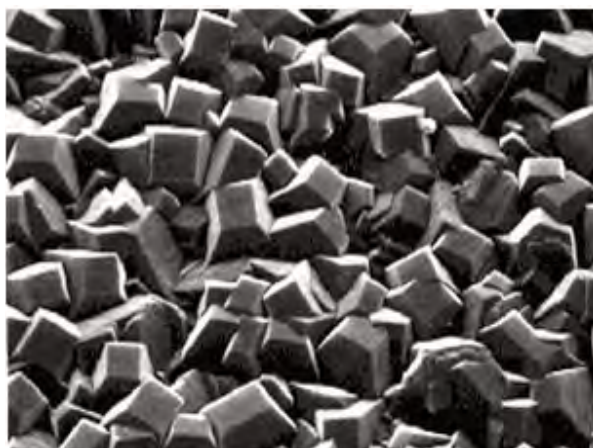


Fig. 1.1- Filme de diamante obtido pelo método CVD  
Fonte: May (1995) <sup>[5]</sup>

Uma aplicação muito interessante para os filmes de diamante CVD é o seu uso como matéria-prima para fabricação de janelas ópticas para raios-X, em substituição ao berílio (Be), muito utilizadas em fontes de luz síncrotron. Além

do diamante não apresentar problemas de toxicidade, apresentar valores excepcionais de dureza, alta condutividade térmica e inércia química, e é transparente no comprimento de onda de raios-X, o que faz dele um material de extremo interesse para a aplicação proposta.

Com isso em mente, foi iniciado o projeto Pró-Engenharia 074/2008. Tal projeto envolve a parceria entre o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), para o desenvolvimento de aplicações do diamante CVD a serem utilizadas na fonte brasileira de luz síncrotron. Uma destas aplicações é justamente o desenvolvimento de janelas de diamante CVD nano e microcristalinas, para serem utilizadas na nova fonte de Luz Síncrotron, a Sirius, prevista para iniciar as operações em 2016.

Estas janelas são feitas a partir do processo de crescimento de filmes de diamante realizados em um reator do tipo HFCVD (do inglês, Hot Filament Chemical Vapor Deposition), utilizando silício (Si) como substrato. Esta janela é composta por uma região de filme de diamante CVD auto sustentado, representando a janela em si, e uma “moldura” de filme fino de diamante CVD sobre Si, tal como ilustrado pela Fig. 1.2.

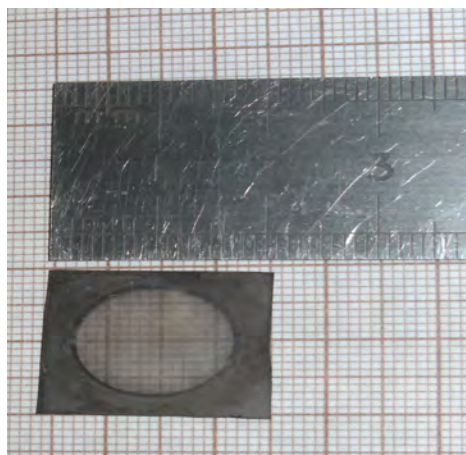


Fig. 1.2- Janela óptica de diamante CVD

Esta moldura é de extrema importância, pois além de ser uma proteção para o Si, garante a fixação da janela a uma flange específica para operações em vácuo. Esta junção pode ser feita através da técnica de brasagem, muito utilizada para a junção de materiais dissimilares. A brasagem também possibilita que haja completa vedação entre as peças unidas, garantindo que o ambiente de trabalho do feixe de luz síncrotron esteja completamente isolado do ambiente externo.

Portanto, sendo a brasagem um processo de extrema importância para este trabalho, o foco do mesmo foi um estudo de brasagem entre esta moldura de diamante CVD e o material da flange, possivelmente confeccionada em Kovar, uma liga de ferro, níquel e cobalto (Fe-Ni-Co), utilizando ligas metálicas de adição conhecidas como “ligas reativas”.

Este estudo foi dividido em duas partes: o estudo da interface de brasagem entre os materiais citados e também, através da realização de testes mecânicos, para verificação da aderência destas brasagens. Para tanto, foram utilizadas as instalações da divisão de materiais (MAT) do LNLS, enquanto os crescimentos dos filmes de diamante CVD necessários foram realizados no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE.

Para melhor explicação de cada etapa, este trabalho está dividido em capítulos, descritos de maneira sucinta abaixo:

No **Capítulo 02** é apresentada a revisão bibliográfica sobre o diamante. É composta pela descoberta do diamante, bem como suas propriedades e estrutura cristalina. É apresentado, também, o histórico da síntese do diamante CVD e suas aplicações nas mais diversas áreas, passando pela explicação de como ocorre a formação do filme e as técnicas CVD utilizadas. Por fim, é citado o uso do filme policristalino de diamante CVD como matéria-prima para confecção de janelas ópticas utilizadas em fontes de luz síncrotron, em substituição às janelas de Be.

É também feita uma revisão sobre o processo de brasagem, onde se dá a definição do processo, bem como dos fenômenos principais que a compõem, molhabilidade e capilaridade. São citadas, também, as técnicas de brasagem e fatores fundamentais para o processo, como a definição de liga de adição e o que influencia na sua escolha, a importância da limpeza das superfícies em contato e, uso de fluxos ou atmosferas controladas para se evitar oxidação. Para fechar o capítulo, explica-se a brasagem de diamante, suas aplicações e ligas de adição mais utilizadas para este fim.

No **Capítulo 03** são apresentadas as metodologias experimentais e os materiais empregados para a realização deste trabalho, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Todos os filmes de diamante CVD necessários foram crescidos em um reator HFCVD no LAS/INPE. Já todas as brasagens foram efetuadas em forno de alto-vácuo na divisão MAT/LNLS.

Para análise da interface de brasagem, as amostras consistiram de diamante CVD sobre Si, liga de adição e Kovar. Estas amostras foram brasadas, cortadas e polidas, prontas para serem caracterizadas, onde se utilizou a tecnologia da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também são discutidas as técnicas de elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE) e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), sendo esta subdividida em linescan e mapeamento de elementos (elemental mapping).

Já para a análise da aderência entre o diamante CVD e Kovar, foi necessária a confecção de corpos de prova seguindo as normas C1161-02c, da American Society For Testing And Materials (ASTM). Estes corpos de prova foram submetidos a testes de flexão de quatro pontos, utilizando uma máquina de tração pertencente ao MAT/LNLS.

O **Capítulo 04** apresenta as discussões dos resultados obtidos. São apresentadas as imagens de MEV das interfaces de brasagem utilizando

Ticusil e Cusin-1-ABA caracterizadas por diversas técnicas, bem como os valores de aderência resultantes dos testes de flexão de quatro pontos. Demonstra-se também que a rugosidade do filme de diamante CVD é um fator de extrema importância quando se deseja realizar a brasagem do mesmo.

O **Capítulo 05** é referente à conclusão e trabalhos futuros.





## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 O carbono e o diamante

O nome carbono foi dado por Lavoisier em 1797, e é derivado do latim “carbo”, que significa carvão [6]. No mundo atual o carbono é, claro, muito mais que apenas isso. Do carbono se originam as fibras mais resistentes, um dos melhores lubrificantes, o material mais duro existente, um produto essencialmente não-cristalino (carbono vítreo), entre outros. Nota-se então que o carbono é um elemento que se destaca justamente pela possibilidade de assumir várias formas, sendo estas conhecidas como alotrópicas. Ou seja, são materiais compostos unicamente por carbono, porém possuem estruturas físicas e propriedades distintas [7]. Como exemplo, podemos citar a grafite (Fig. 2.1a), fulerenos (Fig. 2.1b), grafeno e o diamante [7].

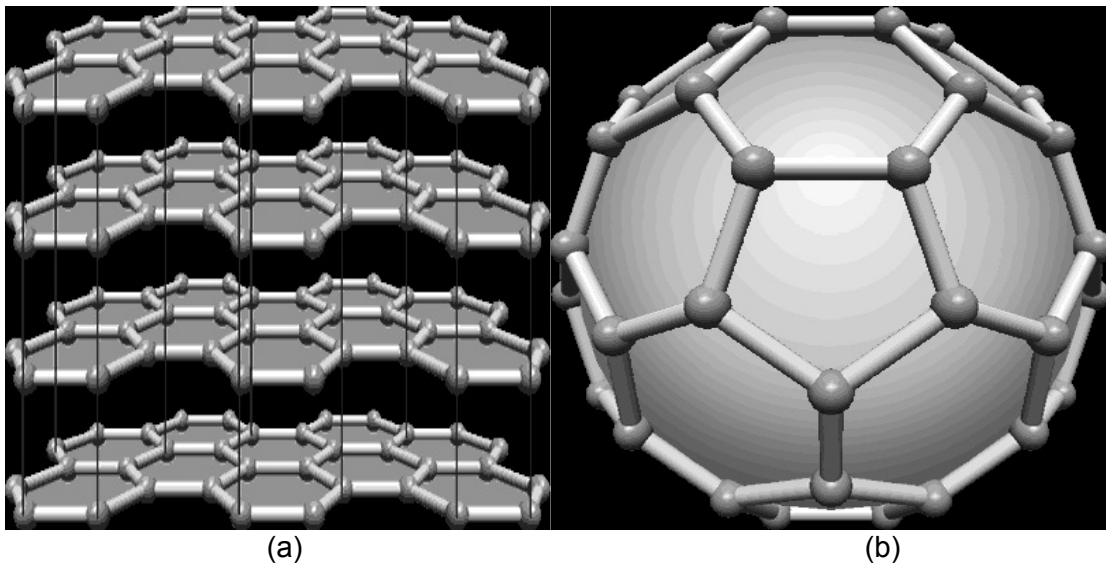


Fig. 2.1- (a) Estrutura da grafite; (b) Estrutura de um fulereno (“buckybola”)  
Fonte: Nano Enhanced Wholesale Technology (2008) [8]

Dentre os materiais citados, o diamante sempre despertou o interesse da humanidade pela sua beleza, raridade e extrema dureza. A origem da palavra

vêm do grego: “adamas” significa invencível e “diaphanes” significa transparente.

O diamante puro, sólido com densidade de  $3,515 \text{ g/cm}^3$ , é composto apenas por átomos de carbono, que estão arranjados em uma estrutura cristalina na qual cada átomo possui 4 “vizinhos” em um arranjo tetraédrico, associado com ligações do tipo  $sp^3$ . Essa estrutura é ilustrada pela Fig. 2.2. A distância ao átomo vizinho mais próximo é  $1,54\text{Å}$  e a dimensão da célula unitária é  $3,567\text{Å}$  a  $298\text{K}$ . Há 8 átomos por célula unitária<sup>[9]</sup>.

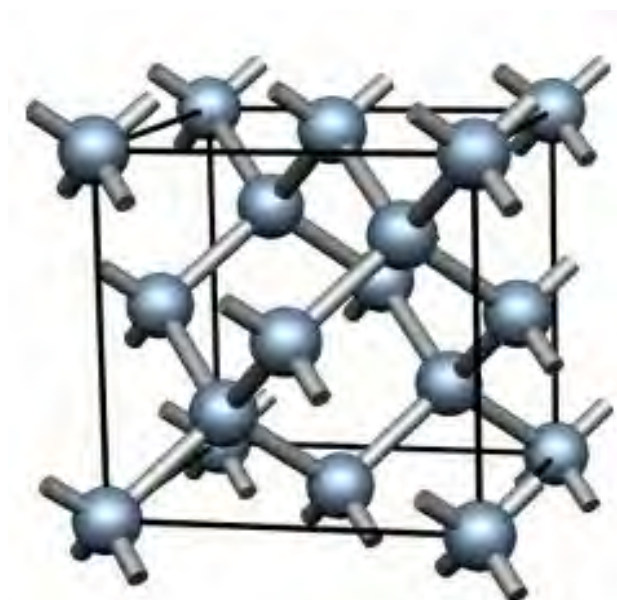


Fig. 2.2- A estrutura tetraédrica do diamante  
Fonte: adaptado de Sque (2012)<sup>[10]</sup>

## 2.2 Tipos de diamante

Diamantes podem ser classificados pela presença de impurezas ou fases secundárias. Os cristais naturais pertencem ao tipo 1a, caracterizados pela presença de 0,1% de átomos de nitrogênio na forma de pequenos agregados<sup>[11]</sup>.

Já a maioria dos diamantes sintéticos são do tipo 1b e contém nitrogênio em dispersão <sup>[11]</sup>.

Cristais de diamante do tipo 2a são praticamente livres de impureza e apresentam melhores propriedades térmicas e ópticas, enquanto os cristais do tipo 2b exibem propriedades semicondutoras <sup>[11]</sup>.

### **2.3 Propriedades e aplicações do diamante**

O diamante é um material de interesse para várias aplicações, pois reúne uma gama de propriedades superiores a qualquer outro material conhecido. É o material mais duro conhecido e também o que apresenta o maior módulo elástico, bem como a menor compressibilidade. Sua condutividade térmica excede a de qualquer outro material na faixa entre 90 e 1200K, sendo 5 vezes maior que a do cobre. Possui também o menor calor específico dentre qualquer sólido na faixa de temperatura entre 0 e 800K <sup>[9]</sup>.

O diamante é quimicamente inerte, exceto em duas situações: é suscetível à oxidação em altas temperaturas, e pode sofrer ataque químico por parte de certos metais a temperaturas elevadas <sup>[9]</sup>.

Em relação às propriedades ópticas, possui a maior banda de transmissão óptica em relação a qualquer material. Por toda a extensão do espectro visível, o diamante não apresenta absorção óptica e é transparente. Possui também um alto índice de refração para um material transparente e um grande coeficiente de reflexão <sup>[9]</sup>.

Suas propriedades elétricas também são invejáveis: possui a mais alta resistividade elétrica dentre todos os materiais e é o único material semicondutor (se dopado) com uma alta resistência dielétrica <sup>[11]</sup>.

A extrema dureza, alta condutividade térmica, excelente transparência ao infravermelho (IV), ótimas propriedades semicondutoras, dentre outras

citadas, fazem do diamante um material muito valioso do ponto de vista tecnológico e científico, com aplicações em áreas da eletrônica, optoeletrônica, mecânica, óptica, dentre outras <sup>[12]</sup>.

Alguns exemplos de aplicações onde o diamante é extremamente cobiçado são: uso em ferramentas de corte, recobrimento de superfícies, termistores, detectores para ultravioleta (UV), eletrodos para eletroquímica, dispositivos para dissipar calor, sensores de pressão, lasers, detectores de partículas nucleares, emissores de fótons, dispositivos acústicos, janelas ópticas como filtros de absorção de fótons de baixa energia, entre outras <sup>[9]</sup>.

Entretanto, o diamante natural é raro e de alto custo, sendo sua escassez e preço elevado os principais motivos para os pesquisadores estudarem as possibilidades de sua produção artificial desde sua descoberta.

## **2.4 A síntese do diamante**

Avanços na ciência e tecnologia envolvendo o diamante representam um grande progresso na pesquisa e desenvolvimento dos mais diversos materiais, pois muitas de suas propriedades são apreciadas a centenas de anos. Nem a síntese de diamante é particularmente nova: métodos confiáveis para a formação de diamante a partir de compostos que possuem carbono em sua composição são conhecidos desde a metade do século XX. O que é extraordinário atualmente é a síntese do diamante ser realizada em dimensões nunca antes imaginada, com a deposição do mesmo podendo chegar a dezenas de cm<sup>2</sup>, sobre uma grande variedade de substratos. Isto só é possível devido ao avanço do conhecimento científico de como ocorre a formação de diamante e pelo desenvolvimento dos sistemas de deposição química a vapor (CVD) <sup>[9]</sup>.

Dois fatos fundamentais tiveram que ser entendidos antes de se obter a síntese do diamante: o primeiro era provar que o mesmo era composto

inteiramente por carbono; o segundo era determinar que o diamante era mais denso que as formas mais comuns nas quais se encontra o carbono. Estes dois fatos empíricos levaram a inúmeras tentativas de converter formas menos densas de carbono em diamante por compressão a altas pressões.

O primeiro estudo científico sobre o diamante parece ter sido realizado por dois cientistas italianos, Averani e Targioni na Accademia del Cimento, em Florença. Eles estudaram a combustão de diamante em 1694, mas não conseguiram identificar os gases resultantes do processo. Em 1772, Lavoisier mostrou que os produtos da combustão obtidos a partir do diamante e do carvão eram similares. Em 1797, Tennant realizou novos experimentos de combustão e concluiu que o diamante “consiste inteiramente de carvão, diferindo do estado usual na qual essa substância se encontra apenas pela forma na qual cristaliza” [9].

A Fig. 2.3 ilustra um diagrama de fases simplificado do carbono. Nele se observa que o diamante é o estado de menor energia, e portanto, a forma estável do carbono a altas pressões e temperaturas. A grafite é a forma estável do carbono sob condições normais de temperatura e pressão.

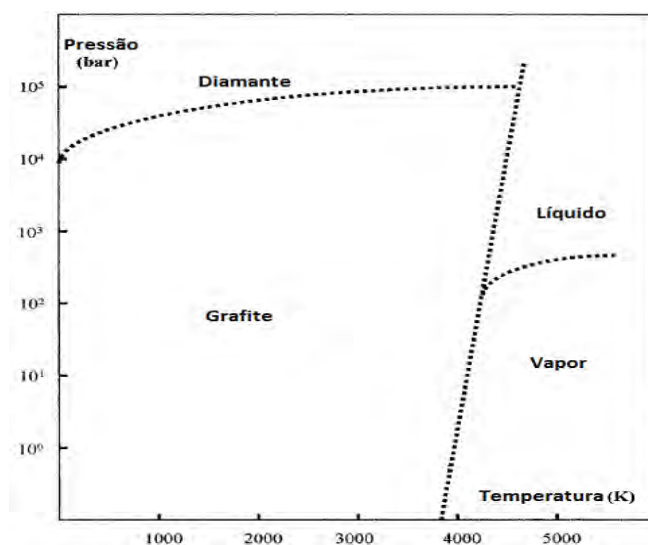


Fig. 2.3- Diagrama de fases do elemento carbono

Fonte: adaptado de Asmussen e Reinhardt (1995) [13]

Portanto um método de sintetizar diamante seria submeter a grafite a condições de aproximadamente 55000 atmosferas e temperaturas na faixa de 2000°C. A primeira síntese de diamante utilizando altas temperaturas e altas pressões foi feita por Liljeblad e Lundblad na empresa sueca Alemanna Svenska Elektrisla Aktiebolaget (ASEA)<sup>[9]</sup>. Eles inexplicavelmente não anunciaram seu sucesso e o primeiro grupo a anunciar oficialmente a síntese de diamante sob essas condições foi a General Electric, em 1955 <sup>[14]</sup>. Eles alcançaram este objetivo graças ao desenvolvimento da chamada Câmara Belt, montada em uma grande prensa hidráulica, capaz de produzir aproximadamente 6,9 GPa de pressão e 3500°C. Desde então, uma variedade de técnicas para a obtenção de diamante sob tais condições foram desenvolvidas, e são conhecidas como síntese sob alta temperatura e alta pressão (HTHP, do inglês High Temperature High Pressure). Tais técnicas se provaram comercialmente viáveis para produção de pós e grãos de diamante, porém se mostraram ineficientes para a deposição de diamante diretamente sobre substratos ou deposição em grandes áreas<sup>[9]</sup>.

Sob condições normais de temperatura e pressão, mesmo o diamante não sendo o estado de mínima energia do carbono, também não é sua forma mais instável. Em outras palavras, uma vez que os átomos de carbono estão arranjados na estrutura cristalina do diamante, o sólido não se converte espontaneamente em grafite. Tais estados que podem ser estáveis, mesmo a energia não sendo mínima, são conhecidos como estados metaestáveis<sup>[9]</sup>.

A síntese do diamante a baixas pressões, onde o diamante é metaestável em relação à grafite, recebeu séria atenção, mesmo após a linha de equilíbrio diamante-grafite, ilustrada pela Fig. 2.4, ter sido estabelecida.

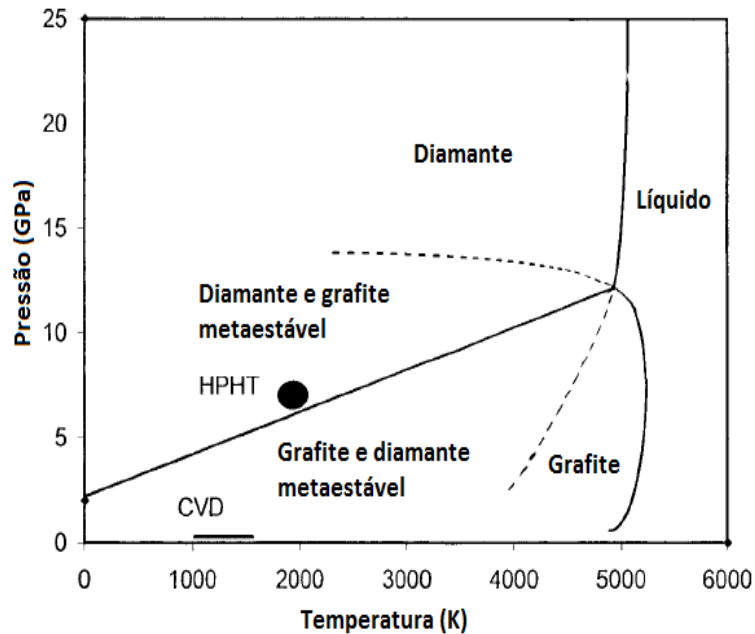


Fig. 2.4- Diagrama de equilíbrio grafite/diamante  
 Fonte: adaptado de Asmussen e Reinhardt (2002) <sup>[15]</sup>

A região de metaestabilidade do diamante é mais facilmente visualizada pela extensão da curva do ponto de fusão, na Fig. 2.4, do diamante na região onde a grafite é a fase estável e o diamante não irá se transformar em carbono líquido. Em princípio, diamante pode ser sintetizado em qualquer região de metaestabilidade se a formação de grafite puder ser suprimida. É dentro das baixas temperaturas e pressões associadas com esta metaestabilidade que o método de síntese por CVD ofereceu a capacidade da deposição direta de diamante sobre uma variedade de substratos e abriu a possibilidade de novas aplicações para o mesmo <sup>[9]</sup>.

William G. Eversole, da Union Carbide Corporation, nos EUA, apresentou o primeiro estudo documentado do crescimento de diamante a baixas pressões, propondo o crescimento de diamante a baixas pressões numa série de memorandos corporativos datados de Setembro e Outubro de 1949. Nestes, ele sugeriu o uso do monóxido de carbono como gás precursor para obter a síntese <sup>[9]</sup>.

Em 1982, Matsumoto<sup>[16]</sup> apresentou a descoberta no processo de crescimento de filmes CVD, a síntese de diamante à taxa de alguns micrômetros por hora, usando a técnica de filamento quente, que será posteriormente explicada, com misturas de pequenas porcentagens de metano (CH<sub>4</sub>) em hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>), técnica que ficou conhecida no meio científico como HFCVD.

Embora a técnica CVD tenha tido seu início na época da HTHP, é uma tecnologia que levou muito mais tempo de desenvolvimento, devido a seus processos físicos não serem completamente entendidos, mostrando grande desenvolvimento devido à intensa pesquisa básica desde meados da década de 80, sendo hoje uma tecnologia amadurecida <sup>[17]</sup>. Atualmente este método é uma técnica muito difundida por ser econômica, permitir o crescimento de filmes em substratos de vários tamanhos e formatos, utilizando reatores de construção e manuseio simplificados <sup>[12]</sup>.

No Brasil, o primeiro diamante produzido artificialmente foi em 1987, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Em 1991, o grupo DIMARE iniciava suas atividades, afim de desenvolver filmes de diamante CVD para utilização em satélites do INPE.

#### **2.4.1 Métodos para deposição de filme de diamante sob condições metaestáveis**

As condições apropriadas para se atingir a síntese do diamante a baixa pressão pode ser obtida por vários métodos. Geralmente, como ilustrado na Fig. 2.5, estes métodos possuem características em comum, incluindo dois gases precursores, um meio de fornecer a energia necessária para a dissociação dos gases nos radicais necessários para o processo, e o substrato no qual ocorre a deposição.



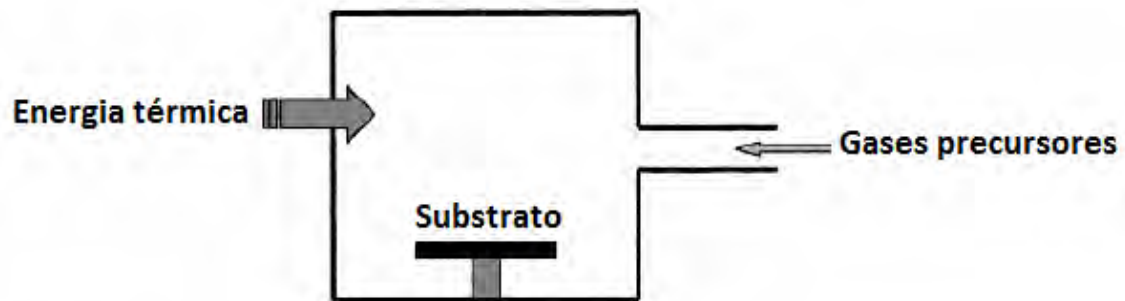


Fig. 2.5- Figura simplificada dos componentes importantes para a síntese  
 Fonte: adaptado de Asmussen e Reinhardt (2002) <sup>[18]</sup>

### 2.4.2 Deposição química a vapor por plasma de micro-ondas

É utilizado um plasma não-isotérmico formado no interior da cavidade ressonante de micro-ondas, ilustrado pela Fig. 2.6. O H<sub>2</sub> é dissociado através da transferência de energia dos elétrons na bola de plasma <sup>[19]</sup>.

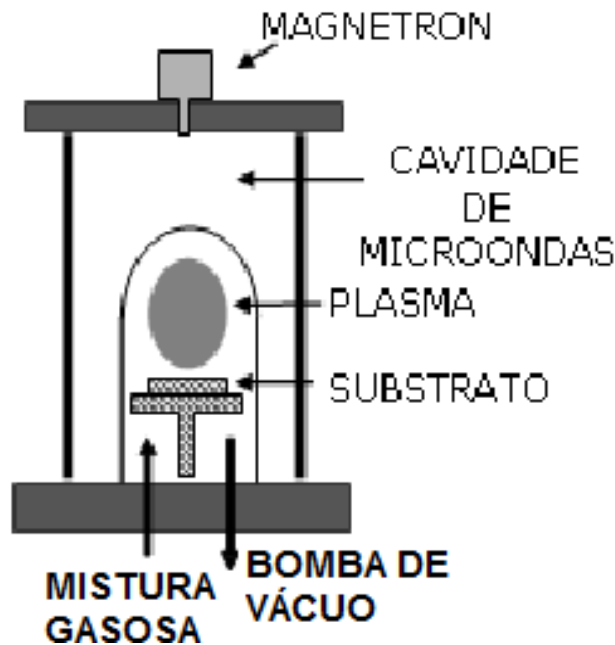


Fig. 2.6- Reator CVD por plasma de micro-ondas  
 Fonte: Barbieri (2007) <sup>[19]</sup>

A região reativa, neste caso, é coincidente com a região de ativação e o

substrato é normalmente colocado próximo à bola de plasma. O comprimento de onda de micro-ondas limita o tamanho da mesma e, conseqüentemente, a área de deposição. A taxa de crescimento de diamante é fortemente dependente da energia de micro-ondas, e está na faixa de 1µm/h até 10 µm/h. A principal barreira técnica para a deposição é o custo elevado da fonte de energia de micro-ondas [19].

### 2.4.3 Deposição química a vapor por chama de combustão

A chama de combustão de oxiacetileno é o equipamento mais simples e mais barato para o crescimento de diamante. Somente a tocha e os gases oxigênio e acetileno ( $C_2H_2$ ) são exigidos, sem nenhuma fonte de energia externa. O processo de ativação é somente químico. A reação de combustão produz uma fase gasosa muito quente (maior que  $3000^{\circ}C$ ) que produz quantidades consideráveis de hidrogênio atômico (H) e outros radicais necessários para o processo. A grande limitação desta técnica está no alto consumo e alto custo de gás  $C_2H_2$  [19]. O processo é ilustrado pela Fig. 2.7.

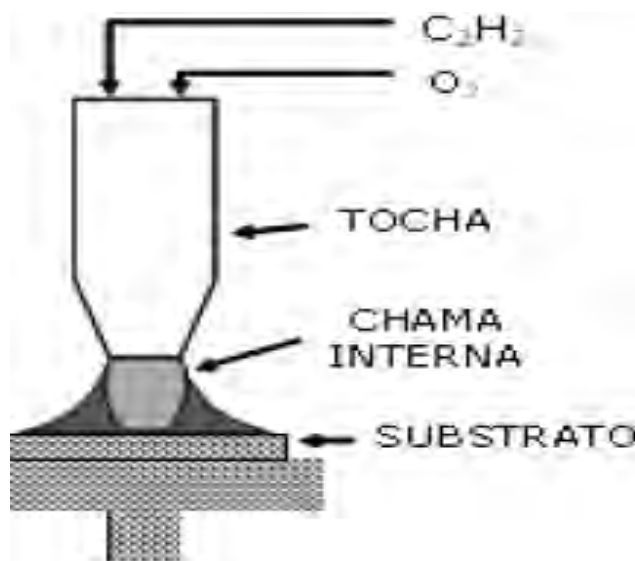


Fig. 2.7- Processo de deposição por chama de combustão  
Fonte: Barbieri (2007) [19]

## 2.4.4 Deposição química a vapor assistida por jato de plasma em arco

Esta técnica consiste de uma descarga de plasma em arco DC criada no interior do orifício de expansão entre o catodo e o anodo. O fluxo dos gases precursores se dá através de uma descarga em arco, formando um plasma térmico <sup>[19]</sup>, tal como mostra a Fig. 2.8.

A temperatura dos gases alcança 5000°C e produz a ativação do processo. A expansão do gás quente através do orifício forma uma pluma característica de uma tocha. Esta pluma de plasma caracteriza a região reativa neste reator. O hidrogênio e o argônio são injetados através da tocha. O hidrocarboneto gasoso pode ser alimentado já pré-misturado com o hidrogênio <sup>[19]</sup>.

A principal barreira para este processo é o custo altamente elevado, assim como o alto consumo de energia elétrica envolvida.

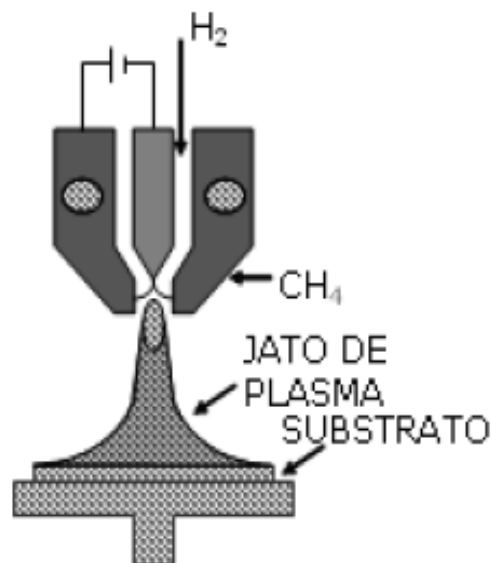


Fig. 2.8- Processo de deposição por jato de plasma  
Fonte: Barbieri (2007) <sup>[19]</sup>

## 2.4.5 Deposição química a vapor assistida por filamento quente

O método CVD de filamento quente é o método mais popular para crescimento de diamante sob baixas pressões. Neste tipo de reator, os hidrocarbonetos são misturados em baixas quantidades, com  $H_2$  num fluxo contínuo e, ativados termicamente por filamentos feitos de um material refratário, como por exemplo o tungstênio (W), Tântalo (Ta) ou Rênio (Re). Os mesmos são aquecidos a altas temperaturas (acima de  $2000^\circ C$ ) e com isso o  $H_2$  é dissociado em H sobre a superfície dos filamentos, o que dá início a todo o processo. As desvantagens desta técnica é que devido à saturação de hidrocarbonetos na atmosfera de crescimento, os filamentos reagem em um processo de carbonetação, que afeta a estrutura e a microestrutura dos mesmos, sendo isto de grande influência no início do processo de nucleação dos filmes de diamante. Também há contaminação dos filmes pelo elemento dos filamentos devido à evaporação do mesmo. A taxa de crescimento neste processo se encontra entre  $0.1$  a  $15\mu m/h$  <sup>[19]</sup>. O reator simplificado utilizado para o processo é ilustrado na Fig. 2.9.

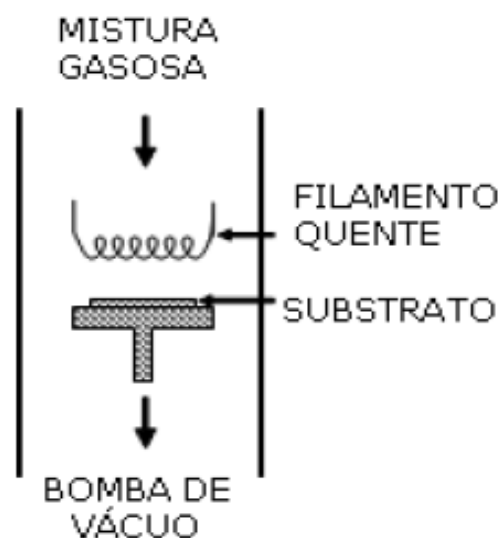


Figura 2.9- Reator de HFCVD  
Fonte: Barbieri (2007) <sup>[19]</sup>

## 2.5 Deposição e formação do filme de diamante CVD

A técnica de deposição de filmes de diamante CVD envolve o domínio das reações químicas tanto na fase gasosa como na superfície do substrato, envolvendo a conversão do carbono de espécies de hidrocarbonetos na fase gasosa em diamante <sup>[20]</sup>. Primeiramente os gases do processo (geralmente 98% de  $H_2$  e 2% de  $CH_4$ ) se misturam na câmara antes de difundirem em direção à superfície do substrato. Pelo caminho, os mesmos passam por uma região de ativação, que fornece energia para as espécies gasosas, resultando na fragmentação das moléculas em radicais e átomos e aquece o gás a temperaturas altíssimas. O processo é ilustrado pela Fig. 2.10

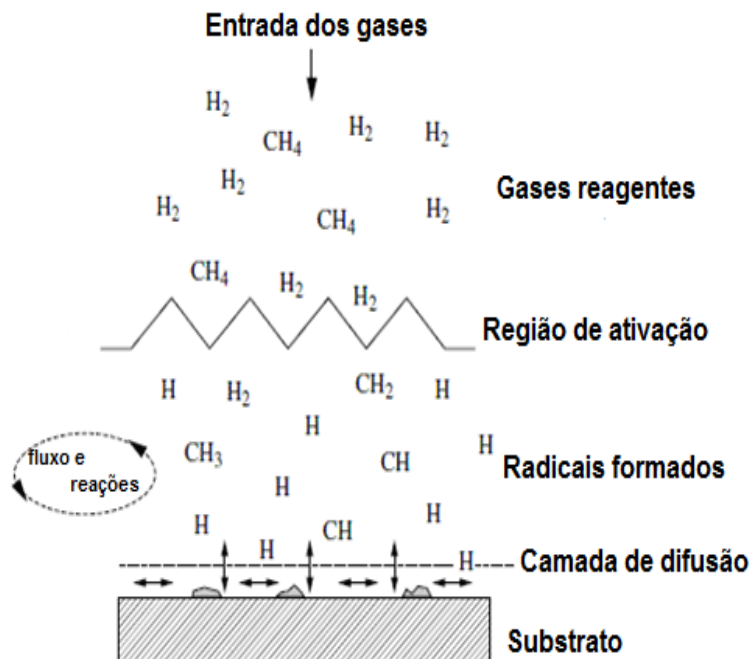


Fig. 2.10- Espécies químicas envolvidas no processo CVD  
Fonte: adaptado de May (21995) <sup>[21]</sup>

Ao ultrapassar esta região de ativação, estes fragmentos reativos continuam a se misturar e passam por um conjunto de reações químicas até chegar à

superfície do substrato. Neste ponto, as espécies gasosas podem adsorver, reagir com a superfície, desorver novamente para a fase gasosa, ou ainda, difundir nas vizinhanças próximas à superfície até que ocorra a reação química apropriada. Se uma reação de superfície ocorrer, um possível resultado, se todas as condições forem favoráveis, é diamante <sup>[20]</sup>. Os processos que competem com a formação do filme são a grafitização da superfície do diamante e o crescimento de depósitos de grafite. Neste cenário, o H exerce um papel fundamental, pois suprime o crescimento de estruturas gráficas insaturadas e é responsável pela estabilização da superfície do diamante <sup>[19, 20, 22]</sup>.

O processo de formação do filme de diamante CVD, de maneira simplificada, ocorre da seguinte maneira, e está ilustrado pela Fig. 2.11. Durante o crescimento, a superfície do diamante está praticamente saturada com H. Esta “cobertura” limita o número de sítios ativos disponíveis, onde as espécies de hidrocarboneto poderiam adsorver. O H abstrai um hidrogênio que está na superfície, formando H<sub>2</sub>, deixando uma ligação livre. Ocasionalmente um radical metila (CH<sub>3</sub>), originado na região de ativação, pode colidir e ocupar esta ligação em aberto na superfície, adicionando um carbono na rede cristalina que está se formando sobre o substrato. Este processo de extração de hidrogênio e adição do radical CH<sub>3</sub> pode ocorrer em uma ligação “vizinha” a outro radical CH<sub>3</sub>. Uma próxima extração de hidrogênio de um dos grupos quimicamente adsorvidos cria um radical, que ataca o outro grupo carbonífero próximo para completar uma estrutura em anel, “fechando” os dois carbonos na estrutura do diamante <sup>[20]</sup>.

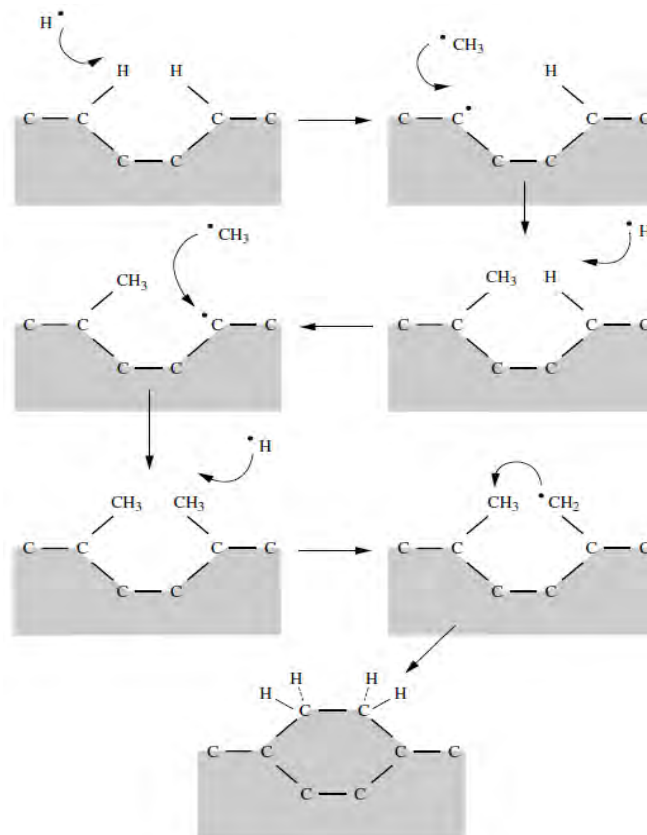


Figura 2.11- Processo de formação do filme de diamante CVD  
 Fonte: May (2010) [21]

Atualmente o Si é o material mais usado como substrato na deposição de diamante CVD, pois possui um ponto de fusão suficientemente alto, forma uma camada de carvão de apenas alguns nm de espessura e têm um coeficiente de expansão térmica relativamente baixo [20]. Na maioria dos casos o mesmo sofre algum tipo de pré-tratamento antes da deposição, com o intuito de intensificar a taxa de nucleação do filme.

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, dissipadores térmicos, substratos para microeletrônica e janelas ópticas.

## **2.6 Substratos para deposição de diamante CVD**

Para um material ser um bom substrato para a deposição de diamante, um requerimento é óbvio: o substrato deve possuir um ponto de fusão maior que a temperatura requerida para o crescimento de diamante. Outro critério é que o material do substrato deve ter um coeficiente de expansão térmica comparável ao diamante.

Para que o filme tenha aderência satisfatória, é necessário que o material do substrato seja capaz de formar uma camada de carbetto, sobre a qual ocorrerá o crescimento do filme. Esta camada auxilia na adesão por ser uma interface com ligações químicas fortes com o diamante.

Se nós considerarmos apenas as ligações carbono-substrato, então metais, ligas e elementos puros podem ser subdivididos em três classes, baseadas na reatividade com o carbono:

a) Pouca ou nenhuma solubilidade ou reação com carbono. Estes materiais não formam uma camada de carbetto, então um filme de diamante não irá aderir à superfície. Isto pode ser usado como um método para fazer filmes de diamante auto sustentados. Esta categoria inclui metais como o cobre (Cu), estanho (Sn), chumbo, Ag e Au, assim como os ametais <sup>[20]</sup>.

b) Solubilidade mútua ou reação com carbono. Nestes materiais, o substrato age como um “reservatório” de carbono, e o carbono depositado dissolve para o interior da superfície, formando uma solução sólida. Isto pode resultar em grandes quantidades de carbono sendo transportadas para o “bulk”, em vez de permanecer na superfície, onde pode promover a nucleação do diamante. Frequentemente o crescimento de diamante começa apenas depois de o substrato estar saturado com carbono, e isto pode afetar drasticamente as propriedades físicas do composto resultante. Metais onde isto é significativo incluem a platina, paládio, Rh, níquel (Ni), titânio (Ti) e ferro



(Fe). Este último é particularmente preocupante, pois isto significa que até o presente momento todos os materiais ferrosos industrialmente importantes não podem ser revestidos usando métodos CVD convencionais <sup>[20]</sup>.

c) Formação de carbeto. Inclui metais como o Ti, Zr, háfnio, vanádio, nióbio, Ta, Cr, W, Co, Ni, Fe, alumínio, entre outros <sup>[20]</sup>.

Em alguns metais, como o Ti, a camada de carbeto continua a crescer durante a deposição de diamante e pode chegar a centenas de  $\mu\text{m}$  de espessura, podendo afetar severamente as propriedades mecânicas. Ametais como o boro ou Si também podem formar uma camada de carbeto <sup>[20]</sup>.

## **2.7 Considerações sobre policristalinidade do diamante CVD**

Quando o diamante CVD é depositado sobre os mais variados substratos, o filme resultante é policristalino. A questão é: quão similares são as propriedades do diamante CVD em relação ao diamante monocristalino? A resposta é que para a maioria delas, é possível crescer diamante policristalino com propriedades essencialmente idênticas àquelas associadas com o diamante monocristalino. Uma das exceções é a resistência à fratura, onde os valores reportados para filmes de diamante CVD são uma ordem de magnitude menor em relação ao diamante monocristalino de mesma espessura <sup>[23]</sup>.

Uma segunda diferença significativa se encontra em algumas propriedades elétricas, com vantagem para o diamante monocristalino. Por último, o diamante CVD não apresenta planos de clivagem bem definidos como no caso do diamante monocristalino.

## **2.8 Diamante CVD nanocristalino e ultrananocristalino**

Com o advento da nanotecnologia, o estudo do crescimento de filmes de diamante nanoestruturados tornou-se um assunto de grande interesse científico no século 21 <sup>[23]</sup>. O interesse pela obtenção destes filmes através do uso de técnicas CVD, denominados diamante nanocristalino (NCD) e ultrananocristalino (UNCD), provêm da constatação de várias propriedades superlativas, em comparação com o diamante microcristalino, como por exemplo: menor valor de coeficiente de atrito, maior adesão ao substrato, transparência no espectro do visível e é o único capaz de incorporar dopantes do tipo n, entre outras vantagens. Tais características são muito interessantes para aplicações de tribologia, eletroquímica, na indústria de ferramentas, ou até como semicondutor para aplicações na área da eletrônica. Com todo este potencial, os NCD e UNCD tornaram-se objeto de inúmeros estudos para muitas aplicações <sup>[23]</sup>.

### **2.8.1 Características e propriedades dos NCD e UNCD**

Os filmes de UNCD são geralmente crescidos num meio gasoso contendo alta concentração de argônio (Ar) e baixa concentração de H<sub>2</sub> enquanto os filmes de NCD são geralmente crescidos numa atmosfera contendo alta concentração de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. A estrutura de ambos também possuem diferenças: os filmes de UNCD possuem cristais da ordem de 2 a 10nm, enquanto os filmes de NCD possuem grãos em torno de 10 a 100nm. Com relação ao modo de crescimento destes filmes, o crescimento não-colunar dos UNCD reflete em uma superfície menos rugosa e formado por aglomerados de grãos. Já os filmes de NCD apresentam maiores valores de rugosidade por possuírem superfícies com grãos bem facetados gerados pelo crescimento colunar <sup>[24]</sup>.

Para a obtenção de um bom filme de diamante NCD ou UNCD deve-se

atentar aos seguintes fatores: a densidade de nucleação e a taxa de nucleação secundária. A densidade de nucleação define-se como o número de núcleos formados por unidade de superfície do substrato. A taxa de nucleação secundária pode ser descrita como o número de novos núcleos formados sobre a superfície em crescimento por unidade de tempo, ou seja, a formação de novos núcleos sobre os cristais já depositados. A primeira condição depende da preparação adequada do substrato, que se pode assegurar através do processo de seeding com pó de diamante de granulometria nanométrica durante um período de tempo adequado. Para alcançar a segunda condição é necessário atuar sobre a composição da mistura de reagentes e/ou sobre parâmetros do processo como a pressão e a temperatura do substrato, que podem exercer influência sobre variáveis como a taxa de crescimento, o tamanho de grão e as propriedades do filme [25].

Quando além do  $H_2$  e  $CH_4$  se adiciona Ar aos reagentes, o efeito resultante é o aumento da taxa de nucleação secundária do diamante, não só através da diluição do  $H_2$  no reator como também pela excitação térmica que os filamentos induzem nos átomos de Ar. No estado excitado, estes átomos podem contribuir para o aumento da dissociação de  $CH_4$  e  $H_2$ , assim como promover o aumento da taxa de nucleação secundária através da colisão com a superfície do filme em crescimento, o que introduz uma maior quantidade de defeitos. Por este motivo é um gás frequentemente utilizado quando se pretende obter filmes NCD e UNCD [25].

O Ar, apesar de não reagir com as espécies responsáveis pelo crescimento dos filmes, modifica o ambiente de crescimento. Com o Ar é possível realizar um controle do tamanho do grão variando-se o percentual deste na mistura dos gases. No trabalho de Yang et al. [26] foram obtidos filmes em várias concentrações. Eles mostram que com 70% Ar em volume, houve uma drástica mudança no tamanho de grão e morfologia, obtendo-se filmes NCD,

já que abaixo deste percentual os filmes obtidos foram microcristalinos. Bem como trabalhos que mostraram que com 90% Ar foi possível obter filmes de tamanho de grão menor que 10nm sendo classificados como UNCD [24]. Na Fig. 2.12 temos as diferenças entre filmes de diamante microcristalinos, filmes NCD e UNCD.

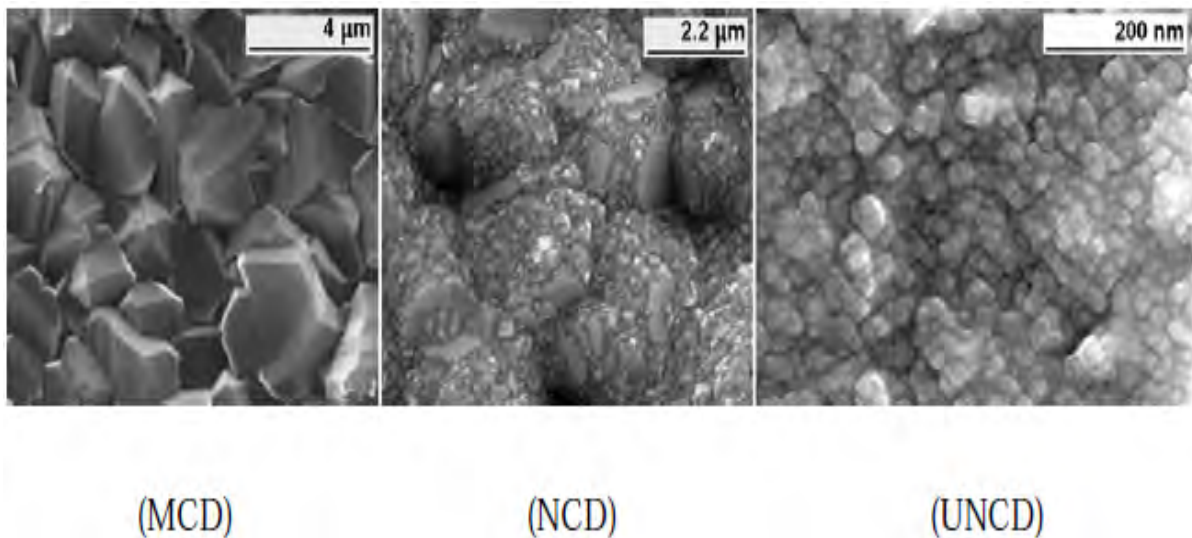


Fig. 2.12- Imagens de MEV das diferentes morfologias de filmes de diamante obtidos em reator HFCVD utilizando as seguintes misturas: (MCD) 2% de CH<sub>4</sub> e 98% de H<sub>2</sub>, (NCD) 75% de Ar, 0,5% de CH<sub>4</sub> e 24,5 de H<sub>2</sub> e (UNCD) 90% de Ar, 1% de CH<sub>4</sub> e 9% de H<sub>2</sub>  
Fonte: Barbosa (2009) [24]

## **2.9 Uma aplicação especial para o filme de diamante CVD policristalino**

Os filmes policristalinos de diamante originados de um processo CVD, quando auto sustentados, vem encontrando uma aplicação de extremo interesse para o desenvolvimento científico e tecnológico: seu uso como janela óptica transparente à radiação eletromagnética, muito utilizada em uma fonte de luz síncrotron, equipamento tido como um “super microscópio”, capaz de analisar as estruturas dos materiais em resoluções muito altas.

## 2.10 *Luz síncrotron*

Na década de 1940, o desenvolvimento da física experimental de partículas levou ao desenvolvimento de vários tipos de aceleradores de partículas, que foram usados para acelerar elétrons a uma energia suficientemente alta para se observar interações entre eles <sup>[27]</sup>.

Um síncrotron é uma fonte de luz que os cientistas usam para obter informações sobre propriedades estruturais e químicas dos materiais a nível molecular.

Esta luz é produzida utilizando-se eletro ímãs e ondas de rádio frequência para acelerar elétrons a uma velocidade extremamente alta. À medida que o elétron passa pelos ímãs, o mesmo perde energia na forma de um feixe de luz altamente concentrado. Este feixe, que contém diversos espectros de luz, como IV, UV e raios-X é direcionado a uma estação de trabalho, onde os pesquisadores escolhem o comprimento de onda adequado para o estudo de suas amostras. Esta ferramenta pode ser usada para o estudo de processos físicos, químicos geológicos e biológicos, ajudando no desenvolvimento de novos medicamentos, novos materiais para implantes, estudo da superfície de novos materiais, dentre outras <sup>[28]</sup>.

O Brasil possui sua própria fonte de luz síncrotron, situada em Campinas, no LNLS. A mesma foi projetada em 1983, tornando-se operacional 14 anos depois, em 1997 <sup>[28]</sup>.

## 2.11 *Janelas ópticas de Be e diamante CVD*

Nas instituições que possuem fontes de luz síncrotron, janelas ópticas de Be são utilizadas como padrão. Isto se deve ao seu baixo número atômico ( $Z=4$ ), resultando em boa transmissão óptica, assim como propriedades térmicas satisfatórias. As janelas de Be, possuem, em geral, duas funções:

uma primeira janela, normalmente espessa, absorve os fótons de baixa energia, enquanto a segunda, mais fina, separa a região de ultra alto vácuo onde se encontra a radiação síncrotron do ambiente externo <sup>[29]</sup>.

Apesar dessas vantagens, nas aplicações que requerem uma alta qualidade do feixe de luz síncrotron, o Be apresenta inconvenientes. Por esta razão, uma maior atenção vem sendo dada ao desenvolvimento de janelas ópticas de diamante CVD. De fato, a qualidade óptica deste material permite que problemas encontrados com o uso de Be sejam evitados <sup>[29]</sup>. Mais ainda, o diamante CVD possui ótimas propriedades térmicas e mecânicas, o que pode permitir ambas funções das janelas de Be serem combinadas numa única janela de diamante (Fig. 2.12). Normalmente janelas ópticas para esta função são unidas a uma flange do tipo KF (própria para operações que ocorrem em ambiente de alto vácuo), comumente fabricada utilizando uma liga metálica Fe-Ni-Co (conhecida como Kovar). Tal união é feita utilizando uma técnica conhecida como brasagem, que garante a estanqueidade necessária, garantindo assim o “isolamento” do ambiente de trabalho do feixe em relação ao ambiente externo <sup>[29]</sup>.



Fig. 2.13- Janela óptica para linhas de luz síncrotron  
Fonte: Fraunhofer Institute (2006) <sup>[30]</sup>

## 2.12 O Processo de brasagem

A brasagem é provavelmente a técnica mais antiga conhecida para a junção de materiais distintos, e historicamente seu desenvolvimento acompanhou a própria evolução dos materiais. Há evidências datadas de 1475 A.C. que indicam o uso de mistura de metais e agentes de redução orgânicos usados como ligas de adição para brasar materiais que continham como metais base o Au ou Ag <sup>[11,31]</sup>.

A brasagem é tida como um processo especial de soldagem, onde é possível obter uma união química e mecânica entre materiais com propriedades distintas para se obter uma junta com propriedades de ambos. Tal junção ocorre quando o metal de adição, em estado líquido, se distribui pela superfície dos materiais base, que estão muito próximas uma da outra, reagindo com os materiais base, formando compostos estáveis no resfriamento <sup>[32]</sup>.

O processo é definido pela American Welding Society (AWS) como “um conjunto de processos que produz a coalescência dos materiais aquecendo-os a uma temperatura adequada e usando uma liga de adição que possui a temperatura de fusão acima de 450°C e abaixo da temperatura de fusão dos materiais base. A liga de adição é distribuída entre os materiais base por atração capilar” <sup>[11, 22, 31]</sup>. A Fig. 2.13 ilustra esquematicamente um processo de brasagem.

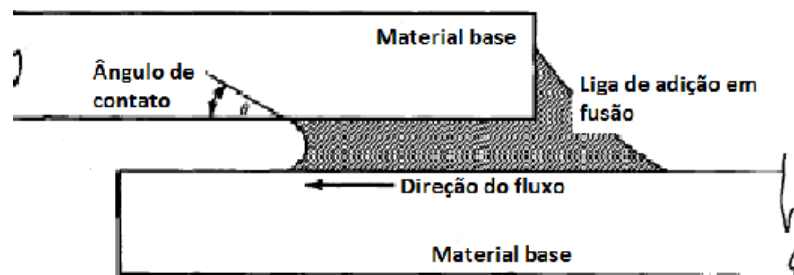


Fig. 2.14- Simplificação de um processo de brasagem  
Fonte: adaptado de Brazing Handbook (1991) <sup>[11,31]</sup>

No processo de brasagem, a temperatura do conjunto a ser brasado é elevada ao ponto onde a liga de adição se torna líquida e preenche a região entre os materiais base.

O processo de brasagem apresenta características peculiares, com certas vantagens sobre os processos convencionais de soldagem: estas incluem junções mecanicamente resistentes, preenchimento total do espaço entre os materiais base pela liga de adição e é o processo recomendado para união de partes inacessíveis por outros processos, bem como para peças que apresentam uma geometria sofisticada [32].

Os fenômenos de molhabilidade e fluxo de um líquido sobre a superfície de um sólido são conceitos básicos para a maioria dos modelos desenvolvidos para descrever a formação de uma junta brasada. O “molhamento” dos materiais base pela liga de adição é necessário para prover contato entre ambos e desenvolver a ligação necessária [11, 22, 31].

As forças motrizes para a ocorrência destes fenômenos são caracterizadas pelos conceitos de energia livre de superfície e energia livre para formação de fases que podem resultar das reações químicas que ocorrem durante a brasagem. Após o estabelecimento das condições de molhabilidade, forças capilares produzem o fluxo da liga de adição, e age para preencher o espaço vazio entre os materiais base [11, 31].

### **2.13 Molhabilidade**

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido aderir ou se espalhar preferencialmente sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível [11, 31, 33].

Fatores importantes para determinar-se a extensão da molhabilidade podem ser ilustrados pelo problema de uma gota líquida em contato com uma superfície sólida plana. No caso ideal, onde não há reações químicas entre



as fases sólida, líquida e gasosa, e onde forças gravitacionais podem ser ignoradas, a gota irá assumir uma configuração de equilíbrio imposta pelas considerações da energia livre de superfície. O formato da gota é unicamente caracterizado por  $\Theta$  (Fig. 2.15), que é o ângulo de contato com o sólido [11,31]. A relação entre o ângulo de contato e as energias livre de superfície nas interfaces líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) e sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) é expressa por:

$$\cos \Theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

O contorno entre as condições de molhabilidade e não-molhabilidade é geralmente tomado como  $\Theta = 90^\circ$ . Para  $\Theta < 90^\circ$  (Fig. 2.15b), ocorre molhabilidade, enquanto  $\Theta > 90^\circ$  (Fig. 2.15a) representa a condição oposta [11, 31].

Quando  $\Theta = 0$  (Fig. 2.15c), temos a condição ideal, onde a molhabilidade da liga de adição sobre a superfície do metal base é total.

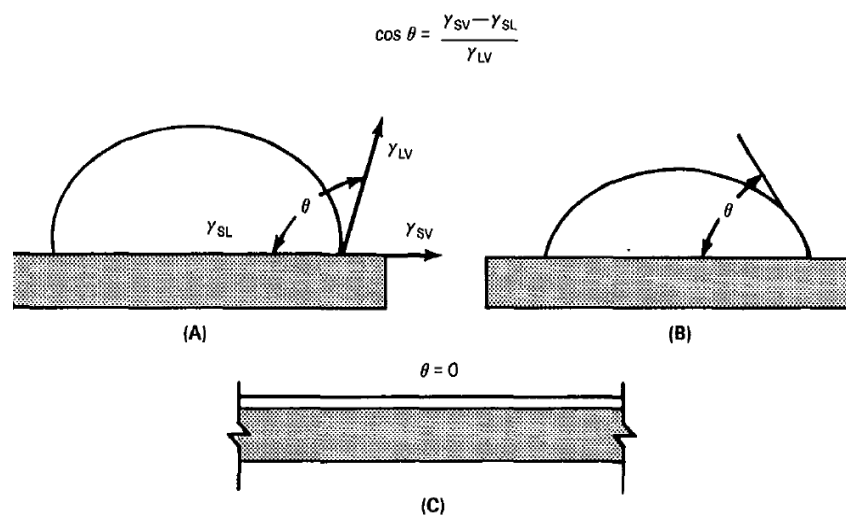


Fig. 2.15- Ângulo de contato entre a liga de adição e o material base  
 Fonte: Brazing Handbook (1991) [11,31]

Também, é importante entender que as energias livres de superfície do sólido e do líquido podem ser extremamente afetadas pela absorção de impurezas [11,31]. Todas as superfícies reais de líquidos e sólidos são afetadas em alguma extensão pela absorção de impurezas e possível oxidação.

## **2.14 Capilaridade**

A capilaridade é uma propriedade intrínseca dos fluidos, que faz os mesmos escoarem por tubos ou vãos extremamente finos. Se o tubo que estiver em contato com esse fluido for fino o suficiente, a combinação de tensão superficial, causada pela coesão entre as moléculas do líquido, com a adesão do líquido à superfície deste material, irá fazer com que haja fluxo do fluido pelo mesmo [33].

A força de adesão é a atração entre as moléculas do líquido e do sólido, enquanto a força de coesão é a atração entre moléculas semelhantes, ou seja, entre as moléculas do líquido, atuando para manter o mesmo em sua forma original. Se a força de adesão for superior à de coesão, o líquido então irá “molhar” o sólido [33].

As experiências mostram que o fluxo da liga de adição é uma função da força motriz de capilaridade, da viscosidade e densidade da liga de adição em estado líquido, assim como da geometria da junta. A temperatura possui uma forte influência sobre a viscosidade. Então o fluxo pode ser otimizado pelo aumento da temperatura de brasagem, até o ponto onde há o início da erosão de um dos materiais base [11, 31].

## **2.15 Tensão residual**

Quando dois materiais base diferentes podem ser unidos por brasagem, pode haver tensões residuais no final da operação, pois há diferença nos

coeficientes de expansão térmica entre ambos. A tensão residual é produzida durante o resfriamento desde a temperatura de brasagem até a temperatura ambiente, pois os componentes se retraem a taxas diferentes. Quando os coeficientes de expansão térmica dos materiais a serem unidos são muito diferentes, esta tensão residual pode ser suficiente para causar uma deformação ou trincas nos materiais do conjunto brasado. Esta tensão pode ser controlada até certo ponto por um resfriamento programado, promovendo assim o relaxamento dos materiais envolvidos <sup>[11, 31]</sup>.

## **2.16 Liga de adição**

A liga de adição, como definida pela AWS, é um “metal ou liga a ser adicionado para se promover a brasagem”. Para o uso eficaz das mesmas, deve-se levar em consideração os seguintes fatores:

- Compatibilidade com os materiais base, afim de que ocorra uma molhabilidade adequada dos mesmos sem a ocorrência de erosão sobre as superfícies <sup>[32]</sup>.
- Verificar se a mesma possui uma fluidez adequada na temperatura de brasagem, garantindo assim a ação da capilaridade e promovendo a distribuição da liga sobre as superfícies dos materiais base <sup>[32]</sup>.
- Habilidade para formar juntas brasadas possuidoras de propriedades mecânicas concordantes à aplicação desejada <sup>[11, 31]</sup>
- Composição suficientemente homogênea e estável, minimizando a separação dos constituintes liquefeitos nas condições de brasagem e vaporização prematura de elementos de baixo ponto de fusão <sup>[11, 31]</sup>.

## **2.17 Preparação das superfícies**

A garantia de uma brasagem uniforme e resistente depende não apenas da

liga de adição, do design da junta e os materiais base da mesma. Outro fator de extrema importância a ser observado é a limpeza de todas as superfícies envolvidas no processo, que devem estar livres da presença de óxidos, graxas, ou de qualquer outra impureza. Qualquer tipo de impureza reflete negativamente no processo de capilaridade, prejudicando a molhabilidade dos materiais base pela liga de adição. Pode ser feita limpeza mecânica, como lixamento, ou química, utilizando solventes <sup>[32]</sup>.

## **2.18 Fluxos e atmosferas controladas**

### **2.18.1 Fluxos**

O fluxo é ocasionalmente necessário para combinar com, remover, ou dissolver compostos residuais ou produtos da operação de brasagem que, de uma forma ou outra, poderiam prejudicar o “trabalho” da liga de adição. Óxidos são as principais fontes de contaminação da superfície. A dissolução e remoção destes durante a brasagem são as funções mais comuns desempenhadas pelos fluxos. A molhabilidade e viscosidade são propriedades que devem ser verificadas na escolha de um fluxo a ser utilizado na temperatura de brasagem. Podem ser utilizados como fluxos os boratos, fluoretos, cloretos, ácidos e até mesmo água <sup>[11, 31]</sup>.

### **2.18.2 Atmosferas controladas**

Atmosferas controladas são usadas durante a brasagem para prevenir a formação de óxidos ou outros compostos indesejáveis. Se óxidos já estiverem presentes na superfície do material base, a atmosfera escolhida também pode ser hábil na remoção dos mesmos, permitindo que a liga de adição “molhe” e tenha uma boa fluidez sobre a superfície <sup>[11, 31]</sup>.

Brasagem com atmosfera controlada é largamente utilizada para produção

de juntas de alta qualidade. É um método muito utilizado para brasagem em fornos <sup>[11, 31]</sup>.

Estas atmosferas podem ser H<sub>2</sub>, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio, vapor de água, oxigênio, CH<sub>4</sub>, vapores inorgânicos, gases inertes e vácuo <sup>[11, 31]</sup>.

## **2.19 Métodos de brasagem**

### **2.19.1 Brasagem por tocha**

O calor necessário para a fusão e fluxo da liga de adição é fornecido por uma chama de gás combustível, como na Fig. 2.16. Isto inclui qualquer operação onde um gás combustível é queimado com oxigênio ou ar para formar uma chama que é usada diretamente para o aquecimento da junta a ser brasada. O uso de fluxo é indispensável <sup>[11, 31]</sup>.

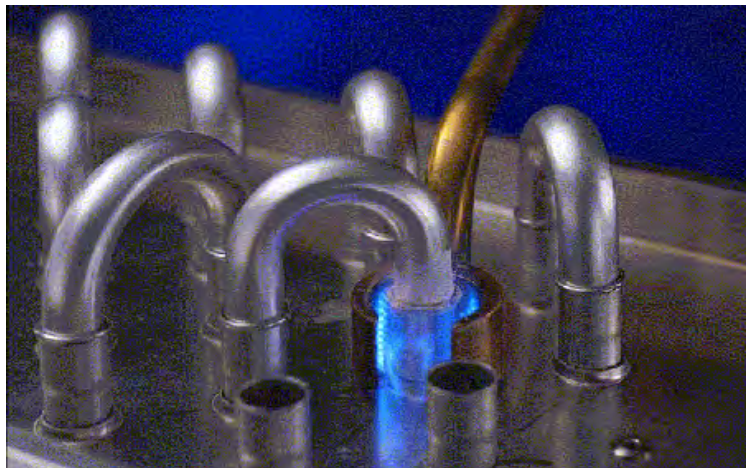


Fig. 2.16- Exemplo de brasagem de dois tubos utilizando a brasagem por tocha  
Fonte: Norsk Hydro ASA (2012) <sup>[34]</sup>

### **2.19.2 Brasagem em fornos**

É um processo no qual o conjunto a ser brasado, previamente preparado, é

alocado no interior de um forno, como ilustrado pela Fig. 2.17. O mesmo é purgado com uma atmosfera gasosa ou evacuado. É então aquecido a uma temperatura acima da temperatura de fusão da liga de adição, mas não o suficiente para fundir os materiais base. A junta é então resfriada por métodos apropriados para minimizar as tensões residuais. Uma vantagem oferecida por este método é justamente a possibilidade de controlar todos os estágios de aquecimento e resfriamento com instrumentação computadorizada [11, 31].

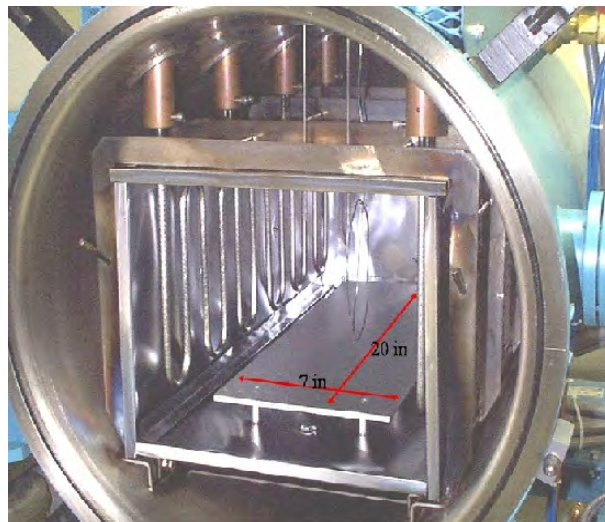


Fig. 2.17- Exemplo de um forno para brasagem  
Fonte: Shapiro (2003) [35]

### 2.19.3 Brasagem por imersão

O processo de brasagem por imersão é dividido em duas técnicas, que são a imersão dos materiais base na liga de adição fundida, ou mergulhando a junta em sal fundente. Em ambos os casos a temperatura do “banho fundente” está abaixo da temperatura de fusão dos materiais base [11, 31].

#### 2.19.4 **Brasagem por resistência**

É um processo no qual o calor é obtido pela resistência da passagem de corrente elétrica por um circuito que inclui a junta (Fig. 2.18). O aquecimento do processo é desenvolvido sobre a junta ou em eletrodos em contato com a mesma. É um método mais indicado para juntas onde o aquecimento deve ser rápido, altamente localizado e controlado <sup>[11, 31]</sup>.

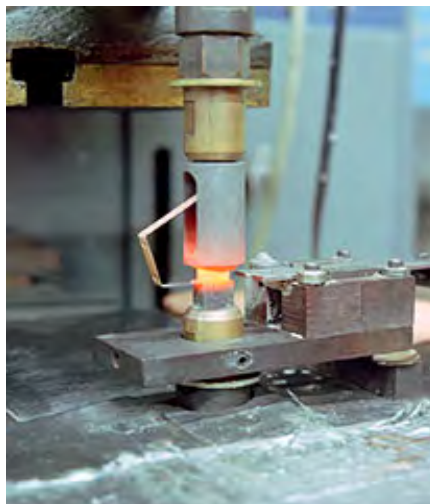


Figura 2.18- Brasagem por resistência de uma junta  
Fonte: Contact Technologies (2001) <sup>[36]</sup>

#### 2.19.5 **Brasagem por blocos**

É um processo no qual se utiliza o calor de blocos pré-aquecidos, que são colocados sobre a junta. Os blocos também agem como um suporte para manter as peças do conjunto alinhadas. Requer o aquecimento apropriado dos blocos para obter uniformidade na distribuição de calor, alcançando-se assim um fluxo homogêneo da liga de adição. Hoje em dia este método não encontra mais aplicações comerciais, sendo considerado obsoleto <sup>[11, 31]</sup>.

### 2.19.6 Brasagem por feixe de elétrons

Esta é uma técnica altamente especializada de brasagem, sendo útil para um número limitado de aplicações e deve sempre ser executada em alto-vácuo. O feixe de elétrons não é altamente concentrado somente em uma pequena área, evitando assim que haja fusão dos materiais base <sup>[11, 31]</sup>. A Fig. 2.19 ilustra um equipamento para realizar este tipo de brasagem.

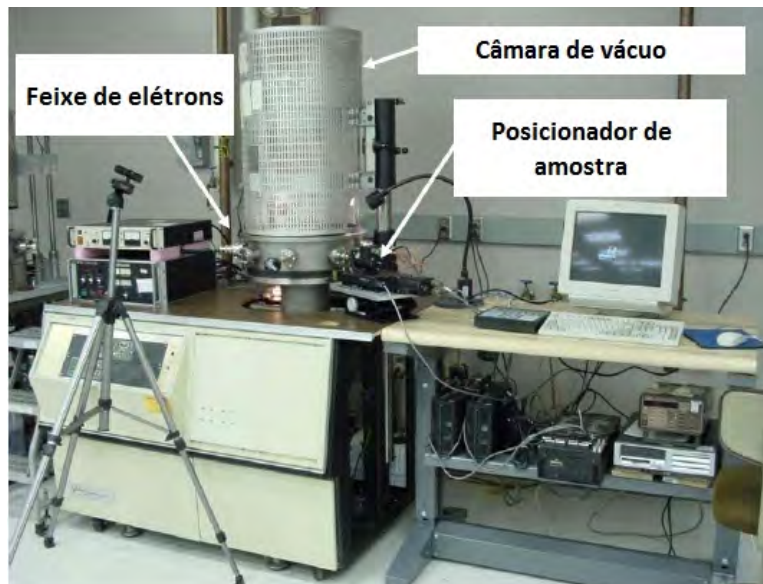


Fig. 2.19- Brasagem por feixe de elétrons  
Fonte: adaptado de Nasa (2006) <sup>[37]</sup>

### 2.20 A Brasagem de diamante

O diamante, como dito anteriormente, encontra inúmeras aplicações na indústria, especialmente na área de ferramentas de corte, ferramentas de perfuração de poços de petróleo e gás, dispositivos eletrônicos, janelas ópticas, dentre outras <sup>[11]</sup>.

Para todos os casos citados, faz-se necessário a fixação de diamante ao material matriz, o que pode ser feito por brasagem.



A brasagem é o método mais confiável para unir diamante a metais ou cerâmicas. Por essa razão, muitas empresas e institutos de pesquisa estão concentrando seus esforços na brasagem deste material <sup>[11]</sup>.

Cinco formas de diamante estão disponíveis para brasagem:

- Diamante natural monocristalino
- Diamante sintético monocristalino
- Diamante policristalino sinterizado a altas pressões e temperaturas
- Filmes espessos de diamante CVD
- Filmes finos de diamante CVD

Como exemplo de processos de brasagem, podemos citar dois casos: filmes espessos de diamante CVD são fabricados na forma de “bolacha” com 1mm de espessura e 150mm de diâmetro. Estes são cortados a laser e brasados em um substrato de nitreto de silício. Já filmes finos de diamante CVD são nucleados e depositados para ferramentas de corte em nitreto de Si, carbetos de Si e WC-Co, sendo brasado ao substrato logo após <sup>[11]</sup>.

### **2.20.1 Interação do diamante com metais e ligas metálicas**

O diamante pode ser unido a um substrato por eletrodeposição (Fig. 2.20a) ou pela brasagem através de uma liga de adição metálica (Fig. 2.20b). A eletrodeposição mantém o diamante fixo apenas por “ancoragem mecânica”, enquanto o uso da brasagem utilizando uma liga metálica garante a formação de carbetos na interface com o diamante, sendo este o principal fator para o sucesso da técnica <sup>[11, 38, 39, 40, 41]</sup>.

O tratamento tradicional que se dá para a interação entre diamante com metais em fusão inclui algumas considerações de processos físico-químicos, que são explicados separadamente para melhor entendimento do processo,

mas que na realidade ocorrem concomitantemente:

- 1- Contato e molhamento do diamante pelos metais em fusão,
- 2- Dissolução do carbono nos metais, e
- 3- Formação de filmes ou camadas de carbeto na superfície do diamante [11, 38].

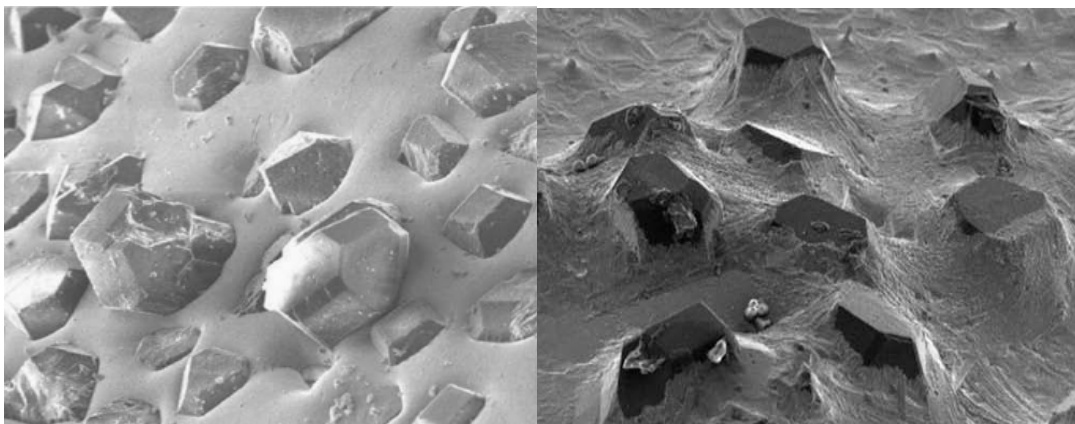


Fig. 2.20- Grãos de diamante brasados por eletrodeposição e com uma liga de adição reativa

Fonte: Sung et. al. (2008) [38]

O trabalho mais amplo sobre molhabilidade e reação entre o diamante e metais foi feito por Y.V. Naidich et. al. [40]. Estes pesquisadores descobriram que a molhabilidade pelo Cu, Ag, Au e Sn pode ser drasticamente melhorada se estiverem em ligas envolvendo Ti, Cr, Ta, e/ou Si. A maioria das ligas de adição utilizadas para brasar diamante com metais ou cerâmicas são baseadas nesse princípio, sendo conhecidas como ligas de adição reativas [11, 40]

O molhamento completo do diamante pela liga de adição ocorre, geralmente, entre 10 e 30min após a fusão da mesma, supostamente depois que a reação química entre o diamante e a liga de adição está completa. Quanto mais baixo é o valor da energia livre de Gibbs, melhor o metal reage com o

carbono, e portanto, uma taxa mais elevada de crescimento da camada de carvão por ser esperada. Por exemplo, se uma liga de adição contendo Ni, Cr e boro é usada para brasar diamante, a formação de carvão de cromo e carvão de boro é mais provável de ocorrer que a formação de carvão de níquel <sup>[11]</sup>.

É importante ressaltar que o diamante reage com oxigênio durante o aquecimento ao ar acima de 500°C e começa a queimar caso o aquecimento continue. Tanto a oxidação como o processo de grafitização estão envolvidos nesse processo de queima ao ar ou em uma outra atmosfera que contenha oxigênio <sup>[11]</sup>.

Já em condições de vácuo, o diamante pode ser aquecido a 1400°C sem sofrer degradação. Portanto, a temperatura de 1400°C é o limite para operações de brasagem de diamante <sup>[11]</sup>.

### **2.20.2 Ligas de adição para serem usadas com diamante**

As ligas de adição utilizadas para este fim podem ser divididas em dois grupos:

O primeiro inclui metais ou ligas que não interagem quimicamente com o carbono. Quando se utiliza estas ligas, o diamante é “fixo” apenas por contato mecânico. Para garantir que ocorra a formação de ligações químicas com o diamante, é necessário o recobrimento da matriz ao qual o mesmo será fixado por um filme metálico – uma intercamada que, formando uma forte ligação com o carbono, possui propriedades metálicas, é eficientemente molhada e unida ao conjunto pela liga de adição <sup>[40]</sup>.

O segundo grupo inclui as ligas que possuem em sua composição um “material matriz”, representado por um metal com ponto de fusão entre 300 e 1000°C (Ag, Cu, Sn, Au, entre outros), quimicamente inerte em relação à superfície do diamante e um elemento com alta afinidade química com o

carbono. Tal elemento, conhecido com “elemento reativo”, adere fortemente ao diamante, pois reage com o carbono, estabelecendo ligações covalentes metal-carbono, formando na interface entre eles uma camada de carbetos <sup>[40]</sup>. Promove também boa molhabilidade da liga sobre a superfície do filme de diamante policristalino <sup>[22, 40]</sup>. Tais elementos são geralmente das colunas 4 e 5 da tabela periódica (Ti, Zr, V, Nb e Ta), além do Cr e Si. Pode ser usado também o Fe, Ni e Co, porém estes favorecem a grafitização ou crescimento de camadas muito espessas de carbetos, que resultam em fraca adesão <sup>[22]</sup>. A concentração do elemento reativo usualmente não é alta, variando de 1 a 10% <sup>[40]</sup>. A quantidade do elemento reativo deve ser restringida, pois um aumento na concentração do mesmo geralmente acarreta no aumento do grau de fragilização da liga, além de acarretar o aumento de stress nas juntas brasadas. Das ligas reativas utilizadas para a brasagem de diamante para as mais variadas aplicações, as que utilizam o Ti como elemento reativo vêm recebendo destaque. Podemos citar como exemplo: 68.8Ag-26.7Cu-4.5Ti (Ticusil) <sup>[39]</sup>, 63Ag-34.25Cu-1Sn-1.75Ti (Cusin-1-ABA) e 92.75Ag-5Cu-1Al-1.25Ti (Silver-ABA) <sup>[41]</sup>.

Também é importante ressaltar que a brasagem de diamante envolvendo ligas de adição deste segundo tipo devem ser feitas em alto-vácuo, pois há a possibilidade de oxidação da maioria dos metais que são reativos com carbono <sup>[11, 38, 40]</sup>.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Considerações gerais**

Esta dissertação teve como meta dois objetivos principais:

1- A análise da interface de brasagem entre o diamante CVD e Kovar, utilizando dois tipos de ligas de adição, Ticusil e Cusin-1-ABA, que contém o Ti como elemento reativo. O intuito foi verificar se houve ou não a formação de uma camada de carbetto de titânio (TiC) entre a liga de adição e o filme de diamante.

2- A título de comparação de resistência à fratura, foram brasados corpos de prova (constituídos por Kovar, liga de adição e filme de diamante CVD auto sustentado) utilizando-se as mesmas ligas de adição do objetivo 1. O teste escolhido foi um ensaio destrutivo, conhecido como teste de flexão de quatro pontos.

As ligas de adição foram fornecidas no formato de folhas, com espessura de 127 $\mu$ m e fabricadas pela Wesgo Metals.

#### **3.2 Reator HFCVD utilizado**

Para a obtenção de todos os filmes necessários, sejam sobre substrato de Si ou auto-sustentados, foi utilizado um reator HFCVD do grupo DIMARE. Este equipamento consiste em uma câmara de aço inoxidável, continuamente refrigerada com H<sub>2</sub>O através de uma serpentina de cobre, tal como mostra a Fig. 3.1. Sob a mesma, ilustrado pela Fig. 3.2, encontra-se a entrada dos gases necessários para o processo (neste caso, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), feita através de um tubo de Cu de pequeno diâmetro. Estes gases são provenientes de tubulações separadas, e misturados após a passagem por controladores de fluxo de massa, sendo introduzidos no reator logo após.



Fig. 3.1- Reator HFCVD utilizado para obtenção do filmes de diamante

Abaixo da entrada dos gases, encontram-se o porta amostra e os porta filamentos, fabricados em Mo. Nestes se alocam os filamentos de W com diâmetro de  $85\mu\text{m}$  e espaçados de 3mm entre si. Estes filamentos são aquecidos a uma temperatura de aproximadamente  $2200^{\circ}\text{C}$  pela passagem de corrente elétrica, e o calor irradiado pelos mesmos será responsável pela dissociação dos gases, dando origem aos radicais responsáveis pelo crescimento do filme de diamante CVD.

Estes filamentos reagem com o  $\text{CH}_4$ , absorvendo o carbono e formando carbeto de tungstênio (WC). Este fato aumenta a resistividade do material, fazendo com que os filamentos atinjam uma temperatura mais elevada. Porém, tal fato apresenta uma desvantagem: O WC é um material frágil, e com isso há uma diminuição da vida útil dos filamentos, sendo necessário a troca dos mesmos a cada crescimento.

Acoplado ao reator há uma bomba mecânica de vácuo Edwards E2M8, responsável pela manutenção da pressão de trabalho durante o processo.

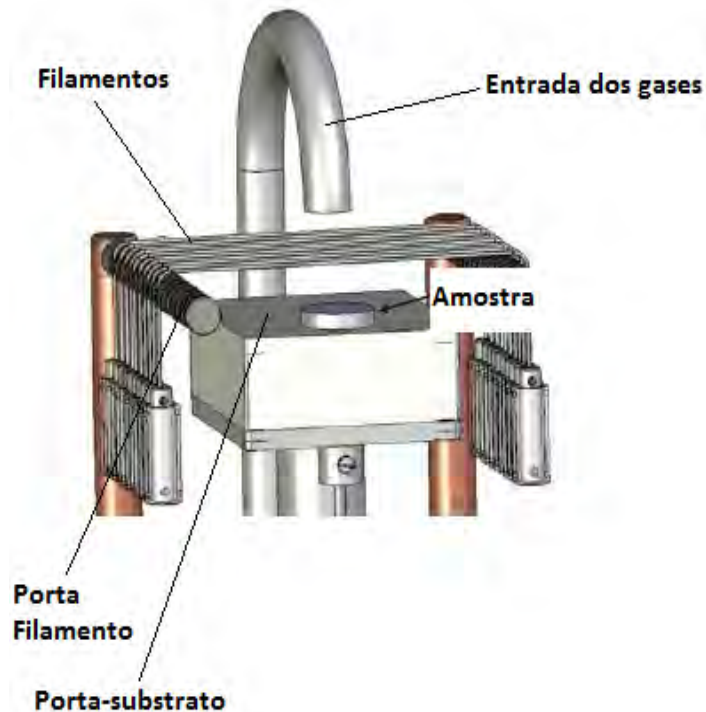


Fig. 3.2- Interior do reator e seus componentes principais

O procedimento adotado para se colocar o reator em funcionamento ocorre da seguinte maneira: mantendo a válvula de vácuo e de entrada dos gases abertas, aciona-se a bomba mecânica, causando a queda de pressão no interior da câmara. Após se atingir a pressão desejada (menor ou igual a 1 Torr), libera-se a entrada dos gases na porcentagem selecionada e através da válvula de vácuo, controla-se a pressão até a mesma atingir seu valor de trabalho.

Após regular-se a pressão de trabalho, é acionada a fonte DC Suplítec FA 5040 (fonte CC, 0-50V e 0-40A), responsável pelo fornecimento de corrente elétrica para os filamentos.

### **3.3 Forno de brasagem**

O forno de alto-vácuo utilizado para as brasagens, mostrado na Fig. 3.3, foi

desenvolvido e montado no próprio MAT/LNLS. Consiste em uma câmara de vácuo e aquecimento através de resistências internas confeccionadas em nióbio. Para medir a temperatura do forno e da peça, utiliza-se dois termopares; um está posicionado na parte de trás do forno em contato com a parede interna do mesmo e o outro está em contato com a peça a ser brasada. O sistema de vácuo consiste em uma bomba mecânica XDS 35 Dry e uma bomba turbo molecular STP-603, ambas da fabricante Edwards Vacuum. Este equipamento está acoplado a uma controladora, que permite programar o ciclo de aquecimento e resfriamento de todo o processo, bem como deixá-lo em estado de prontidão quando necessário, evitando assim que a pressão do processo atinja um valor crítico, acarretando uma possível oxidação da liga de adição.

- Pressão utilizada:  $\sim 10^{-5}$  torr
- Taxa de aquecimento:  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Temperatura máxima:  $865^{\circ}\text{C}$  (Ticusil),  $835^{\circ}\text{C}$  (Cusin-1-ABA)
- Taxa de resfriamento:  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$

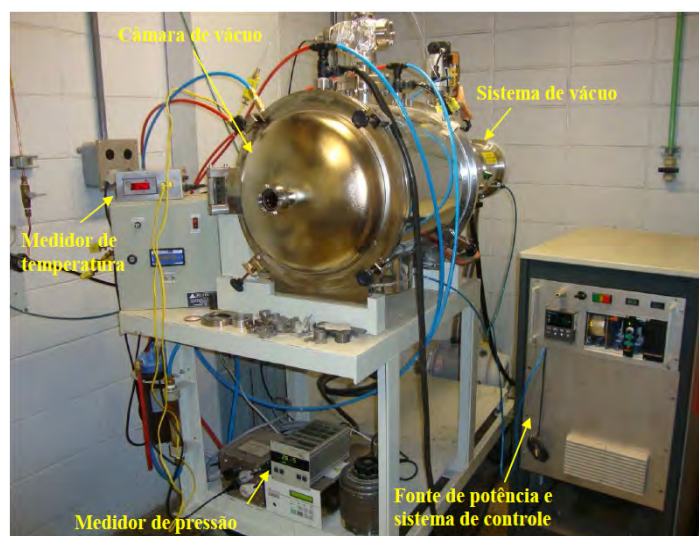


Fig. 3.3- Forno do MAT/LNLS utilizado para todos os processos de brasagem



### **3.4 Amostras para análise da interface de brasagem**

#### **3.4.1 Diamante CVD sobre Si**

Como substrato para o crescimento dos filmes para essa finalidade foi utilizado Si polido 100 do tipo P, com dimensões de 10 x 20 mm.

Cada “lâmina” de Si foi imersa em ácido fluorídrico por 30s, sendo submetidas a um processo de funcionalização com um polímero denominado PDDA (do inglês, Polydiallyldimethyl Ammonium Chloride). Em seguida foram inseridas em uma solução contendo pó de diamante com granulometria de 4nm por 45min. Este tratamento foi necessário para facilitar a nucleação do filme sobre o substrato. As amostras são então alocadas no interior do reator HFCVD, e a deposição de todos os filmes necessários se deu nas seguintes condições:

- Mistura gasosa 2% CH<sub>4</sub> e 98% H<sub>2</sub>;
- Pressão de trabalho de 50 Torr;
- Temperatura do substrato entre 700 e 730°C;
- 8 filamentos de W;
- 24 horas de deposição.

Para a caracterização destes filmes, foi utilizada a Espectroscopia de Espalhamento Raman, técnica muito conveniente para determinar a presença das diversas fases do elemento carbono, sendo portanto muito utilizada na caracterização da estrutura e qualidade do filme de diamante CVD. Seu princípio de funcionamento ocorre da seguinte maneira: a nível molecular, a radiação pode interagir com a matéria por processos de absorção ou de espalhamento elástico ou inelástico<sup>[19]</sup>. Se apenas a distorção da nuvem de elétrons está envolvida no espalhamento, os fótons serão

espalhados com alterações muito pequenas na frequência. Este é o processo conhecido com espalhamento elástico, e é o processo majoritário. Entretanto, se há movimentação do núcleo durante o processo de espalhamento, energia será transferida tanto do fóton incidente para a molécula como da molécula para o fóton espalhado. Nestes casos, o processo é inelástico e a energia dos fótons espalhados é diferente daquela do fóton incidente<sup>[42]</sup>.

Esta diferença de energia entre os fótons incidentes e espalhados é chamado de deslocamento Raman, e corresponde a diferenças de níveis de energia específicos da amostra em estudo <sup>[19]</sup>. Tal diferença de energia é como uma “impressão digital” de um elemento, sendo então a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman uma maneira de identificá-lo.

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível e infravermelho. Para filmes de diamante CVD, um pico muito bem definido pode ser visto em 1332  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[19, 43, 44]</sup>.

Para este trabalho, o equipamento utilizado foi um microscópio Renishaw 2000, trabalhando com um laser de argônio (comprimento de onda de 514,5 nm), instalado no LAS/INPE, ilustrado pela Fig. 3.4



Fig. 3.4- Equipamento para análise Raman disponível no LAS/INPE  
Fonte: Barbieri (2007) <sup>[19]</sup>

### 3.4.2 Brasagem entre o diamante CVD e o Kovar

Os filmes já caracterizados seguem para a divisão MAT/LNLS, onde serão efetuadas as brasagens. Cada amostra será constituída de três componentes: filme de diamante CVD depositado sobre Si, liga de adição (Cusin-1-ABA ou Ticusil) e Kovar, como ilustra a Fig. 3.5.

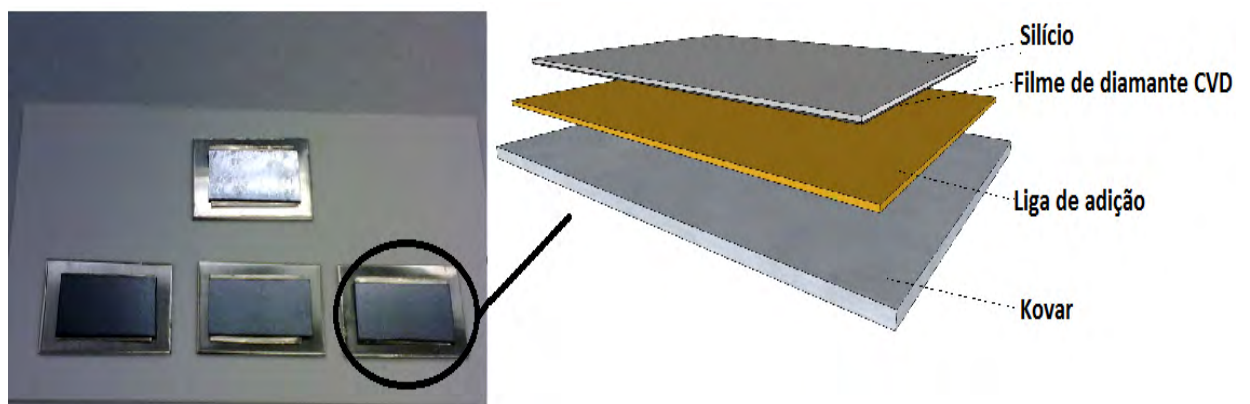


Fig. 3.5- Amostras para análise de interface antes da brasagem

Antes de se montar as amostras, todas as superfícies passaram por um processo de limpeza. A liga de adição e o Kovar foram lixados e lavados com sabão neutro, sendo submetidos a um processo de ultrassom imersos em acetona logo após.

As amostras são então alocadas no interior do forno. Sobre as mesmas colocam-se pequenos pesos de aço inox, garantindo o contato entre os componentes.

Para a análise de interface, as amostras obtidas foram cortadas transversalmente, utilizando uma máquina de corte da South Bay Technology, modelo 650.

Após o corte, as amostras foram embutidas utilizando uma embutidora Struers Tempopress 2, mostrada na Fig. 3.6.

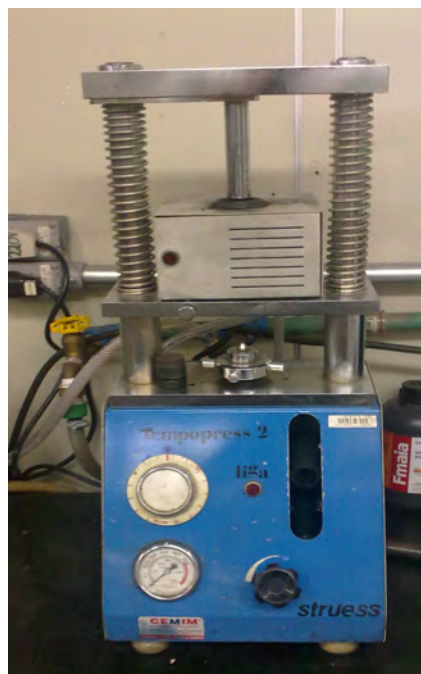


Fig. 3.6- Máquina para embutimento de amostras

O processo de lixamento se deu com lixas de granulometria 400, 600, 1200 e 2000, seguido pelo procedimento de polimento com pasta de diamante de 0.25  $\mu\text{m}$ . Ambos os procedimentos foram realizados utilizando uma politriz Panambra DPU-10.

### **3.4.3 Imagens da interface de brasagem utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Para análise das interfaces de brasagem, foram utilizados dois microscópios eletrônicos de varredura (MEV). Este tipo de microscópio utiliza um feixe de elétrons ao invés de fótons, tecnologia empregado nos microscópios ópticos convencionais <sup>[45]</sup>. Tal feixe irá interagir com a superfície a ser analisada, constituindo um volume de interação (Fig. 3.7), e uma série de radiações serão emitidas: elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE), raios-X característicos, etc. Estas radiações, quando captadas corretamente,

irão fornecer informações valiosas e características do material analisado, tais como a topografia de superfície, composição química do mesmo, cristalografia, etc <sup>[46]</sup>.

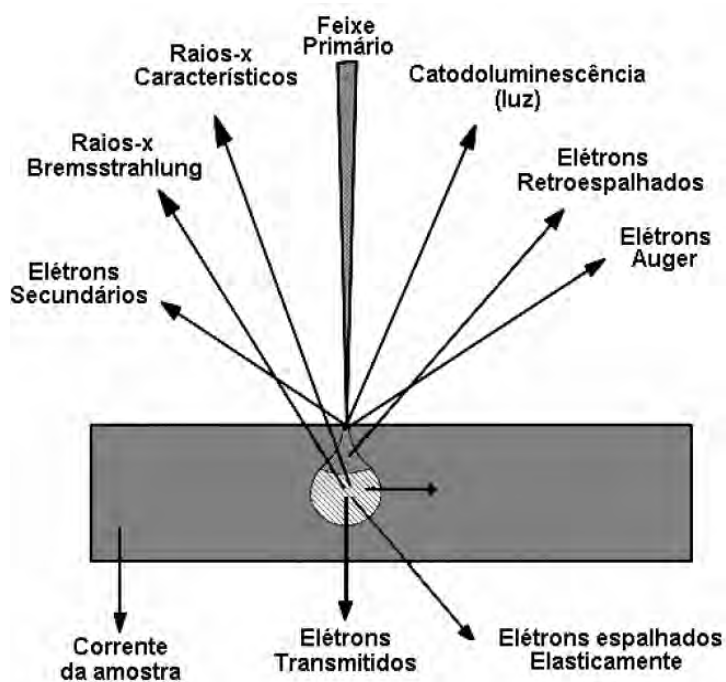


Fig. 3.7- Volume de interação do feixe de elétrons de um MEV  
Fonte: Maliska (2002) <sup>[46]</sup>

Para este trabalho foram utilizados dois MEVs, sendo um pertencente ao LAS/INPE, marca JEOL, modelo JSM-5310 (Fig. 3.8). O outro pertence ao Cesar Lattes/LNLS, marca JEOL, modelo 5900. As técnicas utilizadas para a caracterização foram elétrons secundários (ES), elétrons retroespalhados (ERE) e espectroscopia por energia dispersiva de raio-x (EDS). Os ES forneceram imagens de topografia da superfície das amostras, enquanto os ERE forneceram imagens características da variação de composição nas mesmas <sup>[46]</sup>

### **3.4.4 Imagem por elétrons secundários (ES)**

São elétrons ejetados da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da amostra <sup>[46]</sup>.

No MEV, o sinal de ES é o que fornece melhor resolução, pois a profundidade da qual são originados esses sinais, ou seja, o volume de interação, é extremamente superficial. Isso se explica pelo fato de o sinal ter sua origem em uma área cuja seção transversal se aproxima do diâmetro do feixe <sup>[46]</sup>. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pela topografia da amostra, que permite a visualização da imagem, seu formato e a textura da mesma em 3 dimensões <sup>[47]</sup>.

### **3.4.5 Imagem por elétrons retroespalhados (ERE)**

O sinal de ERE é resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra, sendo provenientes da região do volume de interação com maior diâmetro em relação ao feixe primário.

O mecanismo de contraste mais importante dos ERE é o contraste de composição química da amostra, e resulta da variação na quantidade de ERE emitidos de diferentes áreas da amostra com diferentes números atômicos.

Quanto maior o número atômico, maior o brilho do elemento na imagem gerada. Elementos que apresentam uma grande variação de número atômico irão resultar em um grande contraste na imagem, enquanto que para elementos com números atômicos similares, ocorrerá o efeito inverso <sup>[47]</sup>.

### 3.4.6 Espectroscopia por energia dispersiva de raio-X (EDS)

Apesar da técnica de EDS ser uma análise de espectroscopia, ela é usualmente apresentada juntamente com o MEV pela sua disponibilidade nesses equipamentos. As informações sobre os elementos são obtidas pela captação de raios-X característicos, resultantes da interação do feixe primário de elétrons com a amostra<sup>[48]</sup>.

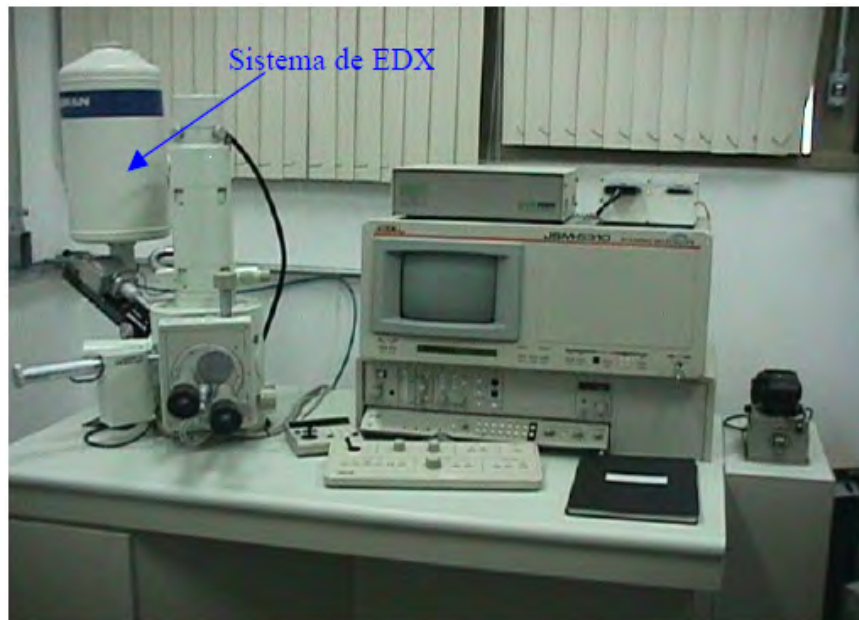


Fig. 3.8- Sistema de EDS acoplado ao MEV do LAS/INPE  
Fonte: Barbieri (2007)<sup>[19]</sup>

Quando um elétron interage inelasticamente com a amostra, removendo um elétron de uma camada interna (K,L,M,N) da mesma, deixa o átomo em um estado excitado de energia, permitindo que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o “vazio”. Este decaimento ocorre com a emissão de energia na forma de um fóton de raios-X. Como as diferenças de energia são bem definidas e específicas dos elementos, estes fótons são denominados raios-X característicos, permitindo assim identificar o elemento

que esta emitindo a radiação <sup>[48]</sup>.

Uma característica importante da análise por EDS é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação. Nesta aplicação, um ou mais elementos são selecionados para serem detectado e ter sua posição identificada <sup>[46]</sup>.

É também possível obter resultados da composição feitos apenas sobre uma linha. Tais técnicas foram utilizadas para a realização deste trabalho e serão descritas de maneira sucinta nas próximas duas seções.

#### **3.4.6.1      *Elemental mapping***

A intensidade características dos raios-X emitidos é medida em relação à uma determinada região da amostra. A variação nesta intensidade em qualquer valor característico de energia indica a concentração para o elemento em questão sobre a superfície analisada. Após a varredura do feixe de elétrons sobre a área selecionada, repetida várias vezes, um ou mais “mapas” de composição são gravados simultaneamente, usando “cores” distintas para cada elemento detectado <sup>[49]</sup>.

#### **3.4.6.2      *Linescan***

O feixe de elétrons do MEV varre através de uma linha pré-selecionada, enquanto os sinais de raios-X são detectados para posições discretas sobre a mesma. A análise da energia do espectro de raios-X em cada posição fornece a concentração de cada elemento sobre a linha. O resultado é dado na forma de um gráfico posição da linha x concentração de cada elemento <sup>[49]</sup>



### **3.5 *Corpos de prova para teste de flexão de quatro pontos***

#### **3.5.1 Filmes de diamante CVD auto sustentado**

O substrato para o crescimento do filme foi Si 100 do tipo P. Para estes corpos de prova, foi requerido o uso de filme de diamante CVD auto sustentado, obtido da seguinte maneira: a “face polida” da lâmina de Si foi submetido a um processo de funcionalização com PDDA e pó de diamante de 4nm, tal como as amostras da seção 3.5. Após este tratamento um filme de diamante é depositado nesta face, nas seguintes condições:

- Mistura gasosa 2% CH<sub>4</sub> e 98% H<sub>2</sub>;
- Pressão de 50 Torr;
- Temperatura do substrato entre 700 e 730°C;
- 10 filamentos de W;
- 24 horas de crescimento.

Na “face rugosa” da lâmina, também é feita a funcionalização com PDDA e pó de diamante de 4nm, para que se deposite um filme também neste lado, nas mesmas condições citadas acima. Porém, para este procedimento foi utilizada uma “máscara”, um anteparo em molibdênio para impedir que o filme seja depositado na região encoberta pela mesma. Este procedimento é demonstrado pela Fig. 3.9.



Fig. 3.9- Máscara sobre o substrato de Si

Com isso, o filme de diamante é depositado apenas em volta da máscara. A explicação para tal procedimento reside no seguinte fato: para se obter um filme auto-sustentado, é necessário a corrosão do Si sob a máscara. A “moldura” de diamante previne que o Si sob ele também seja dissolvido, preservando a integridade estrutural do filme. Na Fig. 3.10, pode-se ver um filme de diamante CVD auto-sustentado.

A corrosão do Si foi efetuada utilizando-se uma solução de água deionizada e hidróxido de potássio, aquecida a aproximadamente 80°C.

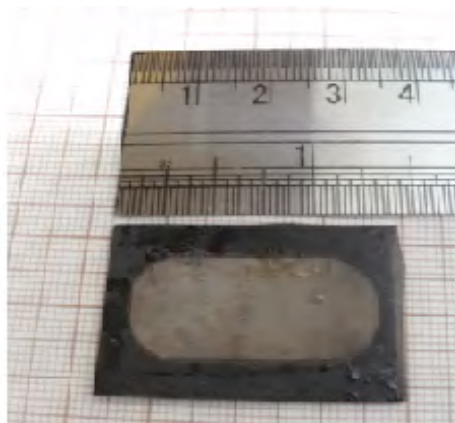


Fig. 3.10- Diamante CVD auto-sustentado

Este filme auto sustentado foi então cortado (Fig. 3.11) e os pedaços aproveitáveis tinham dimensões maiores ou iguais a 3 x 4 mm.

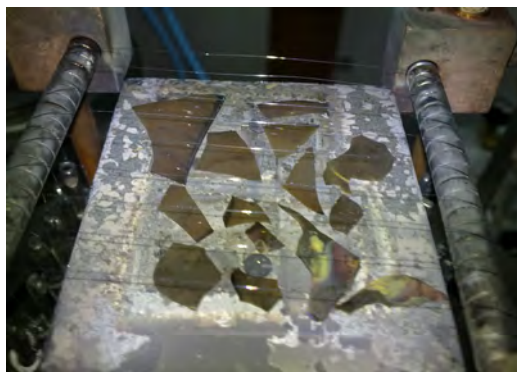


Fig. 3.11- Pedacos de filme de diamante CVD auto sustentado

Cada face desse filme recebe de 24 a 72 horas de crescimento, com o intuito de aumentar a rugosidade em ambos os lados, fator crucial para o processo de brasagem. As condições de deposição são as mesmas citadas anteriormente.

### 3.5.2 Corpos de prova

A Fig. 3.12 traz a ilustração da posição de cada componente dos corpos de prova, assim como seus materiais e medidas. É importante destacar que as medidas utilizadas para a espessura e largura foram retiradas da norma C 1161 da ASTM <sup>[50]</sup>.

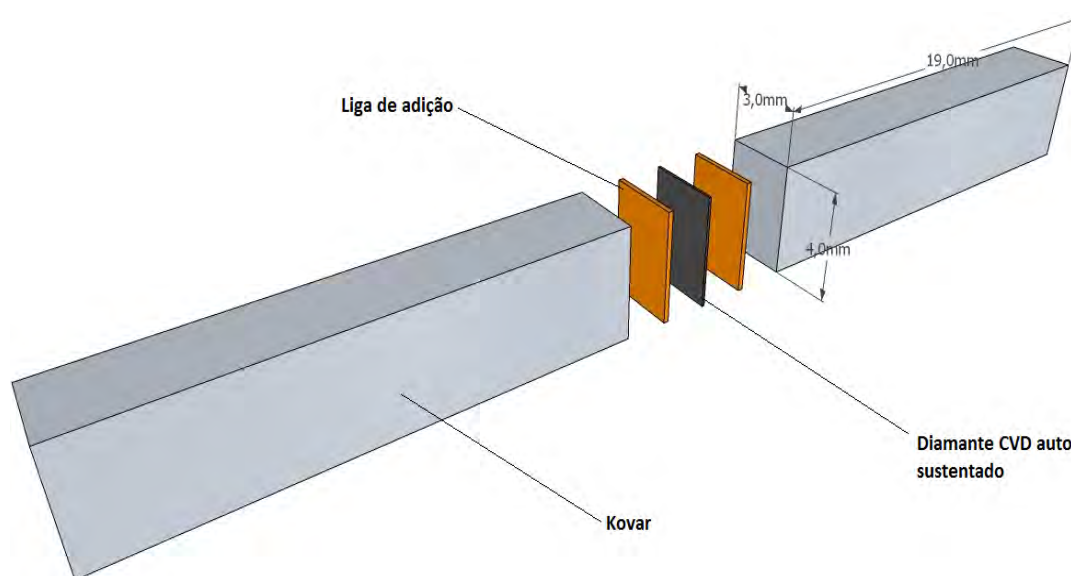


Fig. 3.12- Corpo de prova Kovar e Diamante CVD

Para se obter a brasagem destes corpos de prova, foi necessário a utilização de um aparato fabricado em aço inoxidável, ilustrado pela Fig. 3.13, cuja função era manter todos os componentes envolvidos na posição correta durante o procedimento.

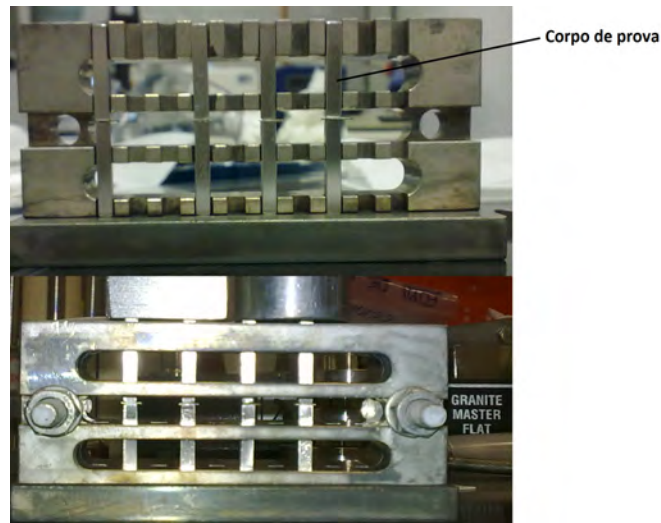


Fig. 3.13- Mecanismo para manter todos os componentes dos corpos de prova na posição estabelecida durante a brasagem.

### 3.5.3 Teste de flexão de quatro pontos

Tais corpos de prova foram então submetidos ao teste de flexão de quatro pontos, realizados com a máquina de tração EMIC DL-3000 (Fig. 3.14). O intuito deste é comparar à aderência de brasagem entre o diamante CVD auto-sustentado e Kovar, utilizando as ligas de adição Ticusil e Cusin-1-ABA.

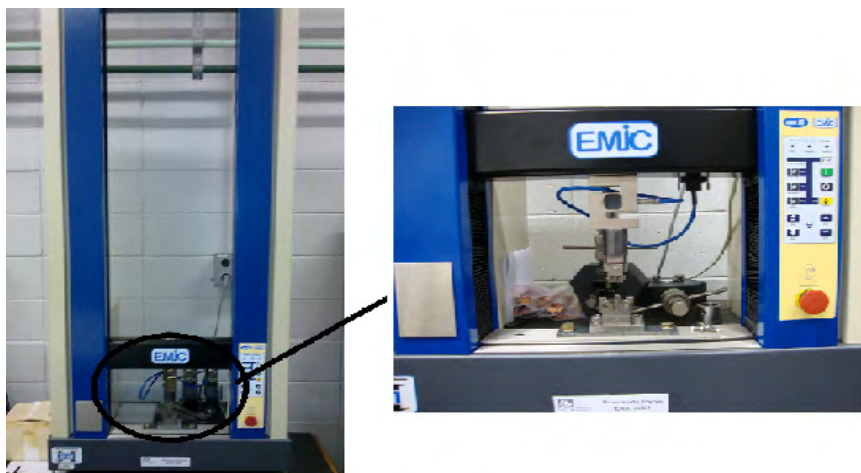


Fig. 3.14- Máquina de tração EMIC-3000 utilizada para os testes de flexão

O teste de flexão é um ensaio destrutivo, sendo este a medida da resistência máxima de um corpo de prova à flexão. Quando se diz que o mesmo é de quatro pontos, significa que o corpo de prova é simetricamente apoiado em dois pontos, e outros dois pontos irão aplicar carga sobre ele.

Um aparelho convencional para teste de flexão de quatro pontos esta ilustrado pela Fig. 3.15. Neste aparato, os roletes superiores são movidos para baixo, em direção ao corpo de prova (que está apoiado sobre outros dois roletes), tipicamente à velocidade constante. A força aplicada pelos roletes superiores no corpo de prova é computada através de um software, o que gera uma tabela com todos os valores necessários, assim como um gráfico força x deformação do corpo de prova em questão.

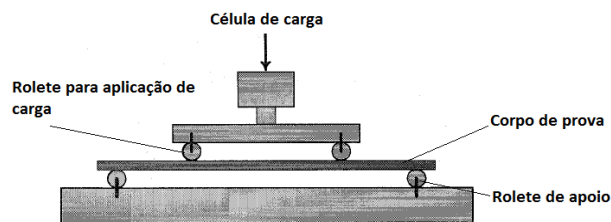


Fig. 3.15- Aparato convencional para teste de flexão de quatro pontos

O dispositivo onde se aloca o corpo de prova para os testes necessários, assim como o mecanismo que irá exercer carga sobre o mesmo estão ilustrados na Fig. 3.16.

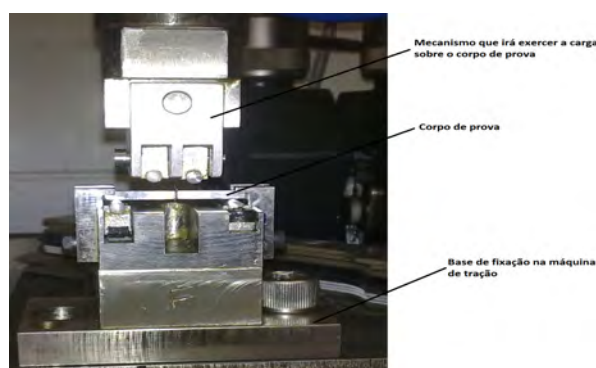


Fig. 3.16- Posicionamento da amostra e mecanismo para realizar a força sobre o

corpo de prova.

O mecanismo que irá exercer a força está acoplado à máquina EMIC DL-3000, e vai se aproximando a uma velocidade constante de 0,5mm/min do corpo de prova, recomendada pela norma ASTM C1161-02c <sup>[50]</sup>.

A máquina de tração estava calibrada para gerar um gráfico de força x deformação. Para se calcular a tensão, utilizou-se a seguinte expressão, também recomendada pela norma ASTM C1161-02c <sup>[50]</sup>:

$$S = \frac{3 PL}{4 bd^2}$$

onde:

S- Tensão máxima à qual o corpo de prova é submetido (MPa)

P- Força de ruptura do corpo de prova (N)

L- Vão entre os dois roletes de suporte (mm)

b- Largura do corpo de prova (mm)

d- Espessura do corpo de prova (mm)

Após o teste e ruptura dos mesmos, utilizou-se um estéreo microscópio ZEISS Discovery.V12, de propriedade do MAT/LNLS, para correlacionar os resultados obtidos de força e tensão máxima com as dimensões do diamante CVD em relação ao Kovar após a brasagem.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 *Análise da interface de brasagem*

Esta seção trata da caracterização da interface de brasagem das amostras constituídas pelo filme de diamante CVD, liga de adição, e Kovar. As ligas de adição utilizadas foram Ticusil e Cusin-1-ABA, onde o Ti é o elemento reativo em ambos os casos. O foco deste estudo foi a relação entre o diamante CVD e a liga de adição, com especial atenção à localização do Ti em relação ao carbono. Espera-se detectar, através do uso de técnicas de caracterização, uma possível migração do Ti durante a operação de brasagem, para a interface com o filme de diamante CVD, formando uma camada de TiC. Esta migração de Ti para a interface foi comprovada em vários trabalhos encontrados na literatura. Klotz et. al. constatou a formação de TiC após a brasagem de grãos de diamante em substratos metálicos, utilizando ligas de adição compostas por Cu-Sn-Ti-Zr e Cu-Sn-Ti. Foram detectadas camadas de TiC de até 1  $\mu\text{m}$ , dependendo da composição da liga de adição e dos parâmetros de brasagem utilizados <sup>[51]</sup>.

Já no trabalho desenvolvido por Hsieh et. al. foram utilizadas cinco ligas de adição, na qual três possuem em sua composição o Ti como elemento ativo. Foram brasados dois “blocos” de diamante MWCVD de dimensões 5 x 5 x 2 mm. Estes corpos de prova foram submetidos à testes de flexão de quatro pontos, e a análise da fratura dos mesmos apontou a existência de grande quantidade de Ti na região próxima ao diamante <sup>[41]</sup>.

No pesquisa de Sun et.al., cujo estudo buscou a influência da temperatura máxima de brasagem de uma liga de adição Ag-Cu-Ti na junção de diamante CVD ao metal duro (WC-Co 8%), os resultados mostram a existência de Ti na interface da liga de adição com o diamante CVD, com possível formação

de TiC. Os resultados também apontam que o Ti desempenha um papel de extrema importância na obtenção de uma boa resistência mecânica para a junta brasada <sup>[39]</sup>.

Para este trabalho, foram utilizadas quatro técnicas de caracterização disponíveis em um MEV: ES, ERE, linescan e mapeamento de elementos (elemental mapping). Para as amostras de Ticusil, a análise por ES, ERE e linescan foram feitas utilizando o MEV disponível no LAS/INPE, enquanto o elemental mapping foi feito no Cesar Lattes/LNLS. Já para as amostras de Cusin-1-ABA, todas as técnicas de caracterização citadas foram executadas no LNLS.

No processo de preparação das amostras, tomou-se intenso cuidado com o posicionamento no corte das mesmas. A razão para isso se deve ao fato de o Si ser um material frágil, sendo facilmente danificado ao entrar em contato com o disco de corte. Portanto, a melhor maneira encontrada para se ter uma interface de brasagem em condições de análise, foi executar o corte de uma maneira extremamente próxima ao Si, sem que o lâmina de corte o atingisse. Logo após, essas amostras foram submetidas ao processo de lixamento e polimento, como previamente explicado no Cap.03.

#### **4.1.1 Caracterização por elétrons secundários (ES)**

##### **4.1.1.1 Ticusil**

As amostras de diamante CVD e Kovar brasadas foram analisadas utilizando Ticusil como liga de adição. Na região compreendida pela liga de adição, nota-se a existência de uma distribuição de elementos, porém de maneira difusa. Isto ocorre devido ao uso da técnica de ES, pois a mesma apresenta uma diferença de contraste pequena entre os elementos presentes. A Fig. 4.1 apresenta a vista frontal da região da interface de brasagem das amostras



utilizando esta liga.

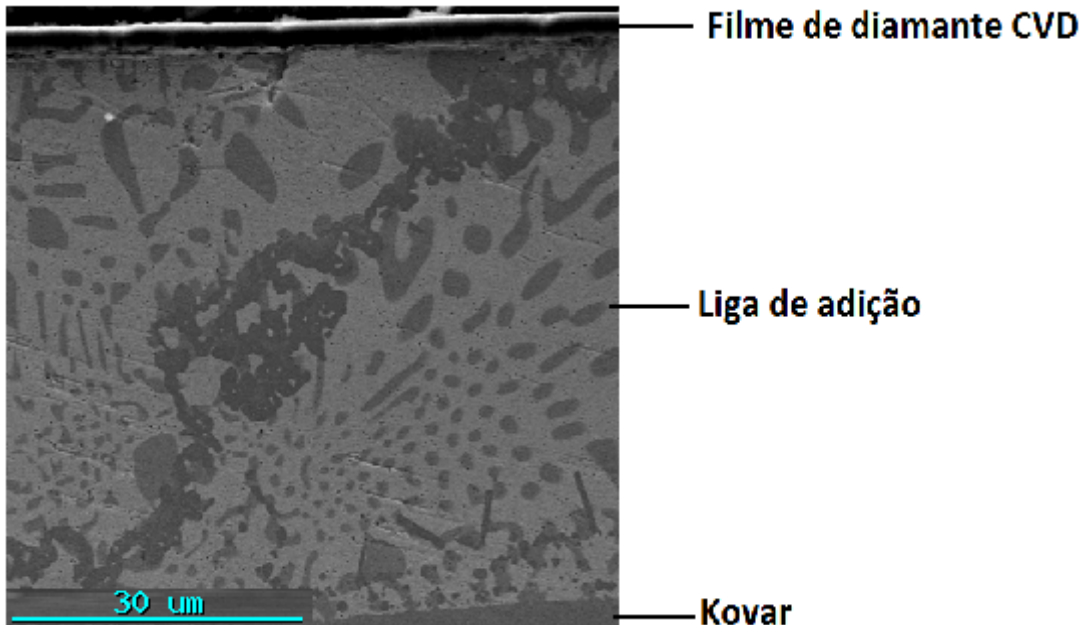


Fig. 4.1- Vista frontal da interface de brasagem com um aumento de 1000x.

A Fig. 4.2 ilustra uma imagem da interface de brasagem com um aumento de 10000x.

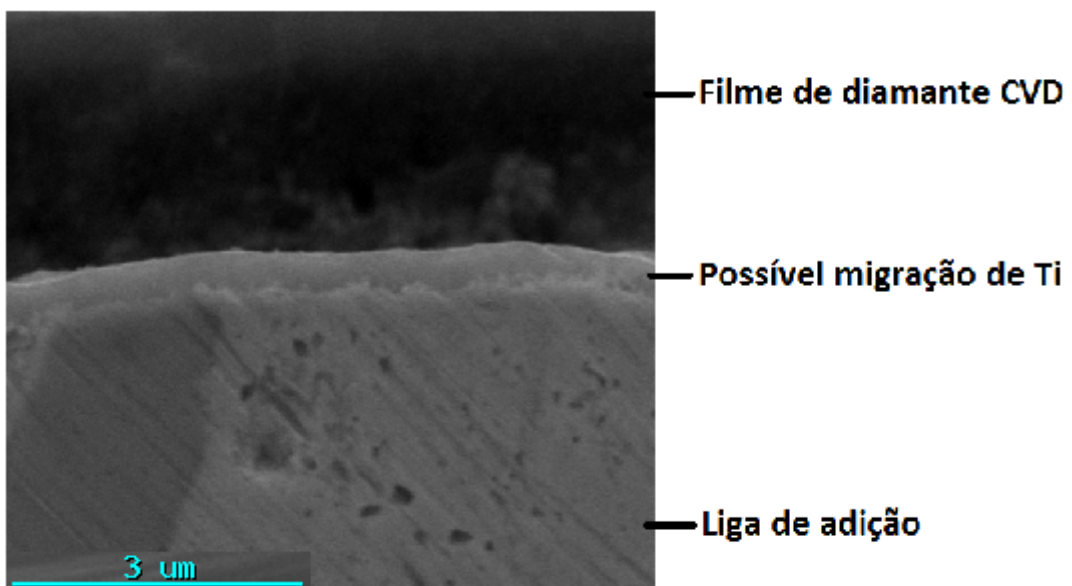


Fig 4.2- Região entre o diamante CVD e a liga de adição

Nesta imagem é possível visualizar a formação de uma camada na região entre o filme de diamante CVD e liga de adição. De acordo com os resultados obtidos na literatura, tal camada representa, possivelmente, a migração do Ti presente na liga de adição para a região onde se encontra o filme de diamante CVD, com conseqüente formação de TiC. Porém utilizando apenas a técnica de ES, não é possível obter a confirmação de tal fato.

#### 4.1.1.2 *Cusin-1-ABA*

A Fig. 4.3 ilustra uma amostra de brasagem entre diamante CVD e Kovar utilizando Cusin-1-ABA como liga de adição.

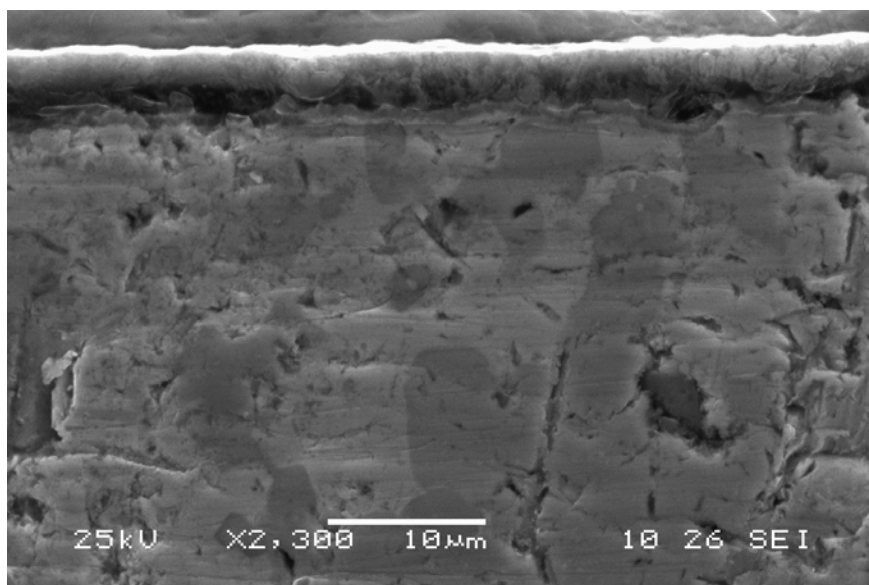


Fig. 4.3- Vista frontal de interface de brasagem Cusin1ABA com aumento de 1500x

Na imagem apresentada acima, nota-se que a interface de brasagem não apresenta qualidade suficiente para uma boa visualização, sendo inclusive dificultosa a análise com relação à formação de uma camada na interface diamante CVD / liga de adição. O contraste entre os elementos ficou ainda menor em relação àquele encontrado nas amostras brasadas com Ticusil.

## 4.1.2 Caracterização por elétrons retroespalhados

Para se obter um melhor contraste entre as regiões da amostra, utilizou-se a técnica de caracterização por ERE. Tal procedimento se baseia nos valores de números atômicos (Z) de cada elemento presente na análise, onde quanto menor o Z, maior o tom de cinza utilizado para a identificá-lo.

### 4.1.2.1 *Ticusil*

A Fig. 4.4 representa os resultados de caracterização por ERE com um aumento de 5000x:

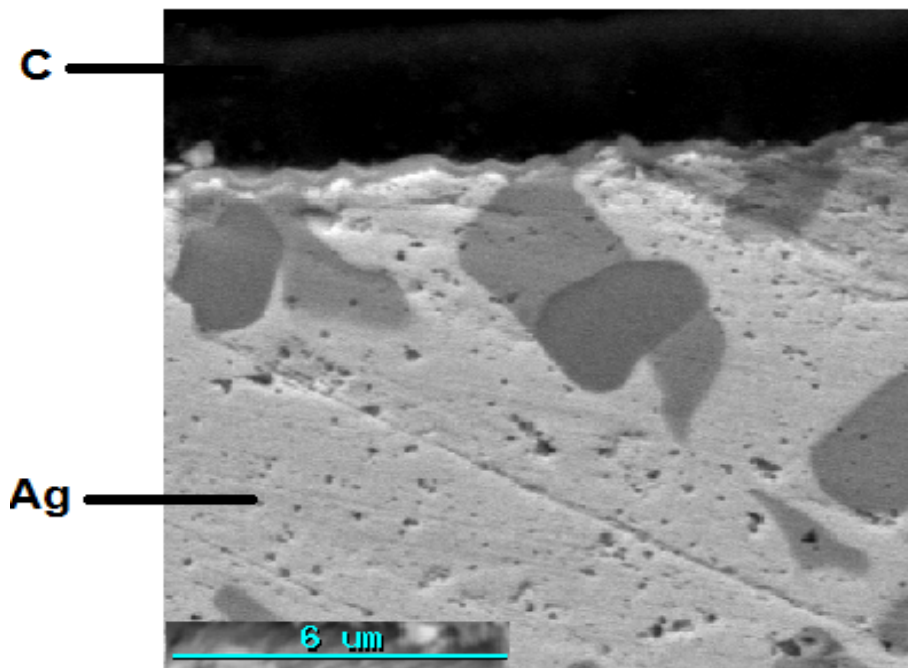


Fig. 4.4- Interface de brasagem Ticusil com aumento de 5000x, utilizando ERE

O carbono (Z=6) está representado pela região mais escura, enquanto a Ag, elemento de maior quantidade na liga de adição e maior peso atômico (Z=47) dentre todos os elementos presentes, está representado pela região mais

clara. Olhando atentamente a Fig. 4.4, percebe-se mais tons de cinza, com uma coloração entre aquelas utilizadas para representar o filme de diamante CVD e a Ag. Estes tons intermediários representam a presença do Cu ( $Z=29$ ) e do Ti ( $Z=22$ ) na liga de adição. Percebe-se que não há uma diferença significativa entre estes “tons intermediários”, pois o Cu e o Ti apresentam Z similares.

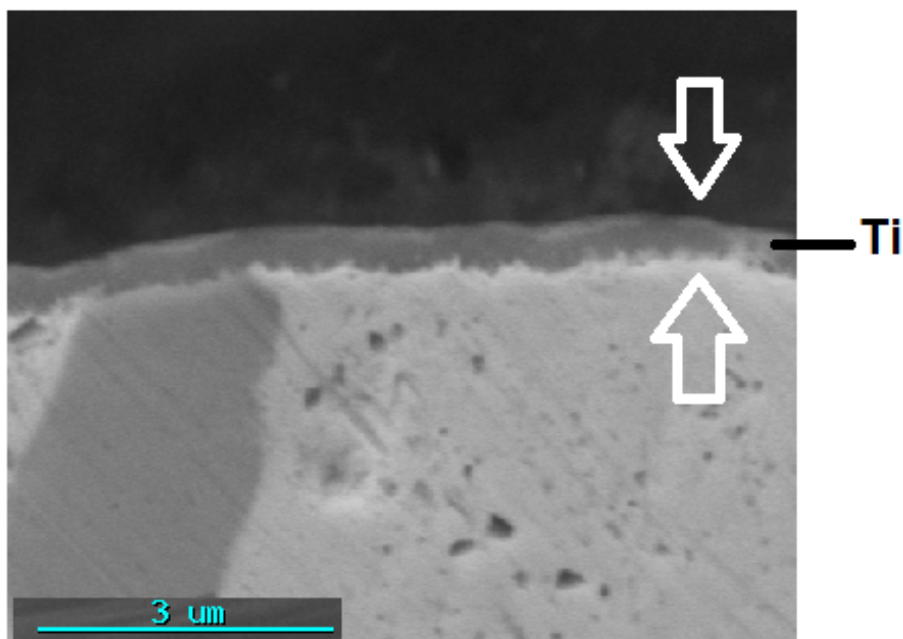


Fig. 4.5- Interface de brasagem Ticusil com aumento de 10000x. Utilizando ERE

Analisando a figura 4.5, com aumento de 10000x, nota-se que um tom de cinza escuro se concentra na região entre o filme de diamante CVD e a liga de adição. Isso significa que houve a migração de um elemento com um baixo Z em relação aos demais, provavelmente Ti, para a interface em questão.

#### 4.1.2.2 *Cusin-1-ABA*

A Fig. 4.6 representa o padrão apresentado por todas as amostras com

relação à interface de brasagem quando brasadas com Cusin-1-ABA utilizando a técnica de ERE para caracterização, com um aumento de 2300x:

Assim como ocorreu com as amostras brasadas com Ticusil, a Ag é o elemento de maior quantidade e está representado pelo tom de cinza mais claro. Não é possível concluir onde se encontra o Sn pela técnica de ERE, pois além de ser o elemento em menor quantidade, possui um Z extremamente próximo ao da Ag.

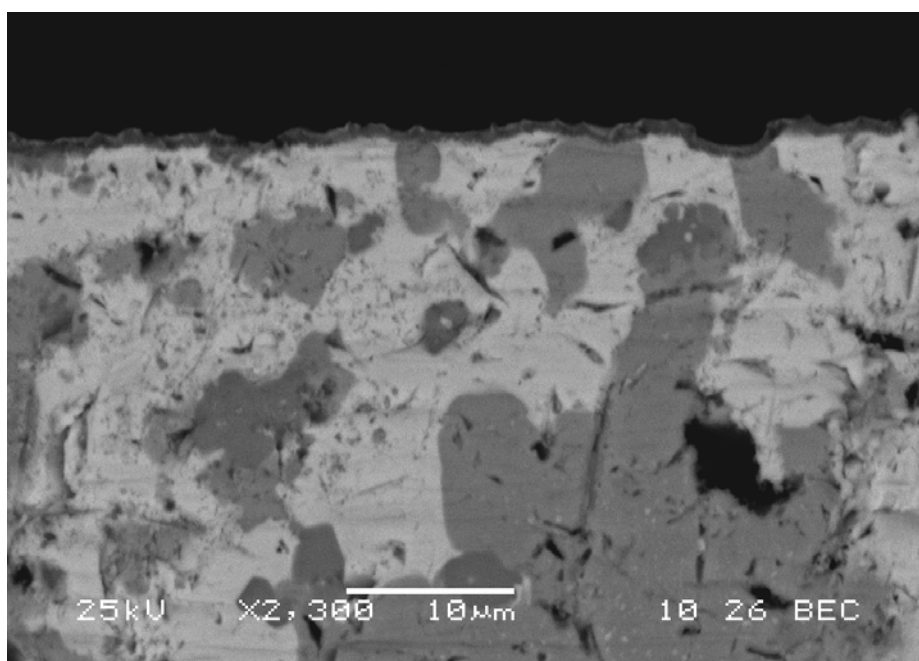


Fig. 4.6- Interface de brasagem Cusin1ABA com um aumento de 2300x utilizando ERE

Também é possível observar, tal como nas amostras de Ticusil, a formação de uma camada logo abaixo do filme de diamante CVD, identificada por um tom de cinza escuro.

Porém apenas a técnica de ES e ERE ainda não são suficientes para o convencimento dessa possível migração do Ti da liga de adição para a interface com o filme de diamante. Para isso, utilizou-se também a técnica de EDS linescan para a caracterização das amostras brasadas com Ticusil e

Cusin-1-ABA. Ao “varrer” por uma linha da amostra, esta técnica possibilita identificar a composição química da mesma.

### 4.1.3 EDS linescan

#### 4.1.3.1 *Ticusil*

No linescan ilustrado pela Fig. 4.7, temos a Ag representada pela linha verde, o carbono pela linha amarela e o Ti pela linha vermelha.

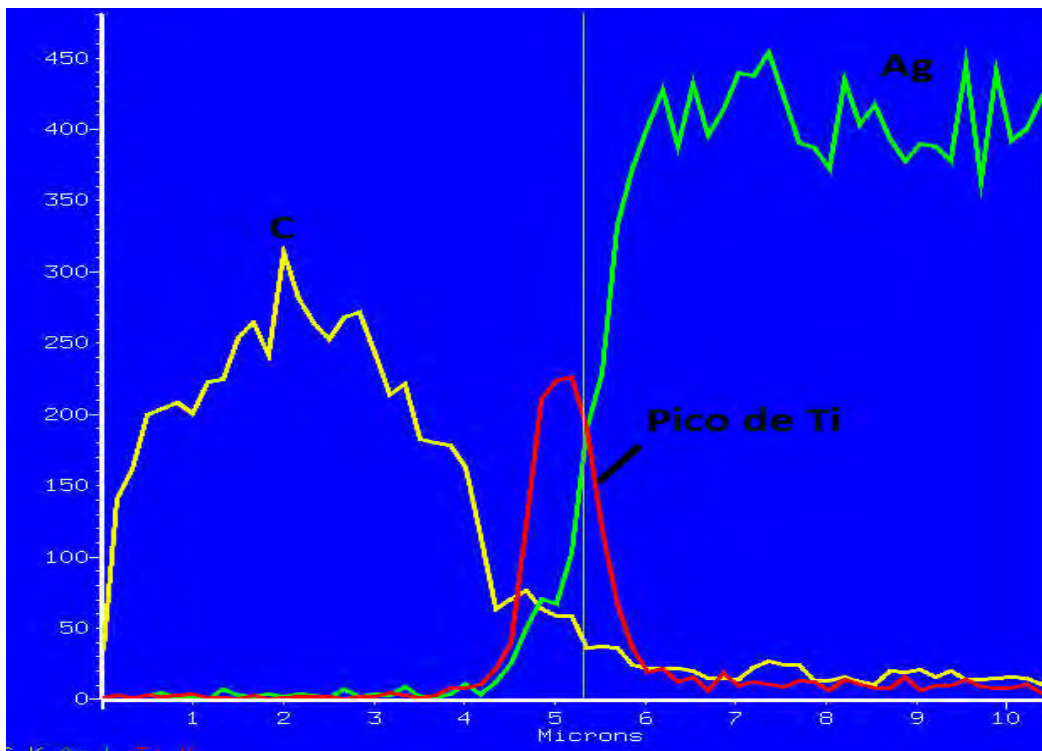


Fig. 4.7- Linescan da interface de brasagem Ticusil

A varredura do feixe de elétrons para a detecção dos elementos selecionados ocorreu ao longo de uma linha de 10  $\mu\text{m}$ , na direção do filme de diamante CVD para a liga de adição. Pela figura, após o decaimento do elemento carbono, representando o filme de diamante CVD, há a formação

de um pico de Ti, sendo seguido pela detecção do elemento Ag. Analisando a Fig. 4.7 em conjunto com as imagens de análise de interface disponíveis, percebe-se que a interpolação do Ti com o carbono é justamente a interface entre a liga de adição e o filme de diamante CVD, na região onde se forma a camada. Portanto, este pico é o resultado da migração do Ti, com uma espessura de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , para a região onde se encontra o diamante durante a brasagem, ocorrendo um processo de difusão e formação de TiC. A região destacada na Fig. 4.7 é justamente a interface demonstrada na Fig. 4.2.

#### 4.1.3.2 Cusin-1-ABA

No linescan ilustrado para a amostra brasada com Cusin-1-ABA, o carbono é representado pela linha vermelha, a Ag pela linha preta e o Ti uma linha azul. Na figura abaixo, a linha de varredura do feixe de elétrons foi de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ .

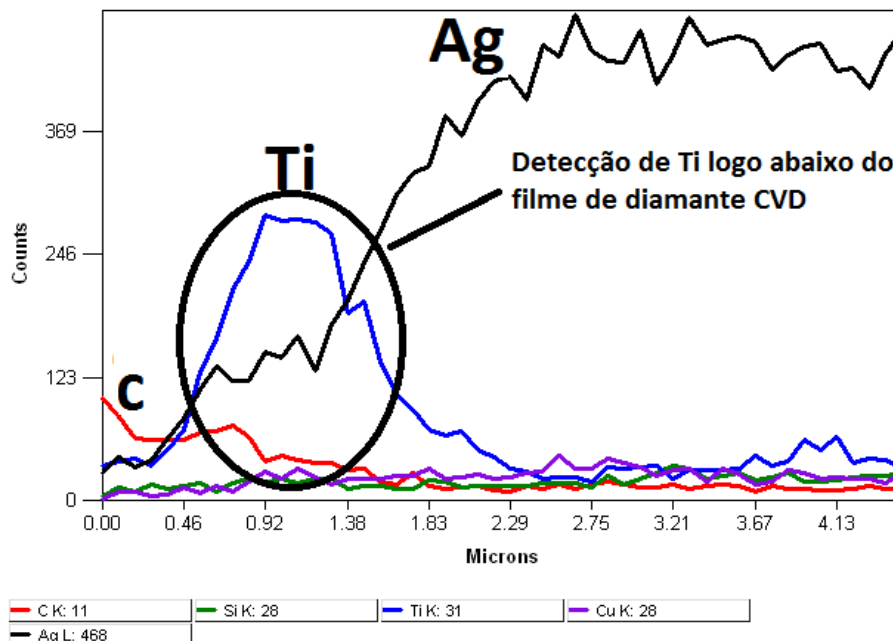


Fig. 4.8- Linescan da interface de brasagem Cusin-1-ABA

Como nas amostras brasadas com Ticusil, percebe-se uma interpolação entre a linha representando o carbono e o pico de Ti. Tal fato demonstra que a migração de Ti para a interface com o filme de diamante também ocorre quando a liga Cusin-1-ABA é adotada para a brasagem de diamante CVD.

#### **4.1.4 Elemental mapping**

Para se caracterizar com precisão aonde se encontra cada elemento das ligas de adição, utilizou-se o mapeamento de elementos. Tal como o linescan, o mapeamento de elementos é uma técnica de EDS que permite, com a diferença de que ao invés do feixe de elétrons varrer apenas sobre uma linha, a varredura é feita sobre uma área.

##### **4.1.4.1 *Ticusil***

A Fig. 4.9 apresenta o mapeamento de elementos de uma amostra brasada com Ticusil. O carbono, representado pela cor roxa, localiza-se logo acima de uma camada de Ti, que está ilustrada pela cor verde. Essa análise, em conjunto com as imagens obtidas pelas outras técnicas de caracterização utilizadas, mostra que de fato ocorreu a migração do elemento Ti da liga de adição para a interface com o filme de diamante CVD.



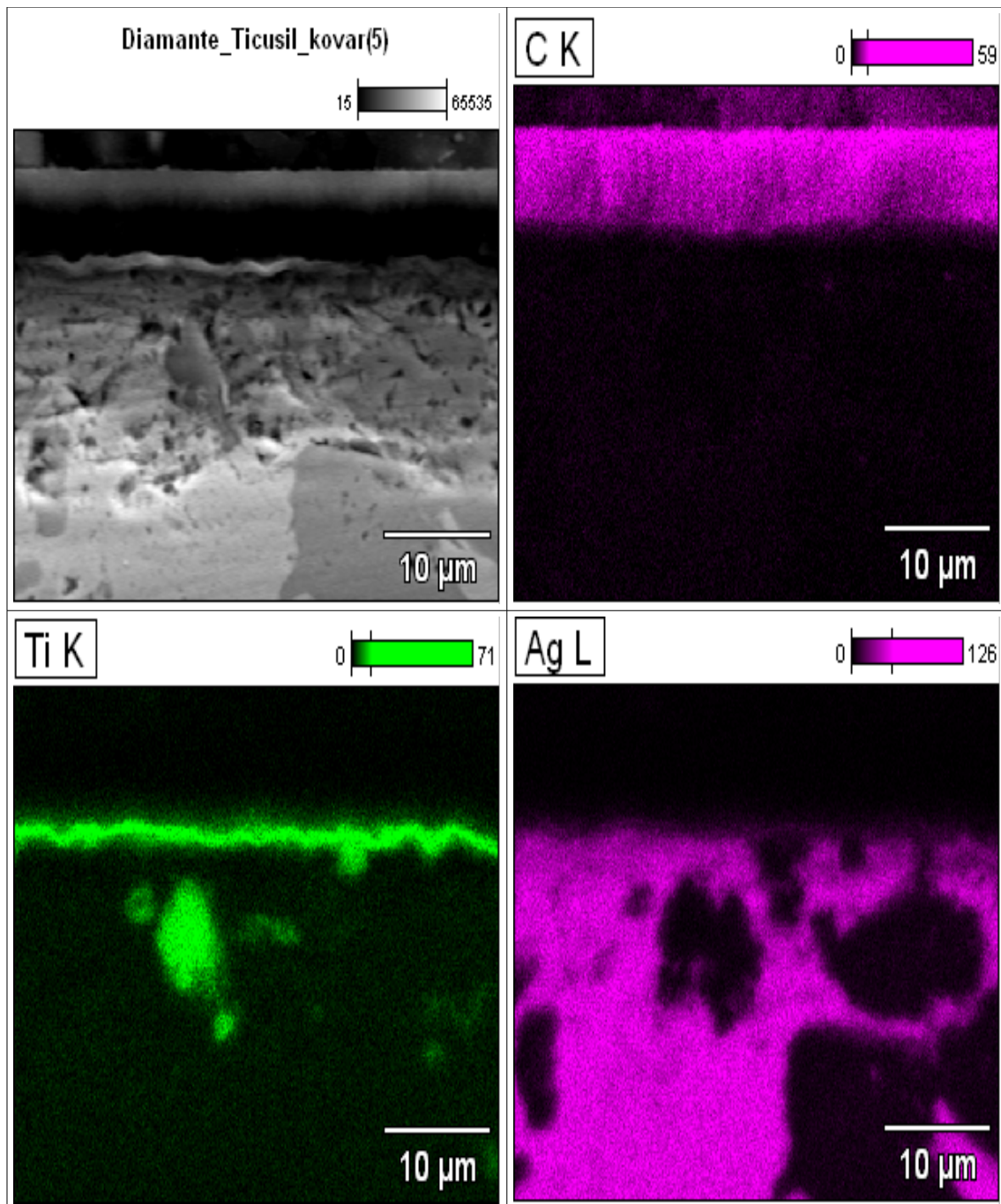
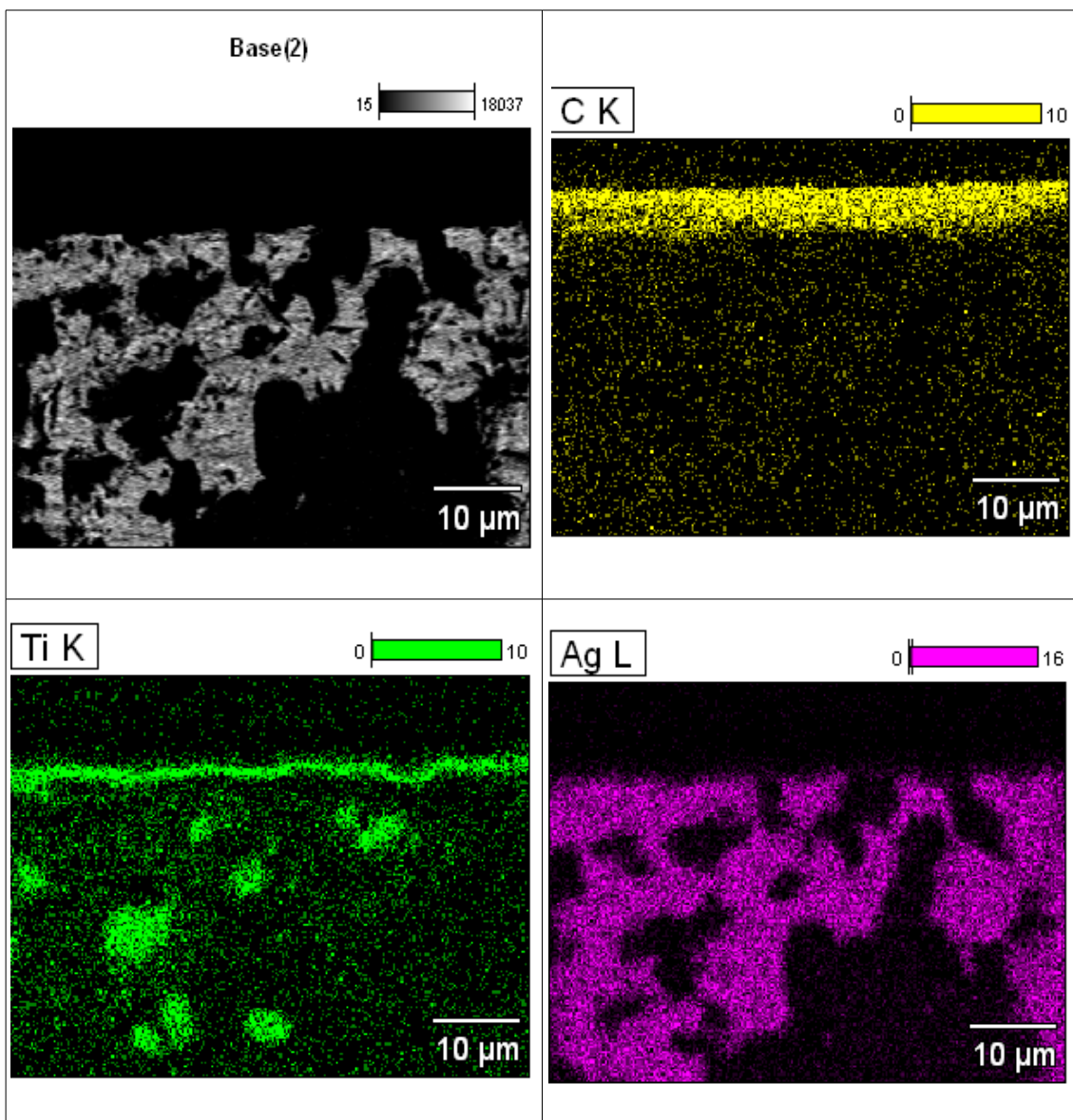


Fig. 4.9- Mapeamento de elementos de uma amostra brasada com Ticusil

#### 4.1.4.2 *Cusin-1-ABA*

A técnica de mapeamento de elementos também foi utilizada para se observar a interface de brasagem, tal como ilustrado pela Fig. 4.10. O resultado apresentado mostra o mesmo padrão em relação àquele obtido com Ticusil: migração de Ti para a interface com o filme de diamante, e possível formação de TiC



## **4.2 Estudo da aderência de brasagem**

A melhor maneira encontrada para se estudar e comparar a aderência de brasagem entre o diamante CVD e o Kovar utilizando Ticusil e Cusin-1-ABA como ligas de adição, foi através da manufatura de corpos de prova, submetidos posteriormente a testes de flexão de quatro pontos.

Os resultados obtidos na literatura mostram excelente aderência entre os materiais base quando brasados com ligas de adição que possuem Ti como elemento reativo. O trabalho de Hsieh et.al. estudou a aderência entre dois “blocos” de diamante MPCVD de dimensões 5 x 5 x 2 mm através do teste de flexão de quatro pontos, obtendo ótimos resultados, variando de aproximadamente 280 MPa a 450 MPa dependendo da liga de adição adotada <sup>[41]</sup>.

Já Sun et.al., utilizando uma liga (72Ag-28Cu)-8Ti para obter corpos de prova cujos materiais base foram filme de diamante CVD e WC-Co 8%, posteriormente submetidos a testes de cisalhamento, obteve resultados variando de aproximadamente 15 MPa à 140 MPa, dependendo da temperatura máxima de brasagem utilizada <sup>[39]</sup>.

### **4.2.1 Filme de diamante CVD fornecido pela empresa Clorovale**

Para a realização dos primeiros testes para este trabalho, um filme auto-sustentado de diamante CVD fornecido pela empresa Clorovale foi inicialmente utilizado (Fig. 4.11). Resultado de um processo acumulativo de centenas de horas de crescimento, este filme foi depositado sobre o porta-amostra dos reatores da empresa, apresentando uma espessura considerável, bem como uma rugosidade elevada na face que estava em contato com a superfície do porta-amostra. Com o objetivo de maximizar o número de corpos de prova obtidos, este filme foi cortado em seguimentos

menores através do uso de um laser IPG Photonics, modelo YLP 1/100/20 de fibra-Yb (itérbio), com comprimento de onda de 1070nm e potência média de 20W.

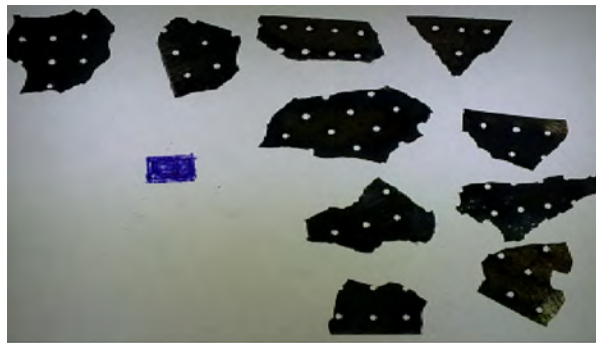


Fig. 4.11- Filme de diamante CVD auto-sustentado fornecido pela empresa Clorovale

Esta rugosidade assimétrica entre as faces se mostrou determinante no processo de brasagem para obtenção de corpos de prova da Fig. 4.12: notou-se que a junção entre o Kovar e o diamante CVD só ocorreu na face onde a rugosidade era menor. Na face mais rugosa, ou a brasagem de fato não ocorreu, ou a aderência obtida foi extremamente baixa, não sendo possível se obter valores de resistência máxima.



Fig. 4.12- Corpos de prova falhos, obtidos com o filme de diamante fornecido pela empresa Clorovale

## 4.2.2 Filme de diamante CVD com 70 horas de crescimento em apenas uma das faces

Para a obtenção de novos corpos de prova, foi crescido no LAS/INPE um novo filme auto-sustentado, com características distintas em relação ao filme anterior. Foram feitos novos crescimentos, totalizando 70 horas sobre a superfície do mesmo, porém em apenas uma face. Com isso, obteve-se novamente uma rugosidade assimétrica entre as faces, porém com valores mais baixos devido ao menor tempo de crescimento.

Como o reator HFCVD utilizado possui uma taxa de crescimento de aproximadamente  $1\mu\text{m}/\text{h}$ , o filme apresentou uma espessura de aproximadamente  $70\mu\text{m}$ .

### 4.2.2.1 *Ticusil*

Foram obtidos quatro corpos de prova utilizando Ticusil como liga de adição e este filme de diamante, conforme ilustrado pela Fig. 4.13:

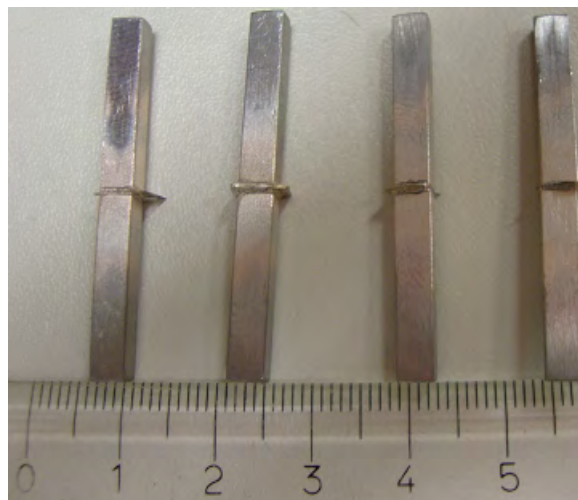


Fig. 4.13- Corpos de prova brasados com Ticusil

Como se observa pela Fig. 4.13, a brasagem foi bem sucedida, com ótima

molhabilidade entre os componentes, onde toda as superfícies foram unidas de maneira integral. Os resultados obtidos para valores de força e tensão máximas para estes corpos de prova estão ilustrados na Fig. 4.14:

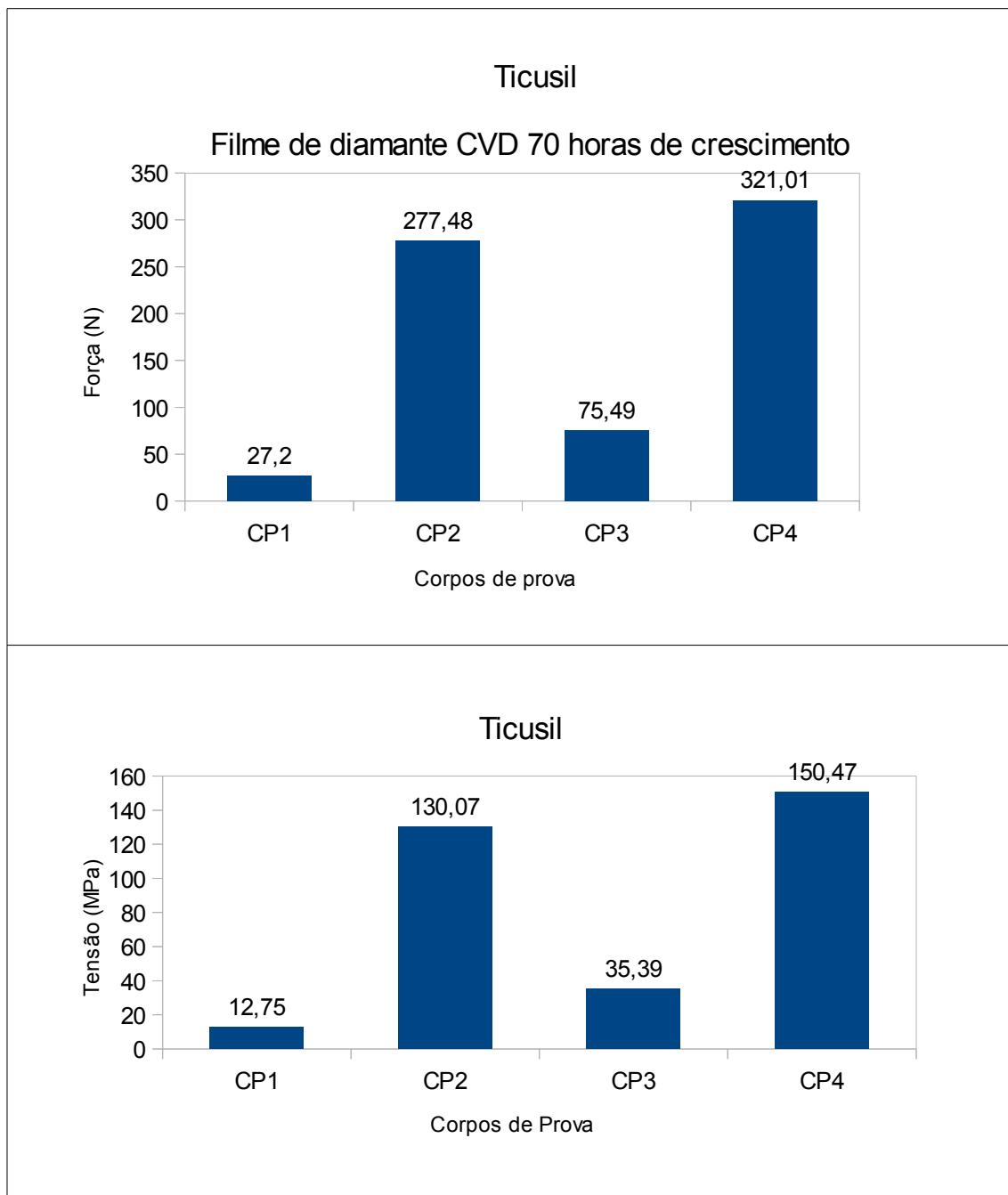


Fig. 4.14- Valores de força e tensão para Ticusil com filme de 70 horas

Percebe-se na Fig. 4.14 que valores mais baixos de tensão foram obtidos para os corpos de prova CP1 e CP3. Isto é explicado da seguinte maneira: analisando as fotos da interface da Fig. 4.15, nota-se que para o CP2 e CP4, o filme de diamante não cobriu toda a área superficial das hastes do corpo de prova. Com isso, em ambos os casos, valores muito superiores de tensão foram obtidos pela brasagem direta entre as hastes de Kovar, aumentando de maneira sensível a resistência mecânica do conjunto, fornecendo um resultado falso.

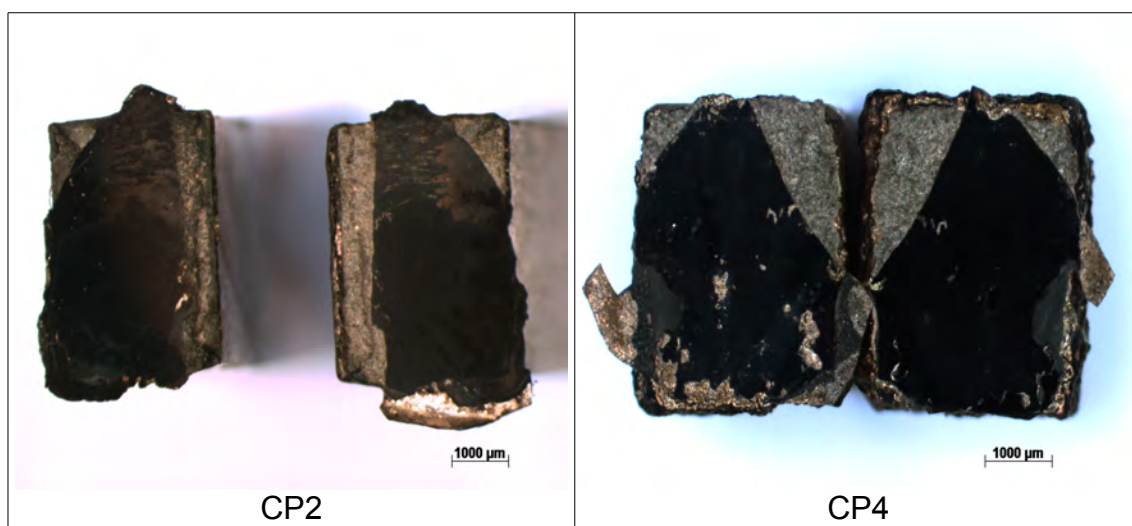


Fig. 4.15- Região de fratura dos corpos de prova brasados com Ticusil

#### 4.2.2.2 *Cusin-1-ABA*

Utilizando o filme de diamante de 70 horas de crescimento, foram brasados quatro corpos de prova utilizando Cusin-1-ABA como liga de adição. Porém um deles, na hora da retirada do suporte de brasagem, se rompeu. Com isso, apenas 3 corpos de prova passaram por testes de flexão de quatro pontos. Os resultados obtidos para força e tensão dos mesmos encontram-se na Fig. 4.16.

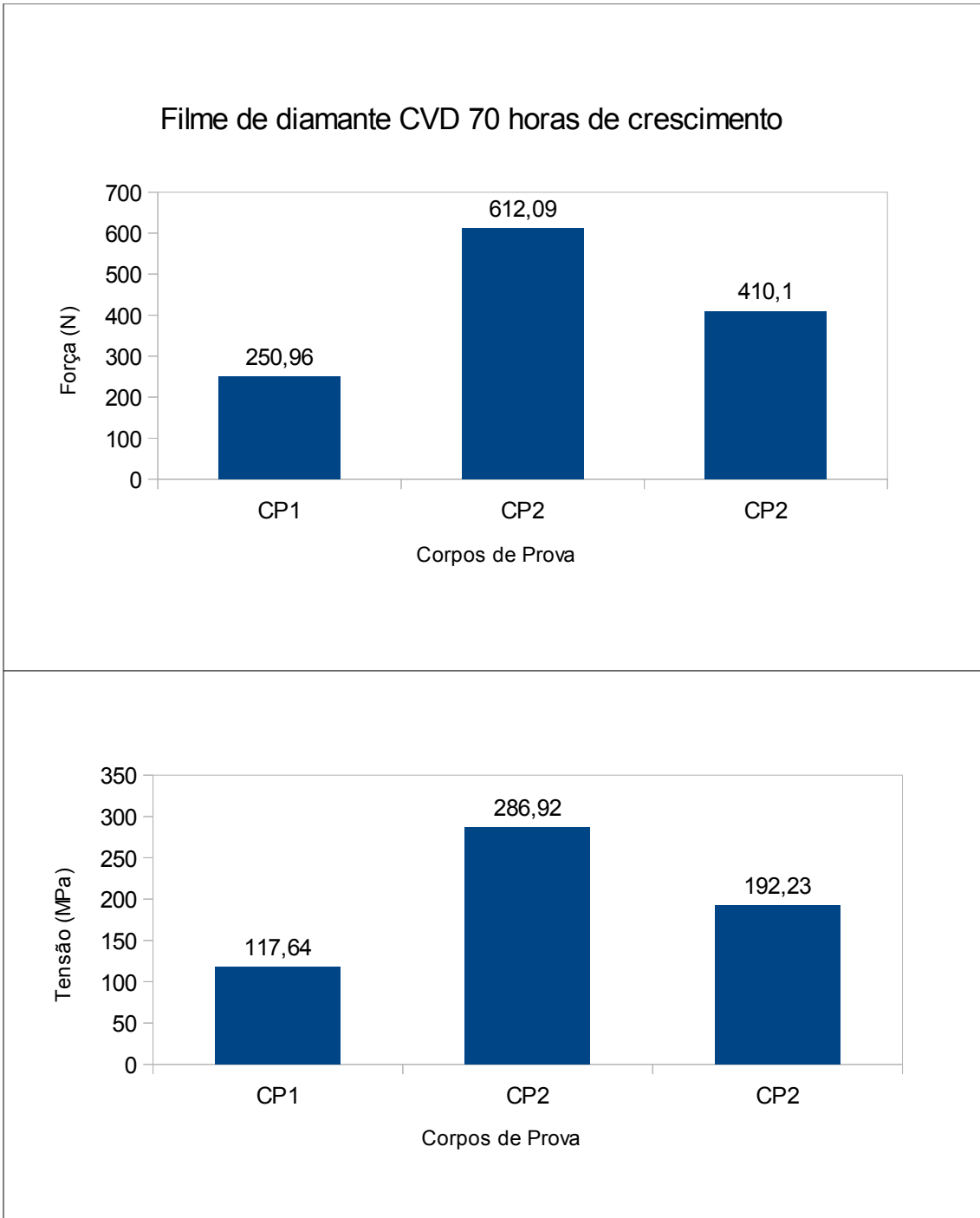


Fig. 4.16- Valores de força e tensão para Cusin-1-ABA com filme de 70 horas

As dimensões do filme de diamante CVD utilizado para o CP2, assim como



ocorreu em CPs brasados com Ticusil, foi inferior à 3 x 4 mm, e assim não foi suficiente para cobrir toda área das hastes, como mostra a Fig. 4.17. Com isso, ocorreu novamente a brasagem direta das hastes, e o resultado obtido não é real neste caso.

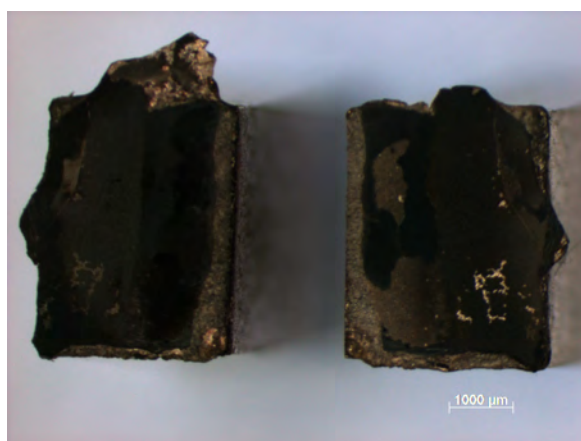


Fig.4.17- Região de fratura do CP2 brasado com Cusin-1-ABA

### **4.2.3 Filme de diamante CVD com 72 horas de crescimento, divididas entre ambas as faces**

Para uma nova bateria de testes de flexão, foi obtido um novo filme auto-sustentado, e embora tenha uma espessura semelhante ao da seção anterior, exibe uma nova característica: uma de suas faces recebeu 48 horas de crescimento, enquanto a outra recebeu 24 horas. Tal procedimento foi realizado com o intuito de se obter uma maior rugosidade em ambas as faces.

#### **4.2.3.1 Ticusil**

Utilizando este filme de diamante, foram obtidos três corpos de prova em condições de fornecer valores de força e tensão reais. Os resultados estão ilustrados pela Fig. 4.18.

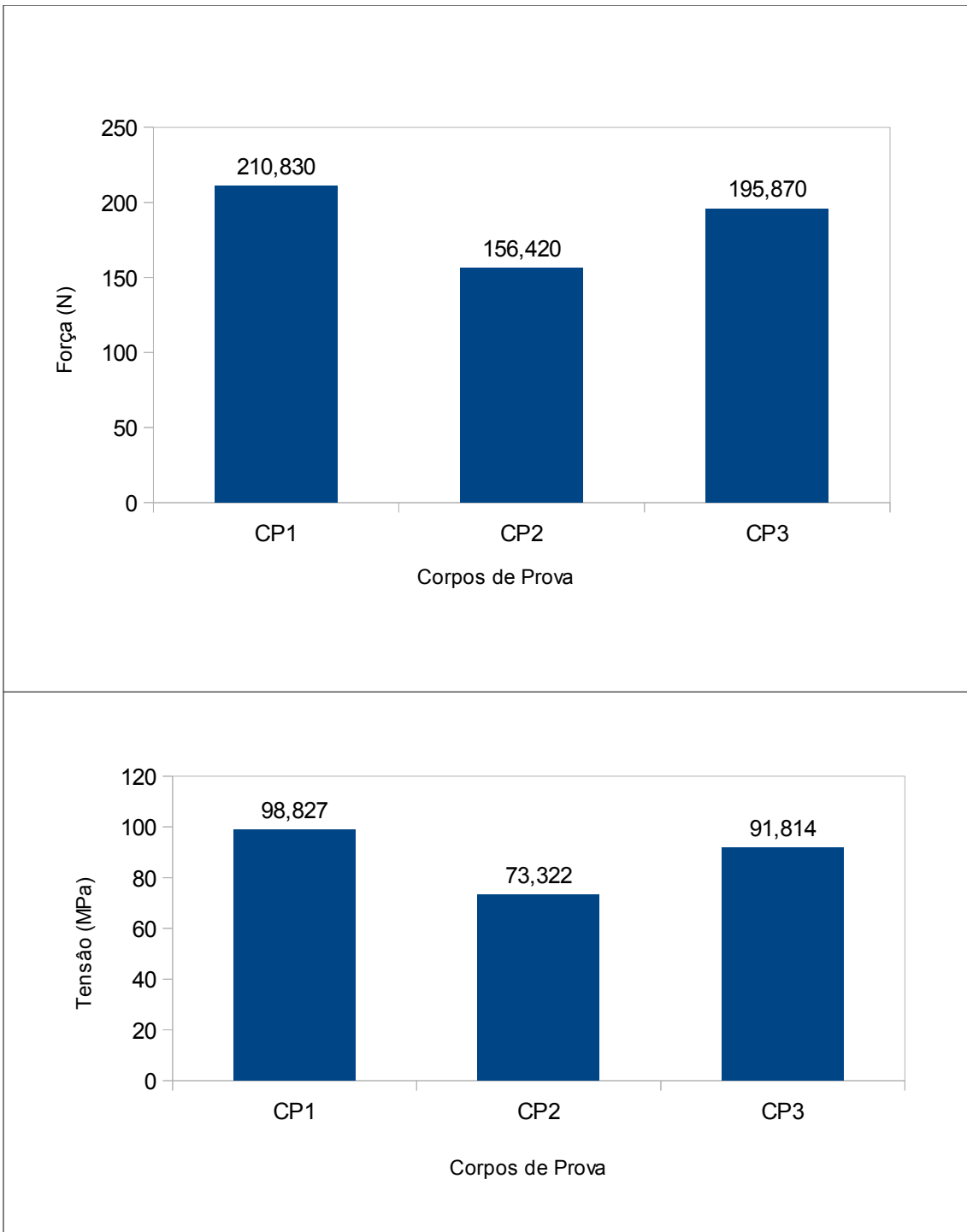


Fig. 4.18- Valores de força e tensão para Ticusil com filme de 72 horas

#### 4.2.3.2 *Cusin-1-ABA*

Utilizando este filme de diamante, foram obtidos três corpos de prova em condições de fornecer valores de força e tensão reais. Os resultados estão ilustrados pela Fig. 4.19.

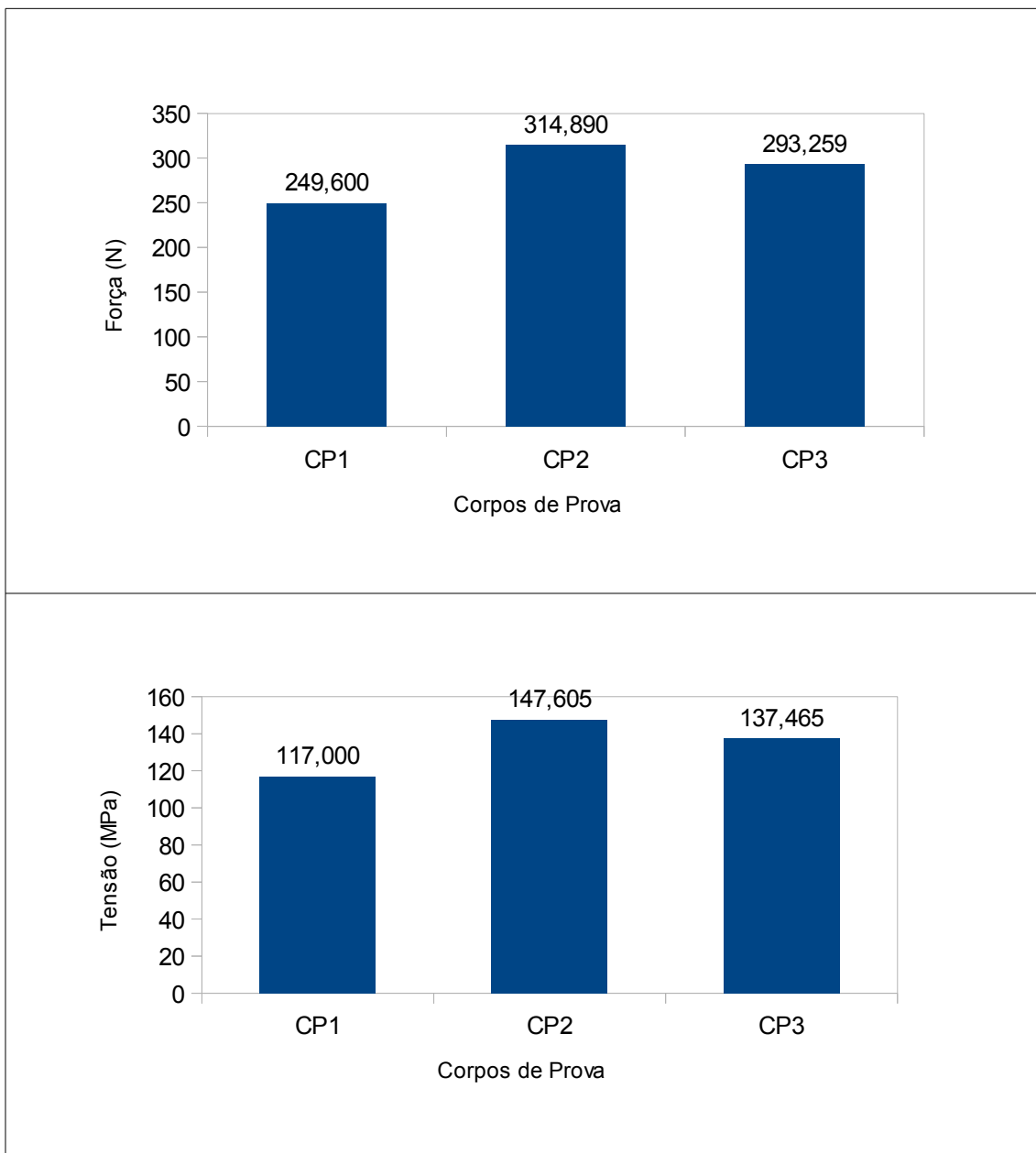


Fig. 4.19- Valores de força e tensão para Cusin-1-ABA com filme de 72 horas



## **5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS**

### **5.1 *Análise da interface de brasagem***

Com relação as análises da interface de brasagem, os resultados obtidos através de todas as técnicas de caracterização demonstram que, assim como encontra-se na literatura, a migração de Ti para a interface com o filme de diamante CVD ocorre para as duas ligas de adição utilizadas, e possivelmente tal fato é o principal responsável pela aderência entre o diamante CVD e Kovar. Há outras ligas com Ti disponíveis no mercado, como a Silver-ABA, Incusil-ABA, além de ligas que possuam outro elemento reativo compatível para uso com o diamante CVD.

Como sugestão para trabalhos futuros nesta área, recomenda-se a execução de um trabalho de caracterização entre o diamante CVD e o Kovar utilizando estas outras ligas.

### **5.2 *Análise de aderência entre o diamante CVD e Kovar***

Já com relação ao estudo de aderência entre o diamante CVD e Kovar através de testes de flexão de quatro pontos, o filme de diamante CVD com 70 horas de crescimento em apenas uma face, foram obtidos poucos resultados com relação à aderência entre o diamante CVD e Kovar quando brasados com Ticusil. Apenas dois corpos de prova apresentaram valores de tensão confiáveis, sendo estes de 12.8 e 35.4 MPa. Já para os corpos de prova brasados com o filme de diamante CVD de 72 horas de crescimento, divididas entre as faces, foram obtidos valores de tensão para três corpos de prova: 73.3, 91.8 e 98 MPa. Percebe-se que este filme, além de apresentar resultados mais homogêneos entre si, gerou melhores valores de resistência mecânica. Esta diferença de resultados entre corpos de prova pode ser gerado justamente pela diferença de rugosidade entre os filmes, onde um

filme com uma maior rugosidade em ambos os lados pode ser mais interessante no processo de junção entre o filme de diamante CVD e Kovar utilizando as ligas de adição citadas.

Já para os corpos de prova brasados com Cusin-1-ABA, dois corpos de prova foram obtidos utilizando o filme de diamante CVD com 70 horas de crescimentos. Os valores de tensão obtidos foram de 117.6 e 192.2 MPa. Já para os corpos de prova brasados com o filme de diamante CVD de 72 horas de crescimento, três corpos de prova forneceram resultados: 117, 137.5 e 147.6 MPa. Tal como ocorreu com os corpos de prova brasados com Ticusil, os melhores resultados foram obtidos utilizando este filme de 72 horas para a liga Cusin-1-ABA.

Analisando os resultados referentes à aderência, nota-se que os corpos de prova brasados com Cusin-1-ABA forneceram os melhores resultados em ambos os testes, sendo os maiores valores obtidos quando utilizado o filme de 72 horas de crescimento. É possível notar também que a rugosidade superficial do filme, quando comparados os três filmes utilizados neste trabalho, de fato exerce um papel fundamental na qualidade das brasagens obtidas.

Como sugestão para trabalho futuro nesta área, recomenda-se a brasagem de Kovar com filmes de diamante que apresentem diversos valores de rugosidade superficial, e submeter estes corpos de prova a novos testes mecânicos. Com isso, é possível chegar a um melhor valor de rugosidade para o processo, o que vai levar a valores mais elevados de aderência entre os materiais base citados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EDWARDS, E.R. **Estudo da formação de interface de boreto para a deposição de diamante cvs sobre carboneto de tungstênio**. 2008. 107p. (INPE-15262-TDI/1345). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2008.
- [2] CAMERINI, R.V. **Efeitos do processamento em altas pressões e altas temperaturas na aderência de filmes de diamante CVD depositados sobre metal duro**. 2008. 103p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2008.
- [3] SILVA, L.L.G.; CORAT, E.V.; BARROS, R.C.M.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; LEITE, N.F.; ILHA, K. Crescimento de diamante dopado com boro para eletrodos de uso em eletroquímica. **Materials Research**, v. 2, p. 99-103, 1999.
- [4] TZENG, Y. Diamond transmissive windows. **Diamond Films and Technology**. v.1, p. 31-54, 1991.
- [5] MAY, P.W. CVD diamond- a new technology for the future? **Endeavour Magazine**, v. 19, p. 101-106, 1995.
- [6] PEIXOTO, E.M.A. Carbono. **Química nova na escola**, n.5, p.34, 1997.
- [7] PIERSON, H.O. **Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: Properties, processing and applications**. New Jersey: Noyes Publications, 1993. 417p. ISBN (0-8155-1339-9).
- [8] GRABER, D.; BATTEN, J. **Nano enhanced wholesale technologies**. Desenvolvido por Rainbow moon services. United States of America. 2008. Disponível em: <<http://www.nano-enhanced-wholesale-technologies.com/>>. Acesso em: 23/05/2012.

[9] ASMUSSEN, J.; REINHARD, D.K. **Diamond films handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002. 686p. ISBN (0-8247-9577-6).

[10] SQUE, S. **Structure of diamond**. Desenvolvido por S. Sque. Exeter. 2012. Disponível em: <<http://www.stevesque.com/diamond/structure/>>. Acesso em: 21/05/2012.

[11] AWS C3 COMMITTEE ON BRAZING AND SOLDERING. **Brazing Handbook**, 5ed. Miami: American Welding Society, 2007. 771p. ISBN (978-0-87171-046-8).

[12] BARROS, R.C.M.; RIBEIRO, M.C.; AN-SUMODJO, P.T.; JULIÃO, M.S.S.; SERRANO, H.P. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, p. 317-325, 2005.

[13] ASMUSSEN, J.; REINHARDT, D.K. Effect of ultrahigh nucleation density on diamond growth at different growth rates and temperatures. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 13, p.1030-1036, 1995.

[14] DAVIS, R. F.; **Diamond Films on Coating**. Nova Jersey: Noyes Publications, 1993. 437p. ISBN (978-0-81551-323-0)

[15] ASMUSSEN, J.; REINHARD, D.K. **Diamond films handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002. 686p. ISBN (0-8247-9577-6).

[16] MATSUMOTO, S.; SATO, Y; TSUTSUMI, M. and SETAKA, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. **J. Mater. Sci.**, v.17, p. 306-12, 1982.

[17] ALVES, A.R.; AMORIM, A.; EICHENBERGER NETO, J.; TRAVAIROLDI, V.J.; CORAT, E.J.; MORO, J.R. Filmes de diamante CVD em grandes áreas obtidos por crescimentos sucessivos em etapas. **Matéria**, v.13, p. 569-578, 2008.



[18] ASMUSSEN, J.; REINHARD, D.K. Synthesis of ultrananocrystalline diamond films by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. **New Diamond and Frontier Carbon Technology**, v. 16, p. 281-294, 2006.

[19] BARBIERI, F.C. **Filmes intermediários para a deposição de diamantes CVD sobre aços**. 2007. 191 p. (INPE-14595-TDI/1178). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006.

[20] MAY, P.W. Diamond thin films: a 21st-century material. **Phil. Trans. R. Soc. Lond.**, v. 358, p. 473-495, 2000.

[21] MAY, P.W. CVD diamond- a new technology for the future? **Endeavour Magazine**, v. 19, p. 101-106, 1995.

[22] SANTOS, S.I. **Adesão de filme auto-sustentado de diamante CVD em metal duro**. 2004. 112 p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2004.

[23] GAVINIER, D.B. **Estudo do ambiente de crescimento de filmes nanoestruturados de diamante**. 2009. 161p. (INPE-16580-TDI/1569). Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009.

[24] SOUZA, F.A. **Filmes de diamante nano/ultracristalinos dopados com boro: Propriedades morfológicas, estruturais e eletroquímicas**. 2011. 122p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia espaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2011.

[25] SILVA, E.L.T. **Síntese de filmes de diamante nanocristalino dopado com boro para aplicação em microeletrodos**. 2009. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, 2009.

[26] YANG, T.S.; LAJ, J.Y.; CHEN, C.L.; WONG, M.S. Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar MPCVD. **Diamond and Related Materials**, v. 10, p. 2161-2166, 2001.

[27] WHITING, M.T. **What made the quasar blush**: emission mechanisms in optically red quasars. 2000. 270p. Tese (Doutorado em física) – University of Melbourne, 2000.

[28] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. **What is synchrotron light?**. Campinas. Disponível em: <<http://www.lnls.br/about-us/how-synchrotron-work/>> Acesso em: 13/05/2012.

[29] GOTO, S.; TAKAHASHI, S.; KUDO, T.; YABASHI, M.; TAMASAKU, K.; NISHINO, Y.; ISHIKAWA, T. Characterization of beryllium and CVD diamond for synchrotron radiation beamline windows and x-ray beam monitor. **Proceedings- spie the international society for optical engineering**, v. 6705, 2007.

[30] FRAUNHOFER INSTITUTE. **CVD diamond**. Desenvolvido por Fraunhofer Institute. Germany. 2012. Disponível em: <[www.cvd-diamond.com/processing\\_en.htm](http://www.cvd-diamond.com/processing_en.htm)>. Acesso em: 04/05/2012.

[31] AWS COMMITTEE ON BRAZING AND SOLDERING. **Brazing Handbook**. 4 ed. Miami: American Welding Society, 1991. 495p. ISBN (0-87171-359-4).

[32] BAGNATO, O.R. **Estudo de juntas metal-cerâmicas brasadas com metal ativo para aplicações em ultra-alto vácuo**. 1992. 115p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 1992.

[33] WIKIPEDIA. **Capilaridade**.

Disponível em: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Capilaridade>> Acesso em: 13/01/2012.

[34] HYDRO. **Joining method**. Desenvolvido por Norsk Hydro ASA. Norway. 2012. Disponível em: <<http://www.hydro.com/en/Subsites/Hydro-Aluminium-Precision-Tubing/HVACR/Competences/Joining-Method/>>. Acesso em: 19/05/2012.

[35] SHAPIRO, A. **Titanium brazing**. Desenvolvido por A. Shapiro. Cleveland. 2007. Disponível em: <[www.titanium-brazing.com/services.html](http://www.titanium-brazing.com/services.html)>. Acesso em: 08/05/2012.

[36] CONTACT TECHNOLOGIES. **Products: electrical contact assemblies**. Desenvolvido por Contact technologies. St. Marys. 2001. Disponível em: <[contacttechnologies.com/electrical-contact-assemblies.htm](http://contacttechnologies.com/electrical-contact-assemblies.htm)>. Acesso em: 17/05/2012.

[37] FLOM, Y. Brazing in space: enabling the next frontier. **Welding Journal**, v. 84, p. 25-29., 2005.

[38] SUNG, James.; SUNG, Michael. The brazing of diamond. **Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v. 27, p. 382-393, 2009.

[39] SUN, F.; FENG, J.; Li, D. Bonding of CVD diamond thick films using an Ag-Cu-Ti brazing alloy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 115, p. 333-337, 2001.

[40] NAIDICH, Y.V.; UMANSKII, V.P.; LAVRINENKO, I.A. **Strenght of the Diamond-Metal Interface and Brazing of Diamonds**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2007. 167p. Disponível em: <[http://avaxhome.ws/ebooks/engineering\\_technology/strength\\_diamond\\_metal\\_interface\\_brazing.htm](http://avaxhome.ws/ebooks/engineering_technology/strength_diamond_metal_interface_brazing.htm)> Acesso em: 15 jun. 2011

[41] HSIEH, Yu-Chan.; LIN, Shun-Tian. Interfacial Bonding Strength between Brazing Alloys and CVD Diamond. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 18, p. 312-318, 2008

[42] SMITH, E.; DENT, G. **Modern raman spectroscopy – a practical approach**. John Wiley & Sons Ltd., 2005. 224p. ISBN (0-471-49668-5).

[43] LOBO, A.O.; MARTIN, A.A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J., CORAT, E.J. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

[44] CAMPOS, R.A. **Estudos da deposição de filmes de diamante CVD sobre carbeto de tungstênio, com interface controlada de boreto**. 2009. 109 p. (INPE- 15735-TDI/1481). Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009.

[45] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre, 2007. 60p. ISBN (978-85-7430-702-2)

[46] MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Santa Catarina: UFSC. 98p.

[47] HAINER, B. **Scanning electron microscopy primer**. University of Minnesota – Twin Cities, 2007. 29p.

[48] TOLEDO, R.C. **Estudo da solidificação da liga metálica eutética BiInSn em ambiente de microgravidade utilizando um tubo de queda livre, “drop tube”**. 2009. 118p. (INPE-15736-TDI/1482). Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais)-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2009.

[49] HANKE, L.D. **Handbook of analytical methods for materials**. Material Evaluation and Engineering Inc., 2001. 50p.

[50] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **C1161-02c: Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature**. set. 2008. 16p.

[51] KLOTZ, U.E.; LIU, C.; KHALID, F.A.; ELSENER, H.R. Influence of brazing parameters and alloy composition on interface morphology of brazed diamond. **Materials science & engineering**, v.495, p. 265-270, 2008.

