Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Francisco José Gomes da Silva

# Estudo da Estrutura e Comportamento Tribológico de Revestimentos Duros e Ultra-Duros Executados no Vácuo

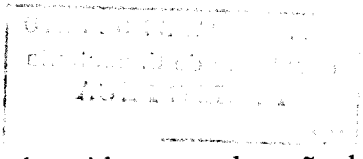
Porto, 2001

**FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO**
**Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial**

# Estudo da estrutura e comportamento tribológico de revestimentos duros e ultra-duros executados no vácuo

***Francisco José Gomes da Silva***

Mestre em Engenharia Mecânica
pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Dissertação submetida para a obtenção do grau de doutor
em
Engenharia Mecânica

Dissertação realizada sob a supervisão de

**Professor Doutor António Paulo Monteiro Baptista**
do Departamento de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
**e**
**Professora Doutora Maria Estela M. F. Pereira**
do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Porto, Novembro de 2001**

UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA
N.º 65166
CDU
Data 22/1/2003

# RESUMO

Os revestimentos duros têm assumido uma importância crescente em aplicações tribológicas. O diamante, devido à sua elevada dureza e condutividade térmica, tem sido alvo de muitas investigações com vista a esse tipo de aplicações. No entanto, devido à elevada instabilidade do C na presença do Fe, os revestimentos a diamante de substratos de aço nunca conheceram sucessos significativos.

Este trabalho pretendeu encontrar as melhores condições de síntese de diamante em substratos ferrosos, procedendo seguidamente a testes tribológicos de avaliação das eventuais vantagens fornecidas por este tipo de revestimento. A síntese do diamante foi efectuada por MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition). A sua morfologia e qualidade foram avaliadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM), Rugosimetria e Espectroscopia Raman. Os testes tribológicos foram realizados num equipamento de micro-abrasão e a avaliação do desgaste foi analisada por Microscopia Óptica, Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM + EDS) e Rugosimetria.

# ABSTRACT

Hard coatings have been assuming an important rule in tribological applications. Diamond coatings are very attractive for many of these applications and they are subject of an intensive investigation. However, due to the catalytic effect of Fe and large carbon solubility in it, diamond coatings on ferrous substrates never met significant successes.

To find the best conditions for diamond synthesis in ferrous substrates was the goal of this work. Afterwards, tribological tests were performed to investigate the eventual advantages of these coatings. The synthesis of the diamond was conducted by MPCVD (microwave plasma chemical vapour deposition). Morphology, quality and stress were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), profilometry and Raman spectroscopy. Tribological tests were accomplished in micro-abrasion equipment and the wear evaluation was analysed by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM + EDS) and profilometry.

# RÉSUMÉ

Les revêtements durs ont assumé un rôle très important dans les applications tribologiques. Les revêtements au diamant sont très intéressants pour beaucoup de ces applications et ils sont soumis à des études intensives. Cependant, dû à l'effet catalytique du Fe et à la grande solubilité du carbone dans ce métal, les couches de diamant sur des substrats ferreux n'ont jamais rencontré des succès considérables.

Trouver les meilleures conditions pour la synthèse du diamant sur des substrats ferreux était le but de ce travail. Ensuite, ont à exécuté des essais tribologiques pour enquêter sur les éventuels avantages de ces revêtements. La synthèse du diamant a été conduite par MPCVD (microwave plasma chemical vapour deposition). La morphologie, la qualité et le niveau de contraintes résiduelles ont été évalués par microscopie électronique à balayage (SEM), par rugosimetrie et par spectroscopie Raman. Les essais tribologiques ont été réalisés en utilisant une machine de micro-abrasion par sphère rotative et l'évaluation de l'usure a été analysée par microscopie optique, microscope électronique à balayage (SEM + EDS) et par rugosimetrie.

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar nesta secção, o meu reconhecido e vigoroso agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. Entendo no entanto que, pela importância da sua contribuição, devo destacar a colaboração das seguintes individualidades e instituições:

- Ao Professor Doutor António Paulo Monteiro Baptista, por ter acedido ser meu orientador, e ter delineado um tema enquadrado com os meus interesses. Não posso deixar de referir e agradecer a sua excelente orientação, dedicada, ponderada e respeitadora dos interesses, ambições e limitações do candidato. Devo também agradecer a confiança em mim depositada, o apoio técnico concedido na realização deste trabalho, as excelentes condições materiais concedidas (na forma, na quantidade e no tempo), e o incentivo dado, nos momentos em que o êxito deste trabalho esteve em causa.
- À Professora Doutora Estela Pereira, por ter acedido ser co-orientadora deste trabalho, pela confiança em mim depositada, pelos meios materiais postos à minha disposição e pelo apoio técnico concedido.
- Ao licenciado António José Fernandes, pela excelente colaboração prestada ao longo de todas as actividades desenvolvidas no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Agradeço com especial ênfase, a introdução que me proporcionou à operação com diversos equipamentos complexos (equipamento CVD, espectroscopia Raman, equipamento de "scratch"), a identificação de diversas ocorrências verificadas após as deposições, a transmissão de informações recolhidas na realização de trabalhos anteriores, o fornecimento de soluções para alguns problemas informáticos, a colaboração fabulosa prestada na realização de trabalhos destinados a publicações internacionais e o espírito de equipa que fomentou, desde o início dos meus trabalhos no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.
- À Doutora Florinda Costa, do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, pelo apoio prestado na elaboração de artigos para publicação internacional, no contacto com os órgãos responsáveis pelo registo de patentes na Universidade de Aveiro, e pelos contactos efectuados com vista à realização de análises de XRD.
- Ao Eng.º Fernando Campos, da empresa "Ricardo & Barbosa, Lda. – Cromoduro, Lda.), pela colaboração prestada na realização dos revestimentos de Cr duro.
- À Eng.ª Odete Nobre e ao Eng.º Eduardo Pires do CATIM (Lisboa), pela disponibilidade em atender em tempo útil os meus pedidos.
- Ao Eng.º Luís Carvalho e ao Sr. Teixeira, da firma "Dragão – Abrasivos, Lda." pela colaboração e disponibilidade demonstrada na resolução dos meus problemas.
- À Eng.ª Fernanda, do Dep. de Materiais da Universidade do Minho, pela colaboração e disponibilidade demonstrada para a realização das análises por AFM.
- Ao Professor Doutor Vasco Teixeira, Eng.º Alcino e Eng.º Peixoto do Dep. de Física da Universidade do Minho, pela tentativa de resolução dos problemas colocados pelas películas intermédias.
- Ao bolseiro da FCT, Eng.º João Duarte, pelo trabalho desenvolvido no Dep. de Física da Universidade do Minho em revestimentos PVD, e pela ajuda no tratamento das imagens de AFM.

- À Eng.ª Daniela Silva do CEMUP, pela colaboração e paciência demonstradas nas análises SEM.
- À Eng.ª Emília, do Dep. de Mecânica da FEUP, pela colaboração prestada no Laboratório de Metalografia.
- À Eng.ª Sónia Carla Mendes, pela preciosa ajuda prestada no tratamento de muitos artigos utilizados na revisão bibliográfica deste trabalho.
- Ao Instituto Superior de Engenharia do Porto / Instituto Politécnico do Porto, pela dispensa de serviço docente, no âmbito do PRODEP.
- Ao Professor Doutor António Magalhães do Departamento de Mecânica do ISEP, responsável pelo grupo disciplinar a que pertenço, pela compreensão demonstrada na distribuição de serviço no primeiro ano de realização deste trabalho, e pelo interesse e incentivo demonstrado ao longo de todo o trabalho.
- Ao Eng.º Armando Campos, pela ajuda na operação do sistema Hommelwerke T4000.
- Ao meu pai, pela disponibilidade demonstrada para me acompanhar, na maratona de contínuas deslocações a Aveiro, pela revisão ortográfica do texto, e pelo incentivo contínuo ao trabalho, e pelo optimismo mostrado nos momentos em que o sucesso deste trabalho, era uma autêntica miragem. À minha mãe, pelo apoio constante.
- À minha esposa, Emília Maria, e à minha filha, Sofia Isabel, pela privação de convívio que lhes causei.

# ÍNDICE


RESUMO ..... 3
ABSTRACT ..... 4
RÈSUMÉ ..... 5
AGRADECIMENTOS ..... 6
ÍNDICE ..... 8
LISTA DE FIGURAS E TABELAS ..... 13
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS ..... 24

1. INTRODUÇÃO ..... 28

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 30

2.1 As superfícies ..... 30
2.2 Os revestimentos ..... 30
2.2.1 Aplicações dos revestimentos: vantagens e desvantagens ..... 31
2.2.2 Aspectos tribológicos dos revestimentos ..... 32
2.2.3 Técnicas de deposição ..... 36
2.2.3.1 Técnica de deposição PVD ..... 38
2.2.3.2 Técnica de deposição CVD ..... 42
2.3 Técnicas de análise dos revestimentos ..... 43
2.3.1 Métodos de análise da morfologia ..... 45
2.3.1.1 Microscopia electrónica de varrimento (MEV / SEM) ..... 45
2.3.1.2 Microscopia de força atómica (AFM / STM) ..... 47
2.3.2 Métodos de análise da estrutura dos filmes ..... 48
2.3.2.1 Microscopia electrónica de transmissão (TEM) ..... 48
2.3.2.2 Difracção de raios-X (XRD) ..... 49
2.3.2.3 Catodoluminescência (CL) ..... 50
2.3.2.4 Espectroscopia Raman ..... 51
2.3.2.5 Espectroscopia de infravermelhos (IV / FT-IR) ..... 53
2.3.3 Métodos de avaliação da espessura ..... 53
2.3.4 Métodos de análise da rugosidade ..... 54
2.3.5 Métodos de avaliação da adesão ..... 56
2.3.5.1 Avaliação da adesão através de "scratch-tests" ..... 57
2.3.5.2 Avaliação da adesão através de "pull-off tests" ..... 58
2.3.5.3 Avaliação da adesão através de testes de indentação ..... 58
2.3.6 Métodos de avaliação da dureza ..... 61
2.3.7 Métodos de avaliação do módulo de Young ..... 66
2.3.8 Métodos de avaliação do estado de tensão ..... 70
2.3.9 Métodos de avaliação tribológica ..... 75
2.3.9.1 Configuração "pino-disco" para ensaios de deslizamento ..... 75
2.3.9.2 Configuração "esfera rotativa" para ensaios de abrasão ..... 76
2.4 Processos de nucleação e crescimento de filmes de diamante ..... 77
2.4.1 O Carbono ..... 77
2.4.2 Propriedades e características do diamante ..... 78
2.4.3 Síntese do diamante ..... 80
2.4.4 Processos CVD de síntese do diamante ..... 82
2.4.4.1 Síntese por microondas ..... 84
2.4.4.2 Síntese por filamento quente ..... 86

| | | |
|---|---|---|
| 2.4.4.3 | Síntese por jacto de plasma | 88 |
| 2.4.4.4 | Síntese por combustão | 89 |
| 2.4.5 | Nucleação e crescimento do diamante por CVD | 90 |
| 2.4.5.1 | Influência da natureza do substrato no processo de nucleação e crescimento do diamante | 95 |
| 2.4.5.2 | Influência da preparação dos substratos no processo de nucleação e crescimento do diamante | 98 |
| 2.4.5.3 | Influência do processo de síntese na nucleação e crescimento do diamante | 100 |
| 2.4.5.4 | Influência dos parâmetros de síntese no processo de nucleação e crescimento do diamante | 102 |
| 2.4.5.4.1 | Influência da composição da mistura gasosa no processo de nucleação e crescimento do diamante pelo método MPCVD | 102 |
| 2.4.5.4.2 | Influência da pressão no interior do reactor na nucleação e crescimento do diamante | 105 |
| 2.4.5.4.3 | Influência da potência de microondas na nucleação e crescimento do diamante | 107 |
| 2.4.5.4.4 | Influência da temperatura do substrato na nucleação e crescimento do diamante | 107 |
| 2.5 | Propriedades dos filmes de diamante | 110 |
| 2.5.1 | Morfologia e microestrutura dos filmes de diamante | 111 |
| 2.5.2 | O atrito e o desgaste nos filmes de diamante | 114 |
| 2.5.3 | As propriedades mecânicas e elásticas dos filmes de diamante | 118 |
| 2.5.4 | A qualidade dos filmes de diamante | 122 |
| 2.6 | Problemas relacionados com os filmes de diamante CVD | 124 |
| 2.6.1 | Defeitos nos filmes de diamante CVD | 124 |
| 2.6.2 | Tensões nos filmes de diamante CVD | 125 |
| 2.6.3 | A adesão dos filmes de diamante CVD | 127 |
| 2.7 | Filmes intermédios | 129 |
| 2.7.1 | Factores que conduzem à necessidade de aplicação de filmes intermédios | 129 |
| 2.7.2 | Funções e propriedades requeridas aos filmes intermédios | 130 |
| 2.7.3 | Os efeitos da espessura dos filmes intermédios | 132 |
| 2.7.4 | Tendências recentes na aplicação de filmes intermédios compósitos para substratos ferrosos, e respectivos resultados | 134 |
| 2.8 | Aplicações | 136 |
| 3 | TRABALHO PRÁTICO | 139 |
| 3.1 | Objectivos do trabalho prático | 139 |
| 3.2 | Planeamento dos trabalhos experimentais | 139 |
| 3.3 | Equipamento utilizado nos trabalhos experimentais | 142 |
| 3.3.1 | Equipamento de deposição CVD | 143 |
| 3.3.2 | Equipamento de microscopia electrónica de varrimento (MEV / SEM) | 147 |
| 3.3.3 | Equipamento de espectroscopia Raman | 148 |
| 3.3.4 | Equipamento de microscopia de força atómica (AFM) | 149 |
| 3.3.5 | Equipamento de análise da adesão ("Scratch-Test") | 151 |
| 3.3.6 | Equipamento de análise da rugosidade | 153 |
| 3.3.7 | Equipamento utilizado na realização de ensaios tribológicos | 154 |
| 3.4 | Selecção dos substratos | 157 |
| 3.5 | Preparação e caracterização das amostras | 160 |

| | | |
|---|---|---|
| 3.5.1 | Geometria das amostras | 160 |
| 3.5.2 | Preparação inicial das amostras | 161 |
| 3.5.3 | Caracterização da superfície de trabalho das amostras | 161 |
| 3.5.3.1 | Análise por SEM da morfologia da superfície de trabalho das amostras | 161 |
| 3.5.3.2 | Análise convencional da rugosidade da superfície de trabalho das amostras | 163 |
| 3.5.3.3 | Análise por microscopia de força atómica da superfície de trabalho das amostras | 163 |
| 3.6 | Preparação das amostras para a deposição de diamante | 168 |
| 3.7 | Síntese do diamante por CVD | 169 |
| 3.7.1 | Procedimento de operação com o sistema ASTeX PDS-18 | 170 |
| 3.8 | Tentativa de síntese directa do diamante sobre substratos ferrosos - Primeira série de deposições CVD | 171 |
| 3.8.1 | Parâmetros de deposição CVD | 171 |
| 3.8.2 | Análise dos resultados obtidos | 172 |
| 3.8.2.1 | Análise por SEM das deposições efectuadas | 172 |
| 3.8.2.2 | Análise por espectroscopia Raman dos filmes obtidos | 176 |
| 3.8.3 | Conclusões acerca da primeira série de deposições de diamante | 179 |
| 3.9 | Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos contendo um filme intermédio – Segunda série de deposições CVD | 180 |
| 3.9.1 | Caracterização dos filmes intermédios | 181 |
| 3.9.1.1 | Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios | 181 |
| 3.9.1.2 | Análise da rugosidade dos filmes intermédios | 182 |
| 3.9.1.3 | Análise da adesão dos filmes intermédios | 183 |
| 3.9.2 | Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios, para a síntese de diamante | 189 |
| 3.9.3 | Parâmetros utilizados na segunda série de deposições CVD | 190 |
| 3.9.4 | Análise dos resultados obtidos | 193 |
| 3.9.4.1 | Análise por SEM das deposições efectuadas | 193 |
| 3.9.4.2 | Microanálise por raios-X (EDS) | 201 |
| 3.9.4.3 | Análise dos filmes por espectroscopia Raman | 203 |
| 3.9.5 | Conclusões acerca da segunda série de deposições de diamante | 208 |
| 3.10 | Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio compósito – Terceira série de deposições de CVD | 210 |
| 3.10.1 | Fabricação dos filmes intermédios compósitos | 212 |
| 3.10.2 | Caracterização dos filmes intermédios utilizados na terceira série de deposições | 213 |
| 3.10.2.1 | Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios | 213 |
| 3.10.2.2 | Análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos | 214 |
| 3.10.3 | Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios compósitos, para a síntese de diamante por CVD | 215 |
| 3.10.4 | Parâmetros utilizados na terceira série de deposições CVD | 216 |
| 3.10.5 | Análise dos resultados obtidos | 220 |
| 3.10.5.1 | Análise por SEM das deposições efectuadas | 220 |
| 3.10.5.2 | Análise dos filmes por espectroscopia Raman | 233 |
| 3.10.6 | Conclusões sobre a terceira série de deposições CVD | 238 |
| 3.11 | Tentativa de síntese do diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio multi-camada de Ni/Cu/Ti – Quarta série de deposições CVD | 239 |
| 3.11.1 | Caracterização dos filmes intermédios multi-camada de Ni/Cu/Ti | 241 |

| | | |
|---|---|---|
| 3.11.1.1 | Análise por SEM da morfologia e espessura da estrutura multi-camada. | 241 |
| 3.11.1.2 | Análise da adesão dos filmes multi-camada de Ni/Cu/Ti | 244 |
| 3.11.1.3 | Análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos | 245 |
| 3.11.2 | Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios multi-camada, para a síntese de diamante por CVD | 246 |
| 3.11.3 | Parâmetros utilizados na quarta série de deposições CVD | 246 |
| 3.11.4 | Análise dos resultados obtidos | 248 |
| 3.11.4.1 | Análise por SEM das deposições efectuadas | 248 |
| 3.11.4.2 | Análise dos filmes por espectroscopia Raman | 257 |
| 3.11.4.3 | Análise da adesão por microindentação | 262 |
| 3.11.5 | Conclusões sobre a quarta série de deposições CVD | 264 |
| 3.12 | Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio multi-camada Cu/Ti e Cu/Cr – Quinta série de deposições CVD | 265 |
| 3.12.1 | Fabricação dos filmes intermédios multi-camada | 267 |
| 3.12.2 | Caracterização dos filmes intermédios utilizados na quarta série de deposições | 268 |
| 3.12.2.1 | Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios | 268 |
| 3.12.2.2 | Análise da adesão dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições CVD | 273 |
| 3.12.2.3 | Análise da rugosidade dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições CVD | 275 |
| 3.12.3 | Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios multi-camada, para a síntese de diamante | 276 |
| 3.12.4 | Parâmetros utilizados na quinta série de deposições CVD | 276 |
| 3.12.5 | Análise dos resultados | 277 |
| 3.12.5.1 | Análise por SEM das deposições efectuadas | 277 |
| 3.12.5.2 | Análise dos filmes por espectroscopia Raman | 288 |
| 3.13 | Análise tribológica das amostras seleccionadas | 291 |
| 3.13.1 | Avaliação da rugosidade superficial das amostras seleccionadas | 291 |
| 3.13.2 | Avaliação da resistência ao desgaste por micro-abrasão | 292 |
| 3.13.2.1 | Adaptação das amostras ao equipamento de ensaio PLINT TE66 | 292 |
| 3.13.2.2 | Condições de ensaio | 293 |
| 3.13.2.3 | Procedimentos gerais utilizados nos ensaios de desgaste por micro-abrasão | 295 |
| 3.12.2.4 | Resultados da medição das crateras de desgaste | 296 |
| 3.13.2.5 | Cálculo do volume de material removido | 297 |
| 3.13.2.6 | Cálculo da distância de escorregamento | 298 |
| 3.13.2.7 | Cálculo das pressões teóricas de contacto | 298 |
| 3.13.2.8 | Análise dos resultados obtidos nos ensaios de desgaste | 300 |
| 3.13.2.6.1 | Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as as amostras provenientes da segunda série de deposições CVD | 300 |
| 3.13.2.6.2 | Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as as amostras provenientes da terceira série de deposições CVD | 307 |
| 3.13.2.6.3 | Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as as amostras provenientes da quarta série de deposições CVD | 316 |
| 4 | CONCLUSÕES | 330 |
| 5 | PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS | 333 |

6 REFERÊNCIAS..... 334

ANEXO A..... 348

# LISTA DE FIGURAS E DE TABELAS

## FIGURAS


Figura 2.1 Zonas de um sistema tribológico substrato/revestimento [1]
Figura 2.2 Variáveis de um processo tribológico de contacto entre duas superfícies com movimento relativo de deslizamento [2]
Figura 2.3 Esquema das modificações macromecânicas provocadas pelo movimento de deslizamento de um corpo sobre uma superfície revestida, tendo em conta a diferença de durezas, espessura do revestimento, rugosidade das superfícies e libertação de partículas de desgaste [1]
Figura 2.4 Esquema dos mecanismos de desgaste desenvolvidos pelo movimento de deslizamento de um corpo sobre uma superfície revestida, tendo em conta a diferença de durezas, espessura do revestimento, rugosidade das superfícies e libertação de partículas de desgaste [1]
Figura 2.5 Diagrama esquemático simplificado das técnicas de realização de revestimentos [1]
Figura 2.6 Gama de temperaturas utilizada por alguns processos de deposição [1]
Figura 2.7 Diagrama esquemático abreviado de algumas das variantes desenvolvidas com base na técnica PVD / PAPVD [1]
Figura 2.8 Representação esquemática da interacção das partículas emitidas por projecção catódica com a superfície sobre a qual são projectadas [8]
Figura 2.9 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD de evaporação e de projecção catódica [5]
Figura 2.10 Diagrama esquemático abreviado das diversas variantes desenvolvidas em torno do processo CVD [1]
Figura 2.11 Microscopia electrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio electrónico de varrimento [8] e imagens da morfologia de superfícies de diamante obtidas através de microscopia electrónica de varrimento [Trabalho próprio]
Figura 2.12 Representação esquemática do princípio em que assenta a análise Raman [8]
Figura 2.13 Diagrama esquemático do funcionamento de um espectroscopio Raman [45]
Figura 2.14 Representação esquemática dos diversos métodos de avaliação da espessura em revestimentos finos [45]
Figura 2.15 Representação esquemática de um sistema de palpagem de um perfilometro [48]
Figura 2.16 Diagrama esquemático da avaliação da adesão por (a) "*scratch-tests*" [1] e por (b) "*pull-off tests*" [8]
Figura 2.17 Geometria dos indentadores (a) Vickers e (b) Knoop [1]
Figura 2.18 Definição dos parâmetros geométricos do contacto indentador - amostra [8]
Figura 2.19 Diagrama esquemático do analisador mecânico dinâmico *Perkin Elmer DMA 7e* destinado à avaliação do módulo de Young de revestimentos [33]
Figura 2.20 Representação esquemática do método de curvatura [69]
Figura 2.21 Diagrama esquemático da configuração pino-disco
Figura 2.22 Diagrama esquemático de um equipamento de ensaios tribológicos tipo "pino-disco" [1]
Figura 2.23 Representação esquemática da configuração "esfera rotativa"

Figura 2.24 Configuração das estruturas da (a) grafite e do (b) diamante [102]
Figura 2.25 Diagrama de fases do Carbono [42,111,116]
Figura 2.26 Representação esquemática do princípio do processo CVD [121]
Figura 2.27 Correlação entre a temperatura da fase gasosa e a taxa de crescimento, em diversos processos de síntese de diamante [127]
Figura 2.28 Diagrama esquemático de reactores CVD de plasma activado por microondas: (a) reactor tipo NIRIM e (b) reactor tipo "Bell-Jar" [122]
Figura 2.29 Diagrama esquemático dos sistemas de deposição CVD por microondas a 2.45GHz da ASTeX [122]
Figura 2.30 Forma dos cristais em função do valor do parâmetro de crescimento $\alpha^P$ [14]
Figura 2.31 Distribuição do diâmetro das partículas, numa deposição de 1 minuto, em vários substratos metálicos [194]
Figura 2.32 Evolução da microestrutura do diamante com o incremento da relação "Hidrocarbonetos – Hidrogénio" [228]
Figura 2.33 Diagrama ternário C-H-O inicialmente proposto por Bachmann et al. para as misturas gasosas utilizadas no processo MPCVD [248]
Figura 2.34 Variação da (a) densidade de nucleação e da (b) taxa de crescimento dos filmes de diamante em sistemas MPCVD, em função da temperatura do substrato [223]
Figura 3.1 Fluxograma de orientação para os trabalhos experimentais: hipótese A
Figura 3.2 Fluxograma de orientação para os trabalhos experimentais: hipótese B
Figura 3.3 Imagem do aspecto global do sistema ASTeX – PDS 18
Figura 3.4 Vista lateral do reactor MPCVD da ASTeX
Figura 3.5 Imagem da parte superior do sistema ASTeX – PDS 18
Figura 3.6 Aspecto geral do equipamento SEM JEOL JSM-35C
Figura 3.7 Aspecto global do equipamento SEM JEOL JSM-6301F
Figura 3.8 Imagem do aspecto geral do equipamento de espectroscopia Raman JOBIN YVON T64000
Figura 3.9 Aspecto geral do equipamento de AFM - DIGITAL INSTRUMENTS
Figura 3.10 Aspecto do módulo de análise do equipamento AFM
Figura 3.11 Aspecto da máquina de realização de "scratch-test" CSEM
Figura 3.12 Imagem da cabeça da máquina CSEM REVETEST
Figura 3.13 Aspecto global do rugosímetro portátil HOMMEL TESTER T500
Figura 3.14 Aspecto da interface com o utilizador do *software* Turbo DataWin, que acompanha o rugosímetro HOMMEL TESTER T500 (versão em alemão)
Figura 3.15 Aspecto geral do equipamento PLINT TE66 MICROSCALE ABRASION TESTER, instalado no laboratório do CETRIB – FEUP
Figura 3.16 Aspecto geral do tribómetro PLINT TE66
Figura 3.17 Vista de pormenor do veio de accionamento e zona de contacto, entre a esfera e a amostra
Figura 3.18 Geometria dos provetes utilizados (a) inicialmente e (b) posteriormente
Figura 3.19 Aspecto da morfologia das superfícies dos substratos de (a) ferro fundido nodular e (b) aço VANADIS 10, após preparação das mesmas
Figura 3.20 Aspecto da morfologia da superfície das amostras de aço ARK J 31, segundo a direcção (a) transversal e (b) longitudinal
Figura 3.21 Representação tridimensional da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido, após preparação inicial, realizada por microscopia de força atómica
Figura 3.22 Imagem da textura e parâmetros de rugosidade da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido, após preparação inicial, obtidos por análise de microscopia de força atómica

Figura 3.23 Análise da topografia da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido, efectuada por microscopia de força atómica
Figura 3.24 Representação tridimensional da superfície de trabalho das amostras do aço VANADIS 10, após preparação inicial, realizada por microscopia de força atómica
Figura 3.25 Imagem da textura e parâmetros de rugosidade da superfície de trabalho das amostras de aço VANADIS 10, após preparação inicial, obtidos por análise de microscopia de força atómica
Figura 3.26 Análise da topografia da superfície de trabalho das amostras de aço VANADIS 10, efectuada por microscopia de força atómica
Figura 3.27 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 21 (x2000)
Figura 3.28 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 22 (x2000)
Figura 3.29 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 21 (x10000)
Figura 3.30 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 22 (x10000)
Figura 3.31 Aspecto da degradação das faces dos cristais mais expostos ao plasma na amostra 21 (x35000)
Figura 3.32 Aspecto da morfologia da interface filme de diamante/substrato na amostra 22 (x10000)
Figura 3.33 Espectro Raman da face externa do filme de diamante obtido sobre a amostra 21
Figura 3.34 Espectro Raman do lado da interface do filme de diamante, obtido sobre a amostra 21
Figura 3.35 Espectro Raman da face externa do filme de diamante obtido sobre a amostra 22
Figura 3.36 Espectro Raman do lado da interface do filme de diamante obtido sobre a amostra 22
Figura 3.37 Imagens da morfologia e espessura dos filmes intermédios de (a) Ti (PVD), (b) Cr (PVD) e (c) Cr duro electrodepositado
Figura 3.38 Imagem dos sulcos relativos aos "scratch-test" realizados sobre uma amostra revestida com Ti (PVD), com uma carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco inferior)
Figura 3.39 Imagem dos sulcos relativos aos "scratch-test" realizados sobre uma amostra revestida com Ti (PVD), com uma carga normal compreendida entre 40 e 95N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco superior)
Figura 3.40 Imagem dos sulcos relativos aos "scratch-test" realizados sobre uma amostra revestida com Cr (PVD), com uma carga normal compreendida entre 0 e 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica
Figura 3.41 Imagem dos sulcos relativos aos "scratch-test" realizados sobre uma amostra revestida com Cr (PVD), com uma carga normal compreendida entre 20 e 80N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco superior)
Figura 3.42 Imagem dos sulcos relativos aos "scratch-test" realizados sobre uma amostra revestida com Cr duro, com uma carga normal compreendida entre 0 e 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco inferior)
Figura 3.43 Imagem da superfície de uma amostra de aço VANADIS 10, revestida com Cr duro por electrodeposição, após uma preparação do tipo B

Figura 3.44 Aspecto da morfologia dos filmes relativos às amostras (a) D15 e (b) F2 (x10000)
Figura 3.45 Comparação entre (a) a morfologia lisa da amostra F1 (x10000) e (b) a morfologia assente em nucleações secundárias da amostra A14 (x5000)
Figura 3.46 Comparação entre a morfologia assente em nucleações secundárias da amostra (a) A8 e (b) A13, e a morfologia lisa das amostras (c) D15 e (d) F2 (x500)
Figura 3.47 Imagens da evolução do tamanho do grão (a) do centro para (b) a periferia, na amostra F5 (x5000)
Figura 3.48 Imagens das heterogeneidades do tamanho do grão, ocorridos de forma extrema na amostra F8 (x10000)
Figura 3.49 Imagens da evolução das fendas através (a) de um filme, na amostra A7 (x2000), e (b) num agregado de cristais de diamante, na amostra A8 (x7500)
Figura 3.50 Imagens que ilustram a manutenção dos filmes intermédios solidários com o substrato, mesmo após a delaminação dos filmes de diamante ((a) amostra A12 (x2000) e (b) amostra A9 (x7500))
Figura 3.51 Imagens da fragmentação sofrida pelo filme de diamante na amostra F6 ((a) (x30) e (b) (x850))
Figura 3.52 Imagens da superfície das amostras (a) B11 (x10000) e (b) B12 (x10000), que (entre outras) demonstraram uma nucleação muito deficiente
Figura 3.53 Imagens das manchas escuras presentes na superfície das amostras (a) A3 (x10000) e (b) A4 (x7500)
Figura 3.54 Imagens da superfície das amostras (a) A1 (x2400) e (b) A5 (x2000), que (entre outras) possuíam defeitos localizados de nucleação
Figura 3.55 Espectros EDS relativos à microanálise (a) global, (b) de um arrancamento e (c) de uma zona escura da amostra A14
Figura 3.56 Espectro Raman recolhido no centro da amostra A11
Figura 3.57 Espectro Raman recolhido no bordo da amostra A11
Figura 3.58 Espectro Raman recolhido num bordo do filme de diamante, junto de uma pequena delaminação na amostra A11
Figura 3.59 Espectro Raman recolhido no bordo da amostra F1
Figura 3.60 Espectro Raman recolhido sobre o centro da amostra F5
Figura 3.61 Espectro Raman recolhido sobre o centro da amostra A1
Figura 3.62 Imagens do diamante sintetizado sobre um filme de Cu electrodepositado ((a) (x500) e (b) (x10000))
Figura 3.63 Imagens da morfologia (a) de topo (x500) e (b) em corte (x600), e espessura dos filmes compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante
Figura 3.64 Imagens da nucleação e crescimento de diamante, numa amostra provida de filme intermédio compósito de Ni + partículas de diamante
Figura 3.65 Imagens da morfologia relativamente homogénea, apresentada (entre outras) pelas amostras "Drag 10" e "Drag 16" (x25)
Figura 3.66 Imagens da morfologia pouco homogénea, apresentada (entre outras) pelas amostras "Drag 17" e "Drag 21" (x25)
Figura 3.67 Imagens de defeitos de nucleação e crescimento de diamante, em zonas bem definidas das amostras "Drag 3" (x30) e "Drag 18" (x25)
Figura 3.68 Imagens de descontinuidades dos filmes de diamante, dispostas de forma alinhada (entre outras) nas amostras "Drag 11" e Drag 15" (x25)
Figura 3.69 Imagens da morfologia da superfície de algumas amostras, em que foi registada uma preponderância acentuada para o crescimento de cristalites

muito pequenas de diamante, sobre os grãos de diamante já implantados na matriz, (entre outras) nas amostras "Drag 6" e "Drag 7" (x500)
Figura 3.70 Imagens do crescimento epitaxial registado em diversas amostras, sobre as partículas inseridas na matriz ((a) amostra "Drag 7" (x10000), (b) amostra "Drag 5" (x3500), (c) amostra "Drag 10" (x2500) e (d) "Drag 5" (x10000))
Figura 3.71 Imagens do crescimento epitaxial registado em diversas amostras, sobre as partículas inseridas na matriz ((a) amostra "Drag 7" (x3500) e (b) amostra "Drag 21" (x2500))
Figura 3.72 Imagens relativas à morfologia relativamente homogénea da amostra "Drag 14" (x1000)
Figura 3.73 Imagens do desenvolvimento diferenciado do diamante, sobre os filmes de Cu e partículas de diamante inseridas na matriz ((a) amostras "Drag 9" e (b) "Drag 11" (x500))
Figura 3.74 Imagens de cristais de diamante de grandes dimensões, desenvolvidos e integrados em filmes de grão relativamente pequeno ((a) amostras "Drag 9" (x1500) e (b) "Drag 12" (x10000))
Figura 3.75 Aspecto da morfologia do diamante sintetizado sobre o Cu do filme intermédio compósito, perante um conjunto favorável de parâmetros de deposição ((a) amostras "Drag 3" (x5000) e "Drag 11" (x5000))
Figura 3.76 Aspecto da morfologia do diamante sintetizado sobre o Cu do filme intermédio compósito, perante um conjunto favorável de parâmetros de deposição ((a) amostras "Drag 21" (x5000) e "Drag 15" (x5000))
Figura 3.77 Imagens das fissuras registadas em diversos filmes de diamante ((a) amostras "Drag 8" (x3500) e "Drag 21" (x5000))
Figura 3.78 Imagens que ilustram a forma como as fissuras progridem, mesmo através de grãos e aglomerados de diamante ((a) amostras "Drag 14" (x2500) e "Drag 15" (x5000))
Figura 3.79 Imagens que ilustram as fendas verificadas em alguns filmes de diamante, realizados nesta série de deposições ((a) amostra "Drag 9" (a) (x450) e (b) (x500))
Figura 3.80 Microanálise por raios-X efectuada sobre (a) uma zona com filme de diamante aderente ao filme compósito, e (b) sobre uma zona isenta de diamante na amostra "Drag 9"
Figura 3.81 (a) Imagem relativa à fractura horizontal de um cristal inserido na matriz da amostra "Drag 21" (x1000), da qual se apresenta um pormenor (b) com maior ampliação (x5000)
Figura 3.82 Microanálise por raios-X efectuada sobre (a) o ponto P1, referente ao filme de diamante desenvolvido por CVD, e (b) o ponto P2, referente à superfície de fractura da partícula de diamante inserida na matriz
Figura 3.83 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra "Drag 10"
Figura 3.84 Espectro Raman obtido sobre o centro (pico) da amostra "Drag 10"
Figura 3.85 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 10"
Figura 3.86 Espectro Raman obtido sobre o bordo (pico) da amostra "Drag 10"
Figura 3.87 Espectro Raman obtido sobre o bordo (pico) da amostra "Drag 13"
Figura 3.88 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 15"
Figura 3.89 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 8"
Figura 3.90 Imagem da vista em corte da estrutura multi-camada Ni/Cu/Ti, utilizada nesta série de deposições (electrões rectrodifundidos) (x2000)
Figura 3.91 Espectros resultantes das microanálises realizadas sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da imagem da figura 3.90

Figura 3.92 Imagens do aspecto da morfologia dos filmes multi-camada Ni/Cu/Ti ((a) (x1000) e (b) (x2000))
Figura 3.93 Imagem do gráfico relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra com Ni/Cu electrodepositado, com carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica
Figura 3.94 Imagem do gráfico relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra revestida com Ni/Cu/Ti, com carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica
Figura 3.95 Imagens de baixa ampliação, que ilustram o aspecto geral da superfície das amostras CT4 e CT6 (x25)
Figura 3.96 Imagens de baixa ampliação, que ilustram o aspecto geral da superfície das amostras CT7 e CT10 (x25)
Figura 3.97 Imagens da morfologia das amostras (a) CT2 e (b) CT1 (x500)
Figura 3.98 Imagens que ilustram a forma como as fissuras progridem indiscriminadamente, através dos aglomerados de cristalites, nas amostras (a) CT1 e (b) CT2 (x5000)
Figura 3.99 Imagens que ilustram a forma como as fissuras (a) tem origem e/ou destino em micro-defeitos de nucleação ((CT1 (x5000)), e (b) como se ramificam ((CT5) (x5000))
Figura 3.100 Imagens que ilustram a diferença de morfologia dominante entre as amostras CT1 ((a) (x2500) e (c) (x5000)) e CT2 ((b) (x2500) e (d) (x5000))
Figura 3.101 Imagens que ilustram a diferença de morfologia verificada como resultado de pequenos ajustes nos parâmetros de deposição, efectuados nas amostras (a) CT3, (b) CT5, (c) CT6 e (d) CT9 (x5000), todas sujeitas ao mesmo tempo de deposição
Figura 3.102 Imagens da morfologia das amostras (a) CT7 (x500) e (b) CT10 (x500), realizadas com um tempo de deposição mais longo
Figura 3.103 Imagens que ilustram a forma como o crescimento se efectua nos cristalites de maiores dimensões, formados nas amostras (a) CT7 (x5000) e (b) CT10 (x5000), em deposições mais longas
Figura 3.104 Imagens que ilustram a morfologia da amostra CT4 (a) no bordo (x5000) e (b) no centro (x5000)
Figura 3.105 Imagens que ilustram as manchas escuras, observadas sobre o filme desenvolvido na amostra CT8 ((a) (x500) e (b) (x5000))
Figura 3.106 Espectro relativo à microanálise por raios-X, efectuada sobre a película escura da imagem (b) da figura 3.105
Figura 3.107 Imagens da secção do filme sintetizado sobre a amostra CT11 ((a) com electrões secundários e (b) com electrões rectrodifundidos (x500))
Figura 3.108 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra CT2
Figura 3.109 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra CT2
Figura 3.110 Espectro Raman obtido sobre o centro (aglomerado) da amostra CT2
Figura 3.111 Espectro Raman obtido sobre o bordo (aglomerado) da amostra CT2
Figura 3.112 Espectro Raman obtido sobre um bordo de uma fissura do filme na amostra CT2
Figura 3.113 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra CT7
Figura 3.114 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra CT7
Figura 3.115 Espectro Raman obtido sobre um aglomerado do centro da amostra CT7
Figura 3.116 Espectro Raman obtido sobre um aglomerado do bordo da amostra CT7

Figura 3.117 Imagens (a) global (x200) e (b) do fundo da microindentação (x3000), efectuada com a carga máxima de 100N, sobre a amostra CT8
Figura 3.118 Imagens (a) global (x200) e (b) do fundo da microindentação (x3000), efectuada com a carga máxima de 200N, sobre a amostra CT8
Figura 3.119 Imagens da microindentação com a carga normal máxima (a) de 100N (x200) e (b) de 200N (x150), sobre a amostra CT7
Figura 3.120 Espectro resultante da microanálise por raios-X, efectuada sobre o fundo da microindentação realizada sobre a amostra CT7, com a carga normal máxima de 200N
Figura 3.121 Aspecto da morfologia da superfície dos filmes multi-camada, electrodepositados Ni/Cu/Cr (x2000)
Figura 3.122 Aspecto da secção transversal dos filmes multi-camada electrodepositados Ni/Cu/Cr (x2000)
Figura 3.123 Aspecto dos espectros resultantes das microanálises efectuadas sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da imagem (b) da figura 3.122
Figura 3.124 Imagem da secção transversal do filme com a referência 55UA, constituído por filmes de Cu e Ti, realizados por PVD (x5000)
Figura 3.125 Imagem de topo, do filme com a referência 55UA, constituído por filmes de Cu e Ti, realizados por PVD (x10000)
Figura 3.126 Imagem da secção transversal do filme com a referência 54UA, constituído por um filme de Si, realizado por PVD (x15000)
Figura 3.127 Imagem do sulco relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra revestida com filme intermédio multi-camada de Ni/Cu/Cr, com uma carga normal compreendida entre 4 e 160N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica
Figura 3.128 Imagens que ilustram dois tipos diferentes de superfície de fractura dos filmes de diamante, registados na amostra CC1 ((a) com vista a 40° (x1200) e (b) vista de topo (x1500))
Figura 3.129 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2 e (c) Z3, da figura 3.128 (c)
Figura 3.130 Imagens que ilustram a fractura do filme de diamante, como resultado de um estado de tensão menos favorável, devido a uma depressão do substrato/filme intermédio ((a) vista de topo (x300) e (b) vista a 40° (x200))
Figura 3.131 Imagens que ilustram a superfície de fractura do filme de diamante, numa zona interna de uma das fissuras da figura 1.130 ((a) electrões secundários e (b) rectrodifundidos (x3000, a 40°))
Figura 3.132 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da figura 3.131 (b)
Figura 3.133 Imagens que ilustram a superfície de fractura do filme sintetizado na amostra CC2 (vista a 40°) ((a) (x5000) e (b) (x7000))
Figura 3.134 Imagens que ilustram (a) a morfologia do filme sintetizado na amostra CC3 (x500) e (b) a forma como os fragmentos do filme ficaram dispersos sobre a superfície da amostra, após o arrefecimento (x200)
Figura 3.135 Imagens que ilustram (a) a forma como a superfície da amostra 56UA se apresentava no final das deposições (x180), e (b) a grande heterogeneidade do tamanho do grão, verificada nesta amostra (x10000)
Figura 3.136 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, e (b) Z2, da figura 3.135 (a)

Figura 3.137 Imagens que ilustram a geometria dos fragmentos que permaneceram aderentes à superfície da amostra 57UA, após a conclusão da deposição ((a) (x180) e (b) (x1000))
Figura 3.138 Representação esquemática do efeito de dilatação/contracção, produzido nas estrias da amostra e filme de diamante, durante o processo CVD
Figura 3.139 Imagens que ilustram a morfologia apresentada pela amostra 55UA.2 ((a) (x2500) e (b) (x2500) (vista a 25°))
Figura 3.140 Imagens que revelam a forma como as fissuras se apresentavam, no filme desenvolvido sobre a amostra 55UA.2 ((a) (x25) e (b) (x2500))
Figura 3.141 Imagens da secção transversal do filme realizado sobre a amostra 55UA.2, (a) ainda solidário com o filme intermédio e o substrato, e (b) já destacado da amostra (x1000)
Figura 3.142 Imagens da nucleação registada sobre ((a) e (b)) o centro e ((c) e (d)) o bordo da amostra 61UA ((x10000) e (x500))
Figura 3.143 Espectro Raman recolhido sobre o filme (aderente) situado no centro da amostra CC2
Figura 3.144 Espectro Raman recolhido sobre um fragmento livre do filme da amostra CC2
Figura 3.145 Espectro Raman recolhido sobre o filme (aderente) situado no centro da amostra 59UA
Figura 3.146 Espectro Raman recolhido sobre um fragmento livre do filme da amostra 59UA
Figura 3.147 Espectro Raman relativo à análise da superfície da amostra 61UA
Figura 3.148 Desenho dos suportes destinados à fixação das amostras (a) circulares e (b) quadrangulares, à estrutura do equipamento de ensaio PLINT TE66
Figura 3.149 Gráfico comparativo do volume desgastado nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas da segunda fase de deposições
Figura 3.150 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento
Figura 3.151 Cratera provocada pela realização de 500 ciclos na amostra A12, analisada com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos (x65)
Figura 3.152 Imagens do bordo de entrada da cratera referente ao ensaio de 500 ciclos na amostra A12, analisada com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos (x600)
Figura 3.153 Imagem da fractura do filme de diamante da amostra A12, junto ao bordo de entrada de uma cratera referente a um ensaio de 500 ciclos (x5000)
Figura 3.154 Cratera provocada pela realização de 500 ciclos na amostra A14, analisada com (a) electrões secundários e (b) rectrodifundidos (x70)
Figura 3.155 Espectros relativos às microanálises por raios-X, efectuadas sobre a cratera da imagem 3.154 (b)
Figura 3.156 Imagens ((a) e (b)) do aspecto global das partículas abrasivas, após a primeira série de ensaios (x500), e ((c) e (d)) pormenor da observação de pequenas partículas metálicas, arrancadas durante o contacto (x5500)
Figura 3.157 Espectros relativos às microanálises efectuadas sobre (a) as partículas abrasivas em geral, após os ensaios de desgaste, e (b) a partícula sobreposta da imagem da figura 3.156 (c)
Figura 3.158 Gráfico comparativo do volume desgastado, nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas a partir da terceira fase de deposições
Figura 3.159 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento

Figura 3.160 Imagens dos danos provocados na amostra "Drag 19", após a realização de ((a) e (b)) 700 ciclos, e ((c) e (d)) 500 ciclos (x33)
Figura 3.161 Imagens da cratera e danos adjacentes, provocados pela realização de um ensaio de 500 ciclos, sobre a amostra "Drag 13" ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)) (x50)
Figura 3.162 Espectros resultantes das microanálises por raios-X, efectuadas nas zonas 1 e 2 da imagem da figura 3.160 (b)
Figura 3.163 Imagens de uma das muitas partículas de diamante, que continuam inseridas na matriz da amostra "Drag 13", mesmo após a realização dos ensaios de desgaste (x10000)
Figura 3.164 Espectros relativos às microanálises por raios-X, efectuadas sobre os pontos 1 e 2 da figura 3.163 (b)
Figura 3.165 Imagens dos vestígios de deformação plástica causada pela passagem das partículas abrasivas, na entrada da zona de contacto, numa cratera da amostra "Drag 15", correspondente a 700 ciclos ((a) (x1800) e (b) (x6000))
Figura 3.166 Imagens correspondentes a uma delaminação do filme intermédio, verificada junto à zona central de contacto, numa cratera correspondente à realização de 500 ciclos, sobre a amostra "Drag 15" (x200)
Figura 3.167 Espectros relativos às microanálises por raios-X, efectuadas sobre as zonas 1 e 2 da imagem da figura 3.166 (b)
Figura 3.168 Imagem da amostra das partículas abrasivas com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos, após a realização de todos os ensaios da segunda série (x500)
Figura 3.169 Espectro referente à microanálise da amostra representada na figura 3.168
Figura 3.170 Imagem de alguns dos fragmentos libertados pelas amostras, durante a realização da segunda série de ensaios de desgaste (x6500)
Figura 3.171 Espectro relativo à microanálise realizada sobre as partículas sobrepostas, observadas na figura 3.170
Figura 3.172 Gráfico comparativo do volume desgastado, nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas a partir da quarta fase de deposições
Figura 3.173 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento
Figura 3.174 Imagens de uma cratera correspondente a um ensaio de 500 ciclos, efectuado sobre a amostra CT6 (x70)
Figura 3.175 Espectros correspondentes às microanálises efectuadas sobre as zonas (a) 1 e (b) 2, da imagem da figura 3.174 (b)
Figura 3.176 Imagens correspondentes ao bordo inferior da cratera, relativa a um ensaio de 500 ciclos, efectuado sobre a amostra CT6 (x750)
Figura 3.177 Imagens da zona de contacto da amostra CT7, (a) após a realização de 10000 ciclos, com uma carga normal de 0.25N (x33), e (b) pormenor da extremidade de um aglomerado de diamante sujeito a desgaste (x230)
Figura 3.178 Imagens da zonas de contacto, referentes aos ensaios de 10000 ciclos com (a) 0.5N, e (b) 1N, na amostra CT10 ((a) (x40) e (b) (x45))
Figura 3.179 Imagens que ilustram a textura deixada nas extremidades dos aglomerados de cristalites de diamante, pelos ensaios de (a) 10000 ciclos/1N (x500), e (b) 10000 ciclos/0.5N (x350), na amostra CT10
Figura 3.180 Imagem da marca de desgaste causada na amostra CT11, pela realização de um ensaio de 10000 ciclos/0.5N (x40), e a tonalidade apresentada pelas extremidades dos aglomerados, após o ensaio ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)

Figura 3.181 Imagem de um canal talhado no filme de diamante da amostra CT10, pelo ensaio de 10000 ciclos/1N (x170)
Figura 3.182 Espectros relativos às zonas (a) Z1, (b) Z2 e (c) Z3, correspondentes ao canal de desgaste, zona delaminada e zona periférica da marca de desgaste da amostra CT10, respectivamente, após um ensaio de 10000 ciclos/1N
Figura 3.183 Imagem da marca de desgaste provocada sobre a amostra CT11, pela realização de um ensaio de 10000 ciclos/1N (x20) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)
Figura 3.184 Comparação dos espectros Raman, antes e depois do ensaio de desgaste de 10000 ciclos/1N, no centro da amostra CT11
Figura 3.185 Espectro relativo à microanálise por raios-X, efectuada sobre a zona de desgaste da amostra CT11, relativa ao ensaio de 10000 ciclos/1N
Figura 3.186 Crateras de desgaste, provocadas por ensaios de 10000 ciclos, sobre uma amostra de aço ARK J 31, com uma carga normal de (a) 0.25N, (b) 0.5N, e (c) 1N (x20)
Figura 3.187 Imagens das partículas abrasivas de diamante, após terem sido utilizadas nos testes de micro-abrasão das amostras desta série (x500) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)
Figura 3.188 Imagens de pormenor das partículas abrasivas, utilizadas nesta série de ensaios de micro-abrasão (x4000) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)
Figura 3.189 Espectros relativos às microanálises efectuadas sobre a globalidade da amostra de partículas abrasivas, utilizadas nos testes desta série, e sobre uma partícula específica da imagem da figura 3.188 (b)

## TABELAS

Tabela 2.1 Quadro de propriedades do diamante [111]
Tabela 2.2 Propriedades do diamante CVD e de cristal único [42]
Tabela 2.3 Valores do módulo de Young e coeficiente de Poisson referidos na bibliografia
Tabela 2.4 Dados sobre a resistência à tracção dos filmes de diamante [274]
Tabela 2.5 Coeficientes de expansão térmica de alguns materiais, a diferentes temperaturas [307-308]
Tabela 2.6 Profundidade de difusão de alguns materiais, a 1100K, para diferentes tempos de difusão [27-202]
Tabela 2.7 Perspectivas de utilização de produtos de diamante CVD entre 1993 e 2020, valores em milhões de dólares [311]
Tabela 2.8 Aplicações actuais e potenciais aplicações futuras dos revestimentos de diamante por CVD [42]
Tabela 3.1 Composição química do aço VANADIS 10 utilizado no trabalho
Tabela 3.2 Composição química do ferro fundido nodular utilizado no trabalho
Tabela 3.3 Composição química do aço ARK J 31 utilizado no trabalho
Tabela 3.4 Dureza e temperaturas para tratamentos térmicos do aço VANADIS 10
Tabela 3.5 Dureza e temperaturas para tratamentos térmicos do aço ARK J 31
Tabela 3.6 Dureza do ferro fundido nodular utilizado
Tabela 3.7 Rugosidade da superfície de trabalho das amostras, após preparação inicial

Tabela 3.8 Quadro das diversas metodologias de preparação adoptadas, para a melhoria da nucleação do diamante, na síntese por MPCVD
Tabela 3.9 Parâmetros de deposição utilizados na primeira fase do trabalho experimental, sobre substratos ferrosos não revestidos
Tabela 3.10 Espessura dos filmes intermédios, utilizados na segunda fase dos trabalhos experimentais
Tabela 3.11 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios utilizados na segunda fase dos trabalhos experimentais
Tabela 3.12 Parâmetros de deposição utilizados na segunda série de deposições do trabalho experimental, sobre substratos ferrosos providos de filmes intermédios de Cr duro, e de Ti e Cr (PVD)
Tabela 3.13 Quadro de qualidades e defeitos encontrados na observação por SEM, das amostras realizadas na segunda série de deposições
Tabela 3.14 Parâmetros de deposição utilizados na experiência preliminar, efectuada sobre filmes intermédios de Cu
Tabela 3.15 Espessura das películas intermédias de Ni e Cr, e dimensões das partículas de diamante, que compõem o filme compósito
Tabela 3.16 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios compósitos utilizados na terceira fase dos trabalhos experimentais
Tabela 3.17 Parâmetros de deposição utilizados na experiência preliminar sobre filmes intermédios compósitos de Ni + partículas de diamante
Tabela 3.18 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições preliminares de aferição, sobre filmes intermédios compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante
Tabela 3.19 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições efectuadas sobre filmes intermédios compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante
Tabela 3.20 Quadro de qualidades e defeitos encontrados na observação por SEM, das amostras realizadas na terceira série de deposições
Tabela 3.21 Espessura dos filmes constituintes da estrutura multi-camada da figura 3.90
Tabela 3.22 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios multi-camada utilizados na terceira fase dos trabalhos experimentais
Tabela 3.23 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições sobre filmes intermédios multi-camada de Ni/Cu/Ti
Tabela 3.24 Constituição dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições
Tabela 3.25 Parâmetros utilizados na deposição por PVD das películas intermédias
Tabela 3.26 Espessura dos filmes que compõem a estrutura multi-camada da figura 3.122
Tabela 3.27 Espessura e taxa de deposição das películas realizadas por PVD
Tabela 3.28 Valores médios dos parâmetros de rugosidade Ra, RzD e RmD, para os filmes intermédios compósitos, utilizados na quinta fase de deposições
Tabela 3.29 Parâmetros de deposição utilizados na quinta fase dos trabalhos experimentais
Tabela 3.30 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes de diamante seleccionados para ensaios tribológicos
Tabela 3.31 Resultado das medições efectuadas sobre as crateras de desgaste
Tabela 3.32 Valores correspondentes ao volume de material removido por micro-abrasão
Tabela 3.33 Distâncias de escorregamento, em função do n.º de ciclos de ensaio
Tabela 3.34 Valores utilizados no cálculo da pressão de Hertz
Tabela 3.35 Valores da pressão de Hertz, em função da carga aplicada

# LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

## ABREVIATURAS

**AES** – Auger Electron Spectroscopy
**AFM** – Atomic Force Microscopy
**AISI** – American Iron and Steel Institute (New York)
**CL** – Cátodoluminescência
**CSM** – Confocal Scanning Microscopy
**CVD** – Chemical Vapour Deposition
**DC** – Direct Current
**DLC** – Diamond-Like Carbon
**EA** – Emissão Acústica
**EDX / EDXA** – Energy Dispersive X-Ray Analysis
**EELS** – Electron Energy-Loss Spectroscopy
**ELS** – Electron Loss Spectroscopy
**EPR** – Electron Paramagnetic Resonance
**FEUP** – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
**FT-IR** – Fourier Transform-Infrared Spectroscopy
**FWHM** – Full Width at Half Maximum
**GAXRD** – Glancing Angle X-Ray Diffraction
**HFCVD** – Hot Filament Chemical Vapour Deposition
**HFFCVD** – Hot Flat Flame Chemical Vapour Deposition
**HPHT** – High-Pressure High-Temperature
**HRTEM** – High Resolution Transmission Electron Microscopy
**IBAD** – Ion Beam Assisted Deposition
**INEGI** – Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial
**ISE** – Indenter Size Effect
**ISEP** – Instituto Superior de Engenharia do Porto
**IV** – Infravermelhos
**LEED** – Low Energy Electros Diffraction
**MEV** – Microscopia Electrónica de Varrimento
**MPCVD** – Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition
**NIRIM** – National Institute for Research in Inorganic Materials (Japan)
**PACVD** – Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition
**PAPVD** – Plasma-Assisted Physical Vapour Deposition
**PCD** – Polycrystalline Diamond
**PECT** – Plasma Enhanced Chemical Transport
**PJCVD** – Plasma Jet Chemical Vapour Deposition
**PVD** – Physical Vapour Deposition
**REM** – Reflection Electron Microscopy
**RF** – Radio Frequency
**RFTPCVD** – Radio Frequency Induction Thermal Plasma Chemical Vapour Deposition
**SAD** – Small Area Diffraction
**SCCM** – Standard Cubic Centimetres per Minute
**SEE** – Secondary Electron Emission Spectroscopy
**SEM** – Scanning Electron Microscopy
**SFM** – Scanning Force Microscopy

**SRM** – Stress-Relief Multilayer
**SIMS** – Secondary Ion Mass Spectroscopy
**STM** – Scanning Tunneling Microscopy
**TEM** – Transmission Electron Microscopy
**UA** – Universidade de Aveiro
**UM** – Universidade do Minho
**UV** – Ultravioleta
**XRD** – X-Ray Diffraction
**XPS** – X-Ray Photoelectron Spectroscopy

## SÍMBOLOS

| | |
|---|---|
| $a_d$ | Amplitude de deflexão |
| $a_{auto\text{-}def.}$ | Amplitude de auto-deformação residual |
| $a_v$ | Deflexão de uma viga |
| A | Constante |
| $A_c$ | Área de contacto na indentação |
| $A_d$ | Área de difracção |
| c | Coeficiente de temperatura |
| $c_f$ | Comprimento da fissura |
| $C_b$ | Factor adimensional para o eixo menor da elipse |
| $C_\delta$ | Factor adimensional para a penetração |
| $C_\sigma$ | Factor adimensional para a máxima pressão superficial de compressão |
| $C_\tau$ | Factor adimensional para a máxima tensão de corte (critério de Tresca) |
| $C_G$ | Factor adimensional para a máxima tensão de corte octaédrica (critério de Von Mises) |
| $C_{Zs}$ | Factor adimensional para a profundidade à qual actua a máxima tensão de corte |
| C(x,T) | Concentração de material difundido à profundidade x no tempo T |
| d | Dimensão dos defeitos maiores |
| $d_d$ | Diâmetro do diafragma |
| $d_i$ | Diagonal de indentação após a descarga |
| $d_{hkl}$ | Distância entre os planos com os índices de Miller h, k, l |
| $d_0$ | Espaçamento de referência |
| $d_\psi$ | Espaçamento efectivo |
| D | Mobilidade de condução |
| $D_d$ | Coeficiente de difusão |
| $D_f$ | Rigidez à flexão do filme |
| E | Módulo de Young |
| $E_f$ | Módulo de Young do filme |
| $E_i$ | Módulo de Young do indentador |
| $E_o$ | Módulo de Young do espaço intermédio |
| $E_r$ | Módulo de Young reduzido |
| $E_{RT}$ | Módulo de Young à temperatura ambiente |
| $E_s$ | Módulo de Young do substrato |
| $E / (1\text{-}\upsilon)_s$ | Módulo biaxial do substrato |
| $f_E$ | Frequência de ressonância em flexão |
| F | Força |

| | |
|---|---|
| $F_{din}$ | Carga dinâmica |
| g(k) | Variável que depende da tensão e geometria da membrana |
| $G_c$ | Taxa de libertação de energia para a força de tracção crítica |
| H | Dureza |
| $H_f$ | Dureza do filme |
| $H_s$ | Dureza do substrato |
| $H_0$ | Constante que representa a dureza por unidade da diagonal de indentação |
| I | Intensidade de corrente |
| $I_D$ | Intensidade da banda D no espectro Raman ($1332cm^{-1}$) |
| $I_G$ | Intensidade da banda G no espectro Raman ($1580cm^{-1}$) |
| I(ν) | Intensidade de difracção |
| k | Factor de forma da elipse, nos contactos elípticos (k = a/b) |
| k | Constante de proporcionalidade que representa o estado de deformação do indentador |
| K | Parâmetro de tenacidade |
| $K_d$ | Declive da zona linear do diagrama "Tensão – Deformação" |
| $K_E$ | Razão entre os módulos biaxiais do filme e do substrato |
| $K_{IC}$ | Resiliência ao entalhe em estado plano de tensão / Tenacidade |
| l | Comprimento |
| $l_c$ | Comprimento de viga encurvada |
| $l_s$ | Comprimento de um substrato sujeito a flexão |
| L | Comprimento |
| N | Densidade de nucleação |
| $p_c$ | Tensão média de tracção |
| P | Potência (dissipação total de energia) |
| $P_c$ | Carga crítica para a propagação da fractura |
| $P_i$ | Carga de indentação |
| $P_m$ | Carga máxima de contacto |
| $r_a$ | Raio de curvatura da superfície da amostra antes da deposição |
| $r_b$ | Raio de curvatura da superfície da amostra depois da deposição |
| $r_m$ | Raio inicial da membrana |
| $R_a$ | Rugosidade média aritmética |
| $R_c$ | Raio de curvatura |
| $R_f$ | Raio de fragmentação na indentação |
| $R_m$ | Máxima altura pico/vale |
| $R_p$ | Rugosidade média geométrica |
| $R_z$ | Profundidade média da rugosidade |
| $R_{3z}$ | Profundidade média selectiva da rugosidade |
| $S_c$ | Rigidez de contacto |
| $S_f$ | Factor de forma |
| t | Espessura |
| $t_f$ | Espessura do filme |
| $t_r$ | Espessura do revestimento |
| $t_s$ | Espessura do substrato |
| T | Temperatura / Tempo |
| V | Diferença de potencial |
| $V_{100}$ | Taxa de crescimento segundo a direcção <100> |
| $V_{111}$ | Taxa de crescimento segundo a direcção <111> |
| x | Profundidade de difusão |
| Y | Constante que depende da geometria dos defeitos |

| | |
|---|---|
| $w$ | Largura |
| $W$ | Energia |
| $Z(x)$ | Altura de referência para a curva de Abbott-Firestone |
| $\alpha$ | Constante numérica |
| $\alpha_f$ | Coeficiente de expansão térmica do filme |
| $\alpha^f$ | Parâmetro de crescimento associado aos filmes de diamante |
| $\alpha_s$ | Coeficiente de expansão térmica do substrato |
| $\alpha^P$ | Parâmetro de crescimento associado às partículas de diamante |
| $\alpha 1$ | Constante numérica |
| $\delta$ | Ângulo de fase entre a carga dinâmica e a deflexão |
| $\Delta d_m$ | Variação do espaçamento da malha sujeita a tensões |
| $\Delta T_i$ | Variação da temperatura durante o processo de deposição |
| $\Delta(2\varphi)$ | Ângulo correspondente à largura a meia altura do pico de difracção |
| $\Delta r$ | Variação efectiva do raio de curvatura do substrato |
| $\varepsilon$ | Profundidade de deformação / indentação |
| $\varepsilon_b$ | Tensões biaxiais nos filmes |
| $\varepsilon_f$ | Profundidade final de deformação após retirada a carga de indentação |
| $\varepsilon_p$ | Profundidade de deformação plástica de indentação |
| $\varepsilon_{p\ ncorr.}$ | Profundidade de deformação plástica de indentação não corrigida |
| $\varepsilon_{p\ corr.}$ | Profundidade de deformação plástica de indentação corrigida |
| $\varepsilon_t$ | Profundidade de penetração total na indentação |
| $\phi$ | Ângulo entre o plano (111) e o topo da superfície do filme |
| $\gamma_o$ | Posição do pico Raman do diamante livre de tensões |
| $\gamma_s$ | Posição do pico Raman do diamante sujeito a tensões biaxiais |
| $\lambda$ | Comprimento de onda |
| $\nu_d$ | Ângulo de difracção |
| $\nu_o$ | Posição do pico de diamante livre de tensões |
| $\nu_s$ | Posição do pico de diamante sujeito a tensões biaxiais |
| $\theta$ | Ângulo entre extremidades de viga encurvada |
| $\rho$ | Densidade |
| $\sigma$ | Tensão genérica |
| $\sigma_c$ | Resistência à tracção / Tensão de ruptura |
| $\sigma_f$ | Tensão limite de elasticidade do filme |
| $\sigma_o$ | Aproximação de Stoney à tensão residual global em filmes finos |
| $\sigma_r$ | Tensão residual global |
| $\sigma_{rot}$ | Tensão de ruptura |
| $\sigma_s$ | Tensão limite de elasticidade do substrato |
| $\sigma_t$ | Tensão residual nos filmes; devida às variações de temperatura |
| $\sigma_y$ | Tensão de cedência |
| $\upsilon$ | Coeficiente de Poisson |
| $\upsilon_f$ | Coeficiente de Poisson do filme |
| $\upsilon_s$ | Coeficiente de Poisson do substrato |
| $\psi$ | Ângulo de incidência da radiação |

# 1. INTRODUÇÃO

As características únicas do diamante, nomeadamente a sua elevada dureza, inércia química e elevada condutividade térmica, tornam este material particularmente indicado para o revestimento de superfícies sujeitas a desgaste. No entanto, é sobejamente conhecida a alta solubilidade do C no Fe, e o efeito catalítico deste último, o que dificulta a aplicabilidade dos revestimentos de diamante a substratos ferrosos, em geral, e ao caso do aço, em particular. Este problema foi estudado por diversos grupos de investigação, os quais apontaram sempre como possível solução, o uso de filmes intermédios. No entanto, os resultados relatados nunca apresentaram um grau de optimismo suficientemente elevado, que conduzissem a aplicações concretas deste tipo de revestimento.

Este trabalho teve como objectivo principal, estudar a possibilidade de adaptação dos revestimentos de diamante efectuados por CVD (*Chemical Vapour Depostion*), aos substratos ferrosos, com vista à melhoria das propriedades tribológicas das superfícies.

Após esta introdução, é apresentada uma revisão bibliográfica, elaborada com base nas centenas de artigos e cerca de uma dezena de livros consultados. Nesse capítulo, são abordados os revestimentos modernos de uma forma geral, e os revestimentos CVD, de forma mais particular, os problemas tribológicos inerentes aos revestimentos, as técnicas de análise utilizadas para caracterizar e avaliar os revestimentos, as questões ligadas à nucleação e crescimento dos filmes de diamante por CVD, em diversos tipos de substratos, as propriedades do diamante e dos filmes de diamante CVD, e a utilização de filmes intermédios em substratos ferrosos, com vista à posterior síntese de diamante por CVD. Os artigos consultados, foram retirados das publicações mais relevantes nesta área de investigação. Infelizmente, o volume de artigos publicados nos últimos dois anos, foi substancialmente inferior ao registado nos anos anteriores, recaindo sobre vertentes muito específicas do crescimento e análise do diamante CVD, não directamente relacionadas com o assunto principal deste trabalho.

O capítulo seguinte, foi dedicado ao trabalho experimental, desenvolvido em torno das deposições de diamante em substratos ferrosos. Este trabalho começou, numa primeira fase, pela tentativa de nucleação e crescimento directo de filmes de diamante nos substratos de ferro fundido e aço, seguindo-se uma segunda fase em que foram utilizados filmes intermédios de Cr e Ti executados por PVD, e de Cr duro realizados por electrodeposição, todos realizados em indústrias especializadas. Numa terceira fase, foram utilizados filmes compósitos, compostos por uma matriz de Ni envolvendo partículas de diamante, sendo posteriormente sujeitos a uma electrodeposição de Cu. Este trabalho, foi realizado numa empresa dedicada a este tipo de revestimentos. Numa quarta fase, foi utilizada uma estrutura dupla, composta por um conjunto de filmes de Ni e Cu electrodepositados, coberto por um filme de Ti, realizado por PVD. Todo este processo, foi realizado em indústrias especializadas na prestação destes serviços. Numa quinta e última fase, foram realizadas algumas experiências com filmes intermédios desenvolvidos pelo Departamento de Física da Universidade do Minho, e com outra estrutura multi-camada, constituída por um conjunto de filmes de Ni e Cu electrodepositados, seguido de outro filme electrodepositado de Cr duro, efectuados em duas empresas especializadas. Na descrição destas diversas fases de deposição de filmes CVD, são analisados aspectos tais como: motivos que conduziram à adopção de determinados filmes intermédios, processo(s) de fabrico utilizado(s) na

realização desses filmes, análise da composição, espessura, morfologia, e rugosidade dos filmes intermédios, parâmetros adoptados para a síntese de diamante por CVD, problemas observados nos filmes de diamante, análise das tensões instaladas, e selecção dos melhores filmes para a realização de ensaios tribológicos .

No capítulo seguinte, são apresentados os resultados da medição da rugosidade dos filmes de diamante, sintetizados anteriormente, e relatadas as diversas adaptações que foi necessário introduzir, para a caracterização dos filmes, quanto à sua resistência à micro-abrasão. São apresentadas as medições de desgaste realizadas sobre os filmes de diamante, e comparadas com os substratos não revestidos. São também discutidos os resultados obtidos, e os problemas sentidos na realização desses mesmos ensaios, que conduziram a uma metodologia evolutiva de ensaio, com vista a uma caracterização adequada dos melhores filmes de diamante.

Finalmente, são apresentadas as conclusões, sendo também indicados alguns rumos para possíveis trabalhos futuros, nesta área de investigação.

No anexo poderão ser consultadas algumas questões de pormenor, que pela sua especificidade, não foram incorporadas no texto principal deste trabalho.

Gostaria de solicitar a compreensão de todos os leitores deste trabalho, pela sua extensão. A forma algo didáctica como este é apresentado, pretende revesti-lo de maior utilidade futura.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 As superfícies

As sociedades industrializadas sentiram, há várias décadas, a necessidade de proteger as superfícies contra a corrosão e o desgaste, com o objectivo de melhorar o tempo útil de vida dos componentes mecânicos, incrementar a segurança de sistemas mecânicos e minimizar a energia perdida por atrito, numa lógica de racionalização dos recursos energéticos disponíveis.

A solução para os problemas de desgaste passou, durante muito tempo, por introduzir alterações no projecto dos equipamentos ao nível do desenho e selecção dos materiais utilizados, modificar localmente as propriedades de atrito e resistência ao desgaste dos componentes mais solicitados através de tratamentos térmicos e utilizar técnicas de lubrificação cada vez mais aperfeiçoadas. No entanto, tais soluções, quando exequíveis, poderiam acarretar por vezes custos elevados. A utilização de um bloco de material mais nobre, em que apenas a superfície é fortemente solicitada ao desgaste, contraria todas as normas de racionalização no consumo dos recursos disponíveis. Acresce ainda o facto de, frequentemente, as propriedades requeridas para a superfície não serem conciliáveis com as propriedades requeridas para o núcleo. Existem ainda outros casos, onde não é possível ou conveniente efectuar a lubrificação das superfícies, em contactos de deslizamento.

Investigações levadas a efeito ao longo do tempo, permitiram observar que a superfície é uma das zonas mais importantes de uma grande parte dos componentes mecânicos, já que é nessa mesma superfície que têm origem as falhas que levam ao colapso dos componentes, nomeadamente por desgaste, corrosão ou fadiga. A importância destes problemas veio mesmo a ser consagrada com a criação de uma nova área inserida na Engenharia Mecânica, designada por Engenharia das Superfícies.

Devido à sua condição própria, as superfícies são zonas onde as propriedades dos materiais se encontram alteradas, pelo facto da rede cristalina se encontrar interrompida para a formação das faces dos cristais. Esta interrupção da rede conduz a um condicionamento do número de ligações de cada átomo da superfície, relativamente aos átomos do interior da malha. A um número de ligações mais restrito nos átomos, corresponde uma maior energia livre e uma maior actividade química.

Estas características, levam a que as superfícies tenham normalmente uma maior tendência para estabelecer ligações que permitam aumentar a sua estabilidade química, sendo o fenómeno de oxidação o de ocorrência mais frequente, desde que as superfícies estejam em contacto com um meio que contenha oxigénio.

## 2.2 Os revestimentos finos

Com vista à resolução dos problemas atrás referidos, foram desenvolvidas diversas técnicas que permitiram alterar as propriedades de resistência ao desgaste das superfícies através da

deposição de filmes finos ultra duros, designados normalmente de uma forma genérica por revestimentos.

A utilização de revestimentos permite dispor das propriedades requeridas para as superfícies nos locais onde são mais necessárias. Além disso, os revestimentos passaram a permitir a obtenção de propriedades triboquímicas até esse momento nunca atingidas.

Na definição de revestimento fino, está implícita a influência do substrato no comportamento do par filme/substrato. Um filme deixará de ser considerado fino quando o substrato tiver uma influência demasiado pequena ou mesmo nula no comportamento tribológico do conjunto [1].

Segundo uma definição elaborada por Rickerby et al. [2], os processos de realização de revestimentos dividem-se em quatro grupos genéricos: gasosos, em solução, fundidos ou sólidos. Esta classificação tem em conta, essencialmente, o estado da fase no processo de deposição. Neste trabalho, a atenção estará centrada nos revestimentos gasosos, já que o equipamento disponível para a realização deste trabalho efectua as deposições em fase de vapor.

### 2.2.1 Aplicação dos revestimentos: vantagens e desvantagens

A utilização de revestimentos está associada a uma vasta gama de necessidades, que podem ser eventualmente resumidas da seguinte forma:

- melhorar a apresentação das superfícies;
- proteger as superfícies contra a corrosão;
- diminuir o coeficiente de atrito das superfícies;
- melhorar o comportamento das superfícies ao desgaste por abrasão, erosão, adesão ou fadiga.

Neste trabalho será dada particular atenção aos dois últimos factores atrás indicados.

Os projectistas de equipamentos mecânicos deparam-se por vezes com situações de solução aparentemente complexa: determinados componentes necessitam de aliar uma alta resistência ao desgaste da superfície, com uma elevada tenacidade no núcleo, correspondente ao conjunto global de solicitações a que esses componentes irão estar sujeitos.

Estas situações podem ser resolvidas normalmente por duas vias: recorrendo ao tratamento superficial dos componentes, ou procedendo a um revestimento das superfícies. Esta última solução é normalmente a mais indicada, já que permite aliar uma elevada resistência ao desgaste da superfície com uma adequada tenacidade do núcleo. Sendo geralmente a mais indicada, é na maioria dos casos também a mais económica [3], tendo em consideração o processo de deposição seleccionado e o rácio custo/benefício.

Além das vantagens já anteriormente referidas, os revestimentos podem ser aplicados por uma variada gama de processos, que vão desde a electrodeposição até às técnicas mais

recentes de deposição em fase de vapor, tais como o PVD (*Physical Vapour Deposition*) ou CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Esta variedade de processos permite ainda a deposição numa gama bastante alargada de substratos, possibilitando o revestimento de substratos condutores ou não condutores. A alargada gama de temperaturas utilizada pelos vários processos, permite a realização de revestimentos desde materiais cerâmicos até materiais poliméricos. A conjugação de factores como o processo utilizado, os parâmetros de regulação do processo, a selecção do material a utilizar como revestimento e o tempo de deposição, permitem um número quase infinito de aplicações, nos mais variados tipos de substratos.

Os investigadores ligados à Engenharia dos Materiais e das Superfícies, têm dedicado particular atenção ao desenvolvimento de novos processos de realização de revestimentos, novos materiais a utilizar como substrato e como revestimento, e optimização das condições de deposição, incrementando assim o número de aplicações desta técnica, que vão desde as aplicações mecânicas relativamente convencionais, até aplicações em biomedicina.

No entanto, a aplicação de revestimentos leva à criação de uma interface entre o substrato e o revestimento aplicado, podendo esta interface interferir de forma crítica no comportamento do revestimento. Torna-se assim necessário um estudo aprofundado do sistema tribológico criado pela aplicação de um ou mais revestimentos ao substrato.

### 2.2.2 Aspectos tribológicos dos revestimentos

A realização de um revestimento implica a deposição de um material sobre um substrato, com a consequente criação de uma interface. Entretanto, a parte superior da película depositada permite a criação de uma superfície de contacto com o meio exterior. Este sistema pode ser esquematizado da seguinte forma:

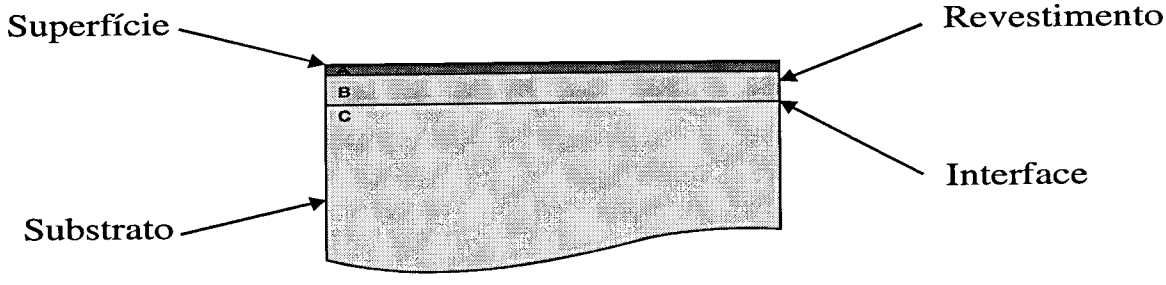



Figura 2.1: Zonas de um sistema tribológico substrato/revestimento [1]

Para que este sistema possua características tribológicas convenientes, deverá haver coerência entre as propriedades de condutividade térmica, coeficiente de expansão térmica, dureza, tenacidade e elasticidade do substrato e do revestimento. Na interface, é fundamental que haja uma forte adesão e elevada resistência ao corte. Por último, a superfície deverá possuir baixa rugosidade, elevada resistência ao corte e ser quimicamente inerte [1].

No entanto, o conjunto de variáveis implicadas num processo tribológico de contacto com movimento deslizante é bem mais complexo, tendo sido esquematizado por Rickerby et al. [2] da seguinte forma:

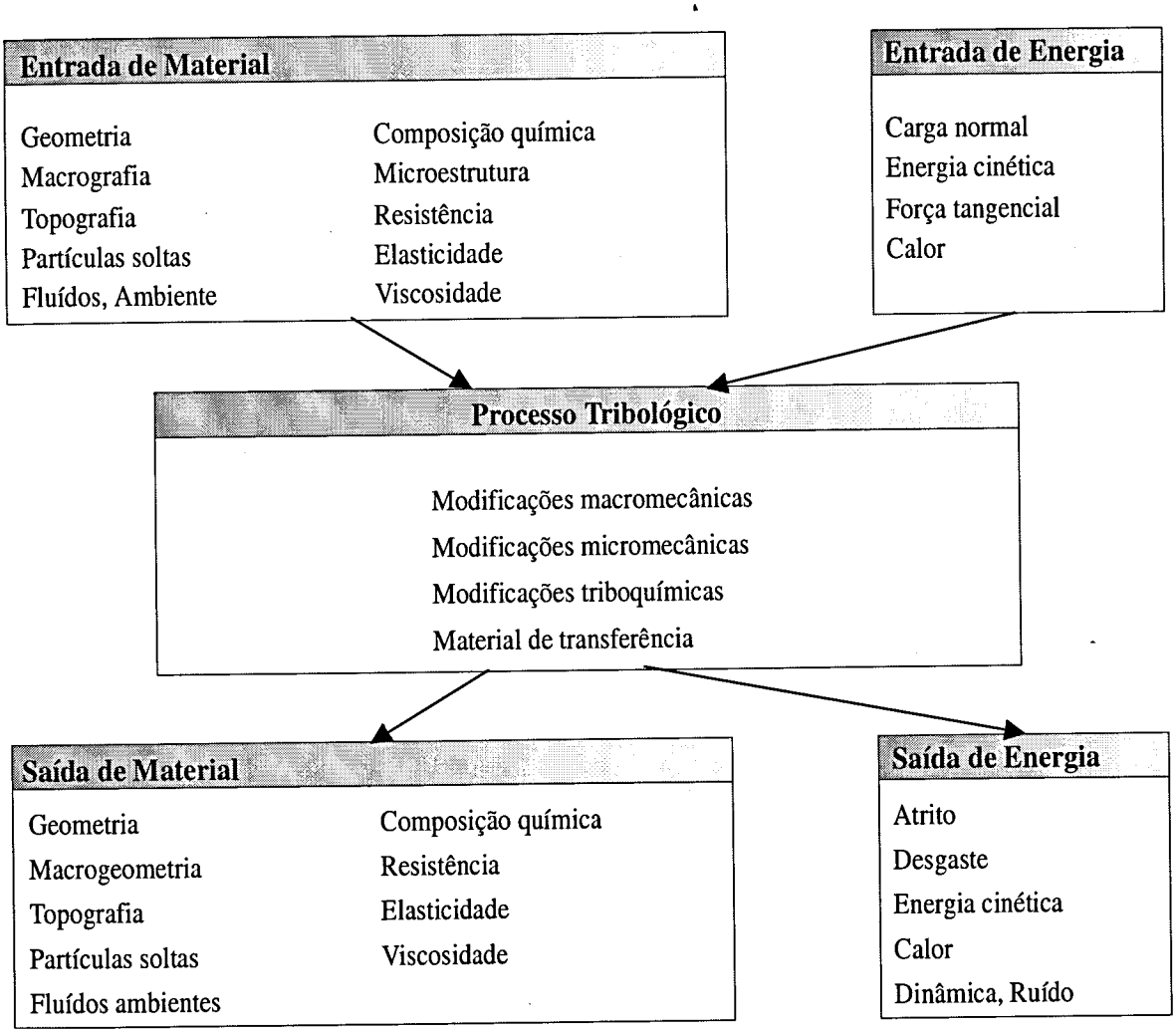



Figura 2.2 Variáveis de um processo tribológico de contacto entre duas superfícies com movimento relativo de deslizamento [2]

De uma forma resumida, poderemos considerar que as modificações macromecânicas irão depender essencialmente dos quatro factores seguintes:

- rácio entre a dureza do revestimento e do substrato;
- espessura do revestimento;
- rugosidade das superfícies:
- dimensões e dureza das partículas de desgaste libertadas.

Estes factores vão estar na origem dos mecanismos de atrito e desgaste desenvolvidos durante um contacto tribológico, entre superfícies com movimento relativo [4].

A relação entre estes quatro factores, no que respeita aos mecanismos macromecânicos de atrito, para um contacto de deslizamento entre uma superfície revestida e outra não revestida, pode ser esquematicamente representada da seguinte forma:

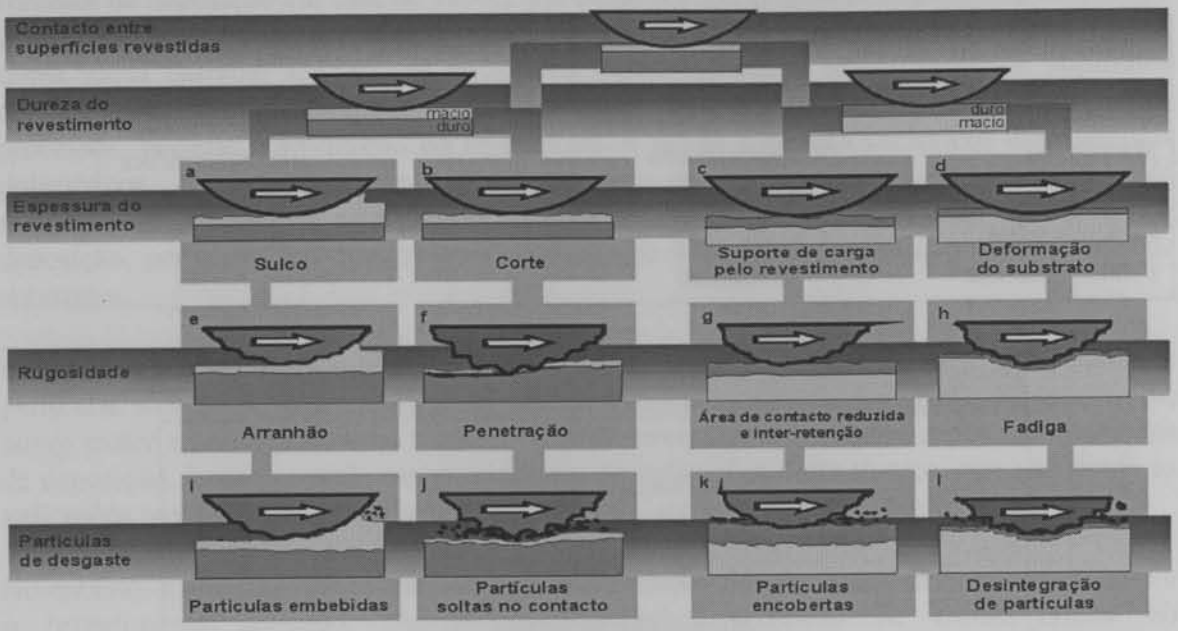



Figura 2.3 Esquema das modificações macromecânicas provocadas pelo movimento de deslizamento de um corpo sobre uma superfície revestida, tendo em conta a diferença de durezas, espessura do revestimento, rugosidade das superfícies e libertação de partículas de desgaste [1]

Atendendo aos mecanismos macromecânicos de desgaste desenvolvidos pelos quatro factores atrás referidos, poderemos esquematizar os fenómenos ocorridos da seguinte forma:

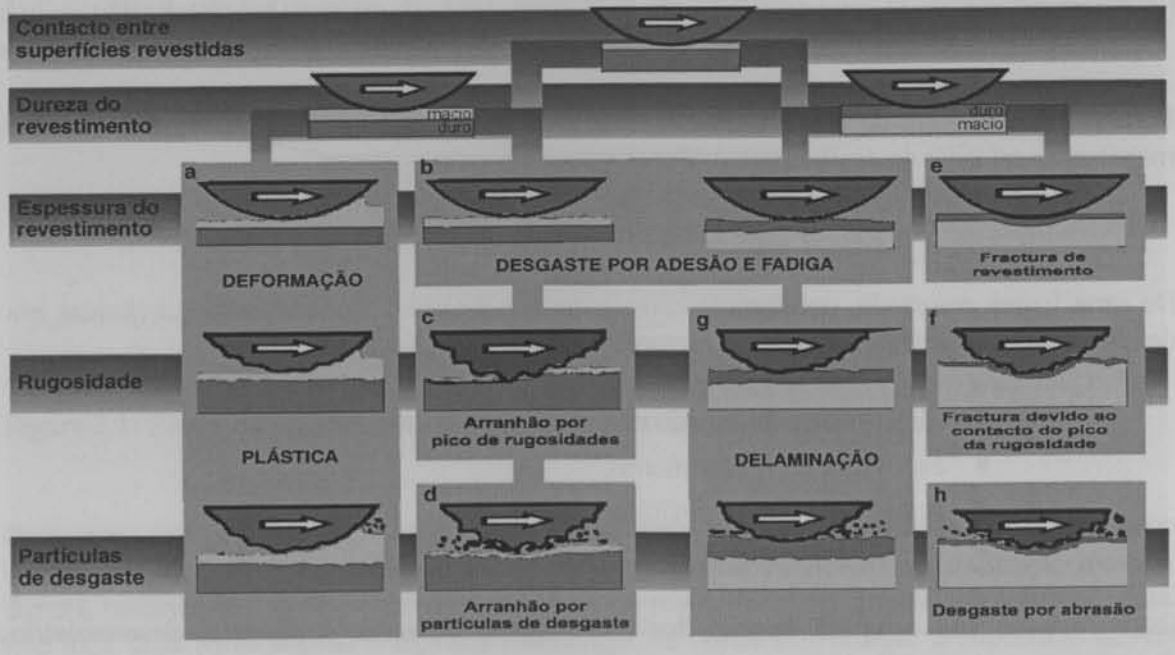



Figura 2.4 Esquema dos mecanismos de desgaste desenvolvidos pelo movimento de deslizamento de um corpo sobre uma superfície revestida, tendo em conta a diferença de durezas, espessura do revestimento, rugosidade das superfícies e libertação de partículas de desgaste [1]

Os mecanismos de atrito e desgaste observados ao nível macroscópico têm origem ao nível microscópico. Os mecanismos micromecânicos que estão na base dos fenómenos de atrito e desgaste atrás referidos, estão directamente relacionados com as tensões desenvolvidas nas asperezas das superfícies, com a iniciação de fissuras e sua propagação, e ainda com a libertação de partículas a partir das superfícies. Os fenómenos de corte e fractura actuam na iniciação e propagação de fendas, as quais, a partir de determinado momento, dão origem a fenómenos macromecânicos de libertação de partículas de desgaste. Estes fenómenos ocorrem inicialmente em escalas de grandeza na ordem dos nanometros.

Durante o contacto de deslizamento, verificam-se alterações na composição química e das propriedades mecânicas das superfícies [1]. Estas alterações produzem uma influência considerável no atrito e resistência ao desgaste das superfícies em contacto, já que intervêm em fenómenos como o corte, fissuração, agregação de asperezas e arrancamento de partículas de desgaste. Os mecanismos triboquímicos observados em contactos tribológicos são essencialmente de dois tipos: i) a formação de microfilmes na superfície de revestimentos duros, os quais possuem uma baixa resistência ao corte ou, localizando-se nas extremidades das asperezas, diminuem a área de contacto, ou ii) a oxidação de revestimentos macios, através da formação de uma película de óxidos que promove a lubricidade do contacto.

Os fenómenos anteriormente referidos de modificações macromecânicas, micromecânicas e triboquímicas, conduzem à libertação de partículas de desgaste, as quais modificam as condições de contacto no que diz respeito ao atrito e desgaste. As partículas de desgaste que se soltam de uma superfície, tendem a associar-se à superfície oposta, formando uma película de transferência. Este fenómeno é tanto mais relevante quanto maior for a diferença de durezas entre as superfícies em contacto.

De uma forma resumida, podemos considerar que o comportamento tribológico é influenciado [1]:

- pelas condições de contacto, tais como a carga, velocidade, geometria, temperatura ou ambiente;
- pelos materiais em contacto, através das propriedades físicas e químicas do substrato, revestimento e face contrária;
- pelas microestruturas em contacto, através do tamanho do grão, densidade e porosidade, e
- pelo sistema substrato/ revestimento, onde parâmetros como a espessura do filme, durezas do substrato e do revestimento, elasticidade, rugosidade superficial, adesão do revestimento ao substrato e compatibilidade térmica e química assumem particular importância.

O quadro teórico complexo criado por todos os factores atrás referidos é, todavia, insuficiente para permitir estimar com precisão o coeficiente de atrito e taxa de desgaste para um determinado sistema "substrato + revestimento" / face contrária. Por outro lado, os inúmeros métodos e condições de ensaio utilizados para testar na prática o atrito e o desgaste em contactos desta natureza, inviabilizam uma análise sustentada em comparações de resultados.

Atendendo ao tema e objectivos deste trabalho, o estudo do comportamento dos revestimentos duros irá ter um tratamento privilegiado relativamente aos revestimentos macios.

Os revestimentos duros são normalmente indicados para aplicações em que seja necessário minorar os danos provocados pelo desgaste por abrasão ou por erosão como, por exemplo, ferramentas de corte, componentes sujeitos a deslizamento frequente, etc. No entanto, ao projectar uma determinada ferramenta ou componente, o projectista deverá ter em atenção o nível de dureza do substrato. Um substrato demasiado macio, quando sujeito a uma carga localizada, irá deflectir, conduzindo a um elevado estado de tensão na interface, e à possível falha do revestimento [1]. Quando o processo de deposição é realizado a temperaturas elevadas, irão instalar-se tensões internas no filme e interface, as quais são normalmente de compressão. Estas tensões poderão ser benéficas no aspecto do desgaste e falhas por fadiga.

A espessura do filme assume também particular importância, já que os filmes finos se tornam mais indicados para situações sujeitas a desgaste por abrasão, enquanto os filmes espessos apresentam melhores resultados em situações de exposição ao desgaste por erosão, devido à forma como o revestimento transmite a carga [2].

A formação de um microfilme de baixa resistência ao corte, na superfície de alguns revestimentos duros, como resultado da reacção da superfície com o meio ambiente em que está inserida, provoca uma diminuição do atrito, reduzindo assim a taxa de desgaste.

A análise bibliográfica do comportamento tribológico dos filmes de diamante, como caso particular dos revestimentos duros, por se tratar do tema principal deste trabalho, será tratada numa secção própria, dedicada exclusivamente a esse tema.

### 2.2.3 Técnicas de deposição

A realização de revestimentos pode ser efectuada com recurso às mais variadas técnicas de deposição. Na figura 2.5 é apresentado um diagrama esquemático não exaustivo da maioria dos sistemas actualmente disponíveis para a realização de revestimentos, visando situar o processo CVD utilizado nas experiências laboratoriais deste trabalho no conjunto de métodos de deposição mais correntes.

A evolução tecnológica devida aos desenvolvimentos em todas as áreas da ciência, mas em particular na electrónica, tem permitido uma constante melhoria dos processos de deposição e respectivo controlo. Apesar dos princípios básicos de alguns processos terem sido observados por Sir William Robert Grove [5] já em 1852, e das pesquisas e desenvolvimentos realizados entre 1921 e os anos 50, estes processos só conheceram um desenvolvimento comercialmente interessante nos últimos 20 anos, devido à possibilidade de uso e facilidade de controlo de maiores correntes e tensões eléctricas, melhores conhecimentos físicos e químicos dos plasmas, e uma certa vulgarização das técnicas de vácuo.

O conhecimento cada vez mais aprofundado dos materiais, e o desejo por parte dos investigadores de conseguirem resultados cada vez melhores, tem levado à criação de diversas variantes aos métodos referidos na figura 2.5. Estas variantes permitem por vezes

contornar dificuldades encontradas na deposição de determinados materiais, ou optimizar a deposição com os métodos já anteriormente desenvolvidos. Além disso, tem sido conseguida uma melhoria assinalável de características tais como a morfologia, composição, estrutura dos filmes, assim como da adesão destes ao substrato. O uso de métodos tendo por base a utilização de plasma ou feixes de iões têm sido, nos últimos anos, aqueles sobre os quais mais estudos têm recaído, e que melhores resultados têm fornecido.

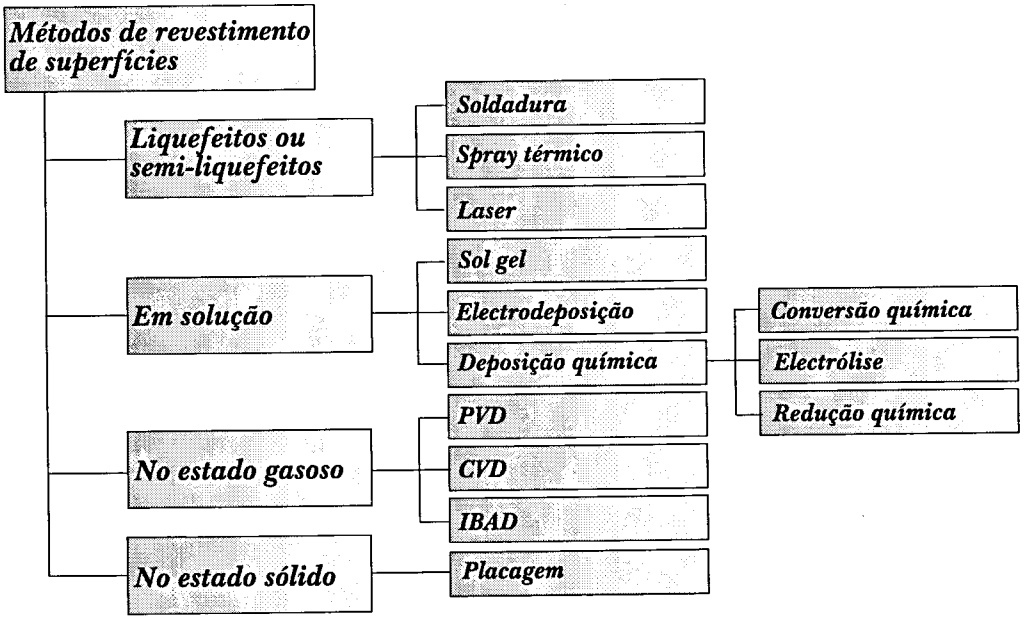



Figura 2.5 Diagrama simplificado das técnicas de realização de revestimentos [1]

Existem no entanto alguns casos difíceis de enquadrar, como por exemplo a deposição efectuada com tocha e mistura gasosa oxigénio/acetileno. Este processo, apesar de ser normalmente utilizado para a deposição no estado liquefeito ou semi-liquefeito, tem sido nos últimos anos utilizado para a nucleação e crescimento de filmes de diamante, sendo classificado por alguns autores como processo CVD [5,6].

A variedade de métodos referidos na figura 2.5, e ainda todas as suas variantes, aliados a um número sempre crescente de materiais utilizados como revestimentos, permite a obtenção de um vasto conjunto de filmes com as mais diversas propriedades de estrutura, morfologia, espessura e dureza. No entanto, alguns destes métodos apresentam também certas limitações como, por exemplo, a dificuldade em conseguir uma perfeita uniformidade da espessura do revestimento em todos os tipos de geometria, ou a aplicabilidade do processo a todos os tipos de substrato. Esta última limitação está directamente relacionada com a temperatura exigida ao processo para que a deposição ocorra da melhor forma. Na figura 2.6 podem ser observados os intervalos de temperatura normalmente utilizados por cada processo [1].

A utilização de temperaturas elevadas no processo de deposição cria dificuldades, ou mesmo a impossibilidade, de aplicação em determinados tipos de substratos. Os aços, por exemplo, sofrem transformações estruturais quando expostos a determinados níveis de temperatura, níveis estes que se tornam mais baixos à medida que aumenta o tempo necessário para a deposição da espessura de filme pretendida [7]. Estas mudanças estruturais podem conduzir ao amaciamento do substrato, com as respectivas consequências ao nível do comportamento

do conjunto. Relativamente aos substratos poliméricos, os níveis de temperatura admitidos são ainda substancialmente mais baixos.

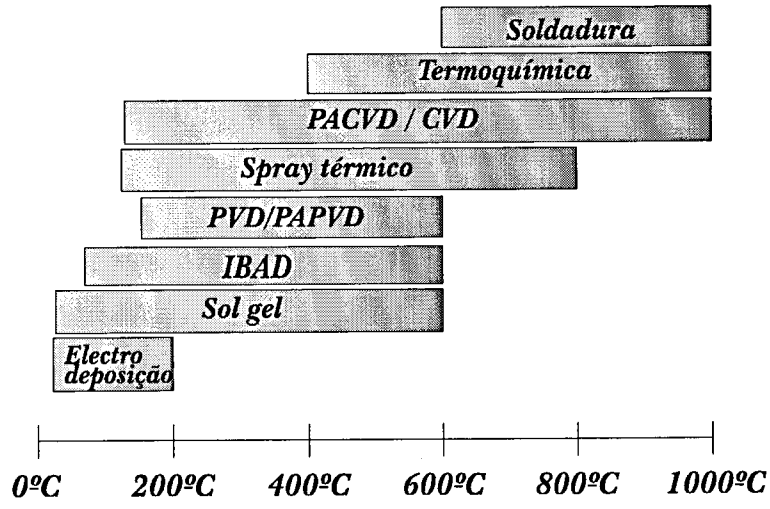



Figura 2.6 Gama de temperaturas utilizada por alguns processos de deposição [1]

Na maioria dos casos, a profundidade de material do substrato alterada durante o processo de deposição é proporcional à temperatura e tempo de deposição. A profundidade alterada pode variar desde os 0.1μm no processo PVD até aos 10mm no caso da soldadura. Dependendo dos parâmetros utilizados em cada deposição, os valores podem variar substancialmente dentro de um mesmo processo como acontece, por exemplo, com os processos PVD e CVD, que podem afectar desde os 0.1μm atrás referidos, até cerca de 1mm [1]. De salientar o processo de electrodeposição que, apesar das temperaturas relativamente baixas de deposição, pode afectar o substrato numa profundidade entre os 10 e os 300μm.

As taxas de deposição variam em larga escala dentro de cada processo, em função dos parâmetros utilizados, e em função do material do substrato. A introdução de pequenas variantes aos processos de PVD e CVD como, por exemplo, a polarização dos substratos, pode promover uma melhoria significativa da taxa máxima de deposição normalmente obtida para o processo convencional. As maiores taxas de deposição são normalmente conseguidas através dos processos em que o revestimento é depositado no estado liquefeito ou semi-liquefeito, tais como a soldadura ou o spray térmico, com taxas na ordem dos 0.1 a 50 $kg \cdot h^{-1}$ de material depositado [1].

Atendendo aos objectivos e tema do trabalho, os revestimentos PVD e CVD irão merecer, seguidamente, um tratamento mais detalhado.

### 2.2.3.1 Técnica de deposição PVD

O processo de deposição PVD consiste basicamente na projecção de material a partir de uma ou mais fontes sólidas, normalmente designadas por alvos, dentro de uma câmara de deposição sujeita ao vácuo. A forma como as partículas são aceleradas a partir do alvo em direcção ao substrato, pode assumir duas formas principais [8]: projecção catódica, também

designada por "*sputtering*", e evaporação. O diagrama esquemático simplificado dos processos PVD mais correntes, e suas variantes, é apresentado na figura 2.7.

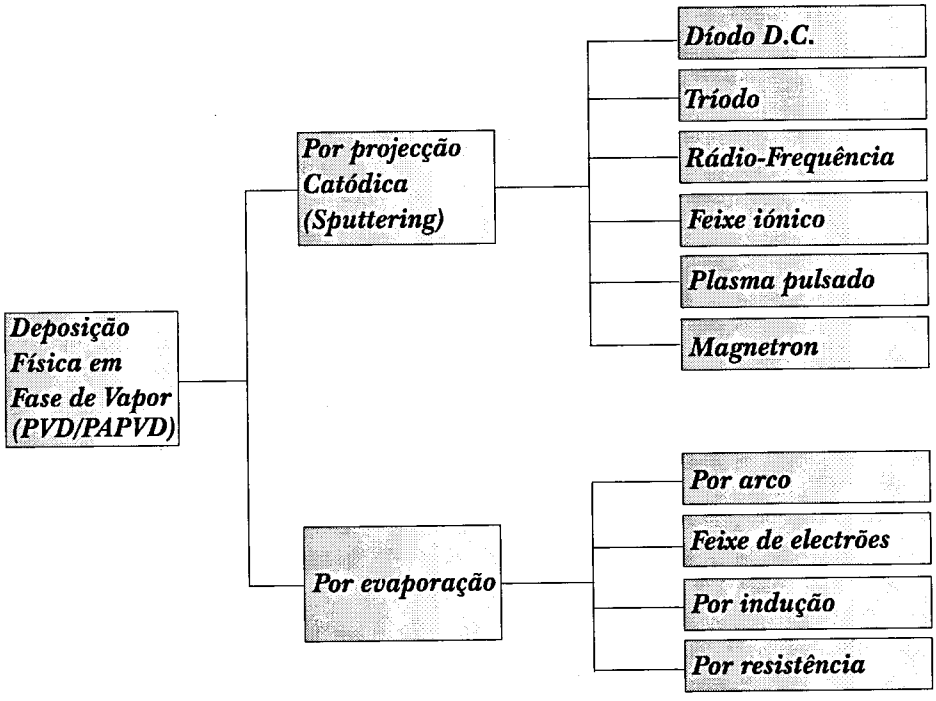



Figura 2.7 Diagrama esquemático abreviado de algumas das variantes desenvolvidas com base na técnica PVD / PAPVD [1]

No método de projecção catódica (*sputtering*), a ejecção do material a partir da fonte é provocada pelo bombardeamento da superfície do alvo por um gás iónico, acelerado por uma diferença de potencial aplicada entre o alvo e o substrato. Partículas de dimensão atómica provenientes do alvo são projectadas como resultado da energia cinética transmitida pelos iões de gás que incidiram sobre o alvo. Estas partículas projectadas atravessam a câmara de deposição, e vão depositar-se violentamente sobre o substrato, ou sobre outras partículas já anteriormente projectadas, permitindo assim uma melhor compactação das partículas já presentes sobre o substrato [5]. Este processo mecânico é importante, pois (i) permite uma limpeza prévia das superfícies do substrato, através da expulsão de impurezas provocada pelo choque das partículas atómicas projectadas do alvo, (ii) conduz à formação de uma película de transição, entre o substrato e o revestimento, provocada pela mistura forçada/incrustação de átomos provenientes do alvo a velocidade elevada, e (iii) permite uma redistribuição contínua dos átomos já instalados na superfície do revestimento em formação, melhorando a densificação do filme. Na figura 2.8 é possível observar, de forma esquemática, o modo como as partículas projectadas interagem com a superfície [8].

As diversas variantes ao processo estão relacionadas com a forma como o gás é ionizado. Para materiais não condutores, torna-se necessário utilizar a rádio-frequência como fonte energética. No caso dos materiais serem condutores, qualquer uma das fontes de energia, corrente contínua ou rádio-frequência, pode ser aplicada.

O método de projecção catódica apresenta uma vantagem por vezes importante sobre o método de evaporação: permite a deposição a temperaturas a partir dos 50ºC, o que é

extremamente favorável para a deposição sobre substratos poliméricos ou outros materiais que sejam passíveis de transformações estruturais a temperaturas relativamente baixas. A deposição nas máquinas de projecção catódica é controlada através da potência fornecida ao sistema de ionização e polarização, pressão total dentro da câmara de deposição, caudal do gás injectado na câmara, tensão de polarização aplicada entre o alvo e os substratos e temperatura dos substratos [9].

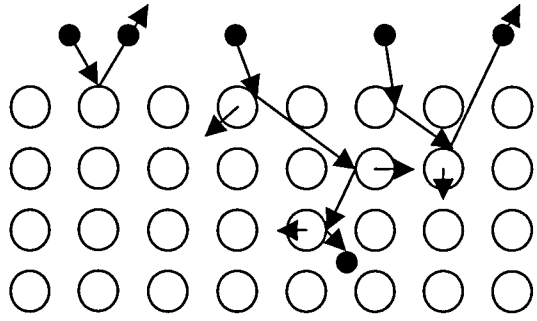


Figura 2.8 Representação esquemática da interacção das partículas emitidas por projecção catódica com a superfície sobre a qual são projectadas [8]

No método de evaporação, o metal a depositar, a funcionar como cátodo devido a um aquecimento provocado por indução, corrente eléctrica, feixe de electrões ou arco eléctrico, é sujeito a evaporação, ionização e aceleração das partículas em direcção ao substrato. Existe normalmente uma polarização provocada por uma diferença de potencial aplicada entre o material a depositar e os substratos. Quando o gás é introduzido na câmara, verificam-se colisões entre as moléculas de gás e os iões metálicos, dando origem a compostos como, por exemplo, o nitreto de titânio (TiN), através de um processo complexo de reacção, o qual vai permitindo a formação de camadas sucessivamente comprimidas sobre o substrato, garantindo assim uma elevada adesão do filme ao substrato [9].

Deve ser notado que neste processo, devido à trajectória assumida pelas moléculas gasosas no interior da câmara, só é possível efectuar deposições em que os substratos estejam directamente expostos ao material do alvo. Deve ainda ser salientado que a velocidade de evaporação é independente da pressão, dentro da gama de pressões normalmente utilizadas no processo, já que as moléculas de ar existentes dentro da câmara, nestas condições, não impedem a libertação dos átomos do material a partir do alvo. A evaporação pode ainda apresentar problemas se houver tendência para a dissociação de materiais usados como alvo, caso estes sejam constituídos por mais do que uma substância. Este processo poderá originar algumas dificuldades quando o material a depositar apresenta um alto ponto de fusão, tornando-se necessária uma melhoria da ionização através de evaporação reactiva.

A evaporação pode no entanto contar com outras formas de fornecimento de energia ao processo como, por exemplo, resistências eléctricas, bobines de indução ou feixes de electrões. Esta última fonte de energia apresenta muito maior potência, permitindo velocidades de deposição muito mais elevadas e um controlo de temperatura e taxa de deposição muito mais eficazes. O material evaporado, na maior parte dos casos, utiliza energia adicional que lhe é fornecida ao atravessar a zona escura de uma descarga de Townsend, geralmente de Árgon. Desta forma, o material no vácuo é fortemente acelerado e atraído pelo substrato, resultando numa maior taxa de deposição e melhor adesão [10].

Na figura 2.9 poderá ser observada, esquematicamente, a forma como cada um deste dois métodos procede ao revestimento dos substratos.

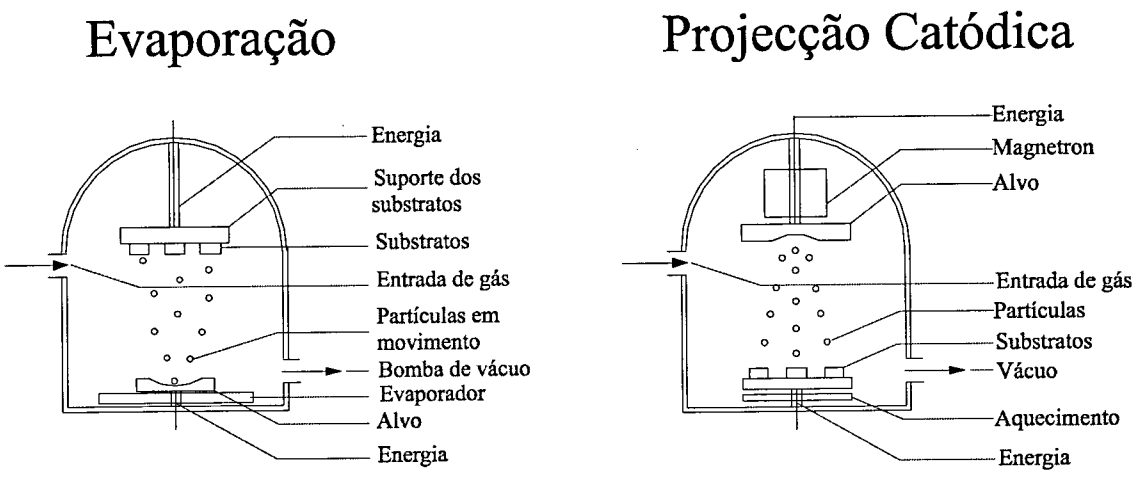



Figura 2.9 Diagrama esquemático do método de revestimento PVD de evaporação e de projecção catódica [5]

O processo PVD em geral, apresenta inúmeras vantagens, das quais se podem destacar as seguintes:

- as estruturas obtidas por este processo podem diferir substancialmente, para melhor, das obtidas por processos metalúrgicos;
- possibilidade de coexistência de fases metálicas completamente imiscíveis por outros processos, numa película com apenas alguns microns de espessura;
- a pureza dos materiais depositados é muito elevada;
- possibilidade de proceder a uma pré-limpeza dos substratos;
- possibilidade de proceder a um tratamento superficial de nitruração iónica, por exemplo, integrado no ciclo destinado ao revestimento;
- controlo das estruturas dos filmes depositados;
- possibilidade de depositar ligas;
- possibilidade de depositar multi-camadas;
- uniformidade da espessura de revestimento depositado, possibilitado pela rotação do suporte de substratos;
- deposição de uma vasta gama de materiais, numa variada gama de substratos, tanto condutores como não condutores eléctricos;
- possibilidade do controlo da taxa de deposição;
- possibilidade de variar as propriedades dos filmes, desde a interface com o substrato até à superfície, ao longo do processo de deposição.

A técnica PVD é já aplicada com sucesso também como película intermédia, nos casos em que é necessária uma barreira térmica ou de difusão. Nos casos em que o revestimento a

aplicar por outro processo mostre dificuldades de adesão, a deposição de uma camada intermédia pela técnica de PVD tem mostrado resultados promissores.

Actualmente, as aplicações destes processos não se restringem apenas a sistemas tribológicos, sendo comum o uso de revestimentos PVD também para efeitos meramente decorativos. O aperfeiçoamento dos equipamentos de deposição, aliado a um maior conhecimento do comportamento dos materiais e ligas usadas tanto para revestimento como sob a forma de substrato, irão certamente tornar o processo economicamente mais atractivo, fomentando ainda mais a sua aplicação.

### 2.2.3.2 Técnica de deposição CVD

No processo CVD, o revestimento do substrato é realizado com base nos gases de alimentação e não numa fonte sólida de material, como no caso do processo PVD. A deposição em fase de vapor pode ser definida como um método de síntese de um composto, no qual os constituintes da fase gasosa reagem quimicamente para o formar. Torna-se assim necessário um aprofundado conhecimento das reacções químicas que se vão desenvolver dentro do reactor, o qual está normalmente sujeito a pressões suficientemente baixas, adequadas ao processo. As reacções químicas que têm lugar na produção dos revestimentos podem ser fundamentalmente de decomposição térmica (pirólise), redução ou dupla substituição [3].

Este processo tem conhecido diversos desenvolvimentos, com vista à obtenção de filmes de características específicas, tendo em atenção o tipo de substratos utilizados e a aplicação em vista. Para tal, foram criados métodos dedicados (i) ao revestimento com crescimento epitaxial, (ii) ao revestimento de furos ou cavidades, ou ainda (iii) à deposição realizada a baixas temperaturas. Determinados tipos de revestimento como, por exemplo, o diamante, utilizam tecnologias e parâmetros próprios para a sua deposição.

A gama de pressões utilizadas neste processo pode variar entre a pressão atmosférica e pressões inferiores a 1Pa [1]. O processo pode ser assistido de diversas formas como, por exemplo, através do uso de laser, feixes de electrões ou bombardeamento iónico. Verifica-se que, quando o processo é assistido por bombardeamento iónico, a temperatura de deposição é inferior, tal como acontece quando o processo PAPVD é assistido da mesma forma. Isto permite melhorar a adesão, uniformidade e densificação dos filmes.

Na figura 2.10 é possível observar um diagrama esquemático das diversas variantes desenvolvidas com base no processo CVD.

A orientação e tamanho do grão, bem como a composição e propriedades dos revestimentos, podem ser controladas através do ajuste dos parâmetros do processo. Depósitos típicos de processos CVD para aplicações tribológicas, tais como o nitreto de titânio, possuem um tamanho de grão situado entre os 0.5 e 5μm. É possível, para cada variante, escolher a composição dos gases de alimentação em função do tipo de substrato a revestir e tipo de revestimento a efectuar, fluxo dos gases de alimentação, concentração relativa de cada gás, e temperatura do substrato, para além de outros parâmetros próprios de cada processo.

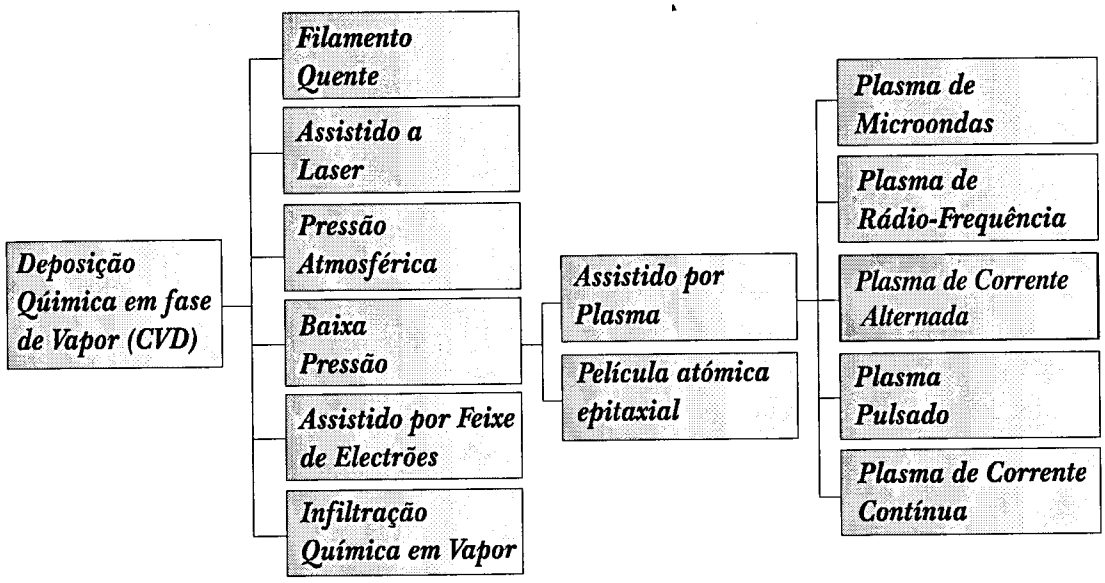



Figura 2.10 Diagrama esquemático abreviado das diversas variantes desenvolvidas em torno do processo CVD [1]

Esta técnica permite depositar um vasto número de revestimentos anti-desgaste, tais como boretos, carbonetos, nitretos, óxidos ou carbonitretos, bem como uma grande parte dos metais de transição [11]. O processo é utilizado mais frequentemente em substratos cuja sensibilidade à temperatura seja mais reduzida, tais como os carbonetos cerâmicos e metais com elevadas temperaturas de transformação de fases.

A microestrutura do revestimento depende de forma crítica da temperatura de deposição [1]. Devido às altas temperaturas que o processo pode exigir, podem ocorrer reacções no estado sólido tanto no revestimento como no substrato, tais como transformações de fase, precipitação, recristalização e/ou crescimento do tamanho do grão. Estas transformações poderão alterar de forma significativa as propriedades do substrato, que se poderão traduzir, por exemplo, num amaciamento significativo da dureza dos substratos. A ocorrência destes fenómenos obriga a uma selecção criteriosa dos materiais utilizados como substrato, da temperatura de substrato utilizada para a deposição e variante do processo utilizado.

## 2.3 Técnicas de análise dos revestimentos

As técnicas de análise dos revestimentos estão intimamente ligadas ao desenvolvimento das condições de deposição e materiais utilizados como revestimento e substrato. Quanto mais profunda for a análise efectuada aos revestimentos, mais apurado se torna o conhecimento dos mecanismos que contribuem para o sucesso e insucesso de novos desenvolvimentos e aplicações. Por outro lado, a exigência crescente no que respeita ao comportamento dos revestimentos, impõe uma crescente melhoria dos métodos e qualidade dos equipamentos utilizados na sua análise.

A selecção dos métodos de análise a aplicar a cada tipo de revestimento, deverá ser função do estado de desenvolvimento desse mesmo revestimento. Se no início do desenvolvimento de um novo revestimento é admissível e necessário o recurso com frequência a análises

destrutivas, os revestimentos já em fase de produção corrente deverão ser analisados preferencialmente de uma forma não destrutiva, mas que garanta, simultaneamente, a análise dos parâmetros necessários ao seu controlo, por forma a verificar se as especificações impostas pelo projecto foram efectivamente cumpridas.

Na selecção dos métodos de análise, será ainda necessário ter em atenção possíveis interferências do método com a estrutura e/ou propriedades dos revestimentos e substratos, durante o processo de análise.

Devido à especificidade de cada tipo de revestimento, é muitas vezes inadequado proceder apenas a uma análise qualitativa de algumas propriedades dos revestimentos. A análise de determinadas características ou propriedades impõe a obtenção de resultados quantitativos, por forma a constituir uma base de dados relativa às características dos revestimentos, que permita aos projectistas dimensionar e prever o comportamento desses mesmos revestimentos.

A análise do comportamento do revestimento em serviço implica, normalmente, a simulação de condições de trabalho idênticas às que é suposto ser sujeito na prática. A simulação das condições de trabalho não deverá ter em conta apenas as solicitações a que o revestimento é sujeito no serviço que desempenha, mas também aquelas que lhe são impostas pelo meio ambiente a que vai estar exposto durante a realização desse mesmo serviço. Relativamente à simulação das condições de solicitação, foram criadas diversas metodologias de ensaio, que permitem a variação da aplicação da carga e de outros parâmetros. A selecção da metodologia de ensaio deverá aproximar-se o mais possível das condições reais de trabalho que o revestimento irá encontrar em serviço, pois os mecanismos e taxas de desgaste poderão variar substancialmente em função do tipo de solicitação a que são sujeitos [1].

Tanto em análises quantitativas como qualitativas, torna-se necessário que os métodos de análise seleccionados possuam uma reprodutibilidade e precisão adequadas às grandezas que estão a ser analisadas.

A selecção dos métodos de análise a utilizar implica, pela parte do investigador, um conhecimento aprofundado da técnica de análise em si, e dos seus limites. O grande intervalo de variação a que uma mesma propriedade pode estar sujeita, tendo em conta a diversidade de revestimentos actualmente em desenvolvimento, e os já desenvolvidos, implica um cuidado acrescido na selecção das metodologias de análise, conforme será referido mais adiante.

A caracterização dos revestimentos, e respectivo comportamento, pode efectuar-se analisando propriedades tais como a estrutura, morfologia, porosidade, espessura, composição, níveis de tensões internas, acabamento superficial, adesão, resistência à corrosão e ataques químicos, tenacidade, dureza, atrito ou resistência ao desgaste, para além de algumas propriedades intrínsecas tais como o módulo de elasticidade, módulo de corte, coeficiente de Poisson, condutividade ou densidade [12]. No entanto, a importância relativa destas propriedades não é unânime para os produtores de revestimentos e para os investigadores. Segundo um inquérito levado a efeito por A. Matthews e P. Holiday através do National Physical Laboratory [1], no Reino Unido, a hierarquia de importância na análise dos revestimentos ordena-se da seguinte forma:

| FABRICANTES | INVESTIGADORES |
|---|---|
| 1. Adesão | 1. Atrito / Resistência ao desgaste |
| 2. Espessura | 2. Composição |
| 3. Acabamento superficial | 3. Adesão |
| 4. Resistência à corrosão | 4. Resistência à corrosão |
| 5. Atrito / Resistência ao desgaste | 5. Tensões internas |
| 6. Dureza | 6. Acabamento superficial |
| 7. Porosidade | 7. Estrutura / Morfologia |
| 8. Composição | 8. Espessura |
| 9. Tensões internas | 9. Porosidade |
| 10. Estrutura / Morfologia | 10. Tenacidade |

Esta disposição hierárquica corresponde de certa forma às preocupações que afectam cada um dos grupos referidos: enquanto os industriais procuram cumprir as especificações exigidas pelos clientes, através dos projectos anteriormente elaborados, os investigadores trabalham no sentido de ampliar e melhorar as soluções à disposição dos projectistas, assegurando determinados níveis de eficácia.

Nas próximas páginas, serão abordadas algumas das principais técnicas de análise das diversas propriedades dos revestimentos, sendo dado especial relevo às técnicas mais frequentemente utilizadas na análise de revestimentos de diamante.

### 2.3.1 Métodos de análise da morfologia

#### 2.3.1.1 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV / SEM)

Torna-se desde já necessário distinguir a morfologia da superfície dos filmes, da estrutura dos cristais, fronteiras de grão e pequenas lacunas existentes na estrutura dos filmes. No entanto, o estudo da morfologia dos filmes compreende também a análise da sua superfície de fractura, a qual ilustra normalmente a forma como decorreu o crescimento dos mesmos.

A generalidade dos autores, quando pretende analisar a morfologia das superfícies dos revestimentos, recorre á "Microscopia Electrónica de Varrimento - MEV", normalmente designada por SEM (*Scanning Electron Microscopy*). A frequente utilização dos microscópios electrónicos de varrimento está associada a factores como a facilidade de operação, preparação das amostras muito reduzida ou mesmo nula, possibilidade de observação com alta resolução numa vasta gama de ampliações, alta profundidade de campo (muito superior à apresentada pelos sistemas ópticos) e possibilidade de acoplamento a um espectrómetro de Raios X, o que permite a análise da composição local.

As condições exigidas às amostras, para que possam ser submetidas à observação da sua morfologia por microscopia electrónica de varrimento, são essencialmente as seguintes [13]:

- condutividade eléctrica superficial, sendo necessária uma ligeira preparação em amostras não condutoras;
- estabilidade em condições de alto vácuo;
- estabilidade física e química na interacção com o feixe de electrões.

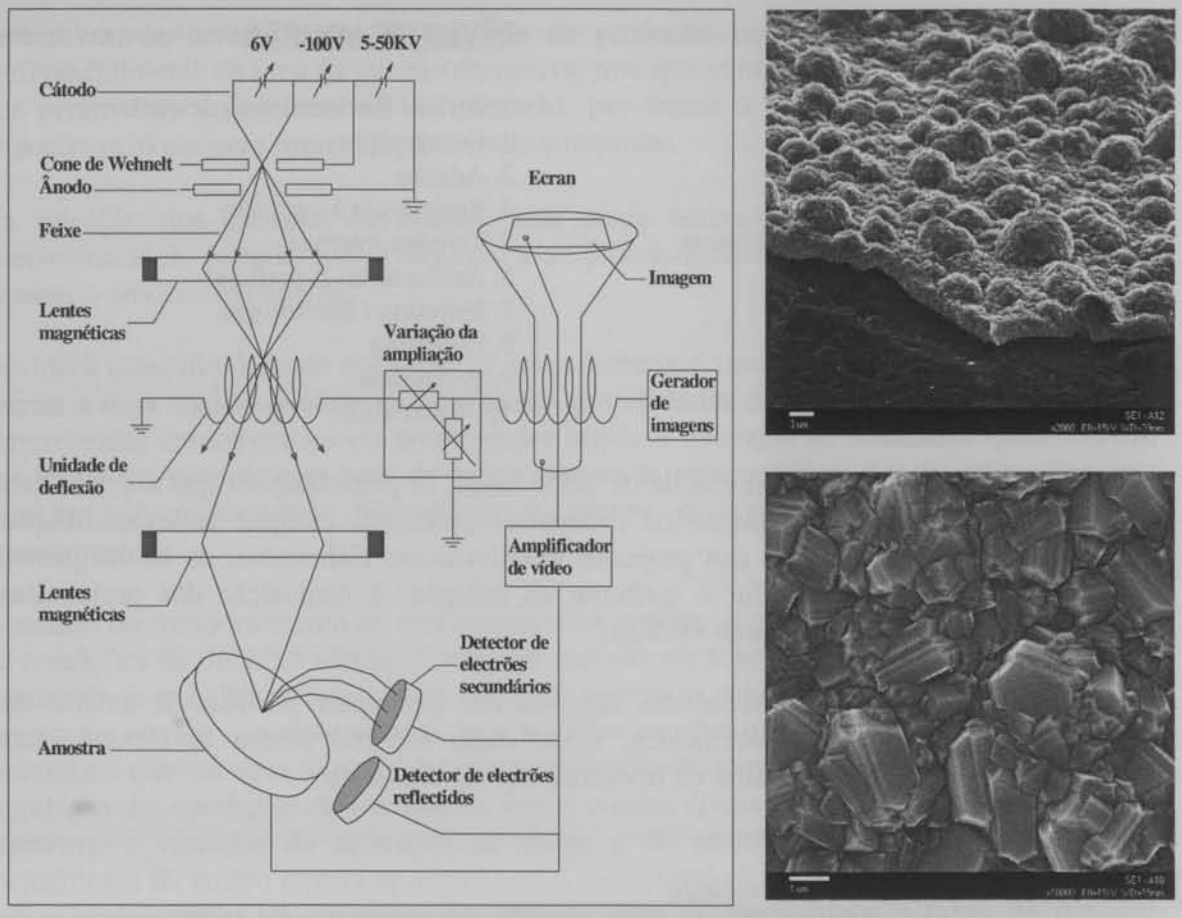



Figura 2.11 Microscopia electrónica de varrimento: diagrama esquemático de uma coluna de um microscópio electrónico de varrimento [8] e imagens da morfologia de superfícies de diamante obtidas através de microscopia electrónica de varrimento [Trabalho próprio]

Na microscopia electrónica de varrimento, um feixe de electrões com origem num eléctrodo de tungsténio ou de LaB6, é acelerado pelo ânodo (sujeito a uma diferença de potencial compreendida entre os 5 e os 50kV) e focado através de duas lentes magnéticas com alto poder de ampliação, de forma a obter um foco luminoso fino na superfície da amostra. Este feixe pode entretanto ser deslocado nas direcções X e Y através do controlo de um par de bobines. Os electrões emitidos pela amostra são posteriormente recolhidos pelo detector de electrões reflectidos, ou pelo detector de electrões secundários. Após amplificação, este sinal modula a intensidade no tubo de raios catódicos, o qual se encontra ligado à unidade de variação da ampliação, que por sua vez se encontra conectada à unidade de deflexão. O grau de ampliação de imagem é ajustado pela amplitude de deflexão. Os electrões reflectidos têm uma energia idêntica à dos electrões provenientes do feixe incidente, mostrando um forte efeito direccional. O seu coeficiente de retrodifusão depende fortemente do tipo de material da amostra. Os electrões secundários deixam a amostra com energias inferiores a 50eV, independentemente da energia dos electrões do feixe incidente. São normalmente gerados um ou dois electrões secundários, por cada electrão primário incidente. Os electrões secundários mostram não possuir um efeito direccional, e podem ser recolhidos em posições que não se encontrem directamente voltadas para a superfície da amostra, caso seja aplicada uma ligeira polarização à amostra. A intensidade de emissão dos electrões secundários depende essencialmente do material analisado [8].

A microscopia electrónica de varrimento permite uma manipulação bastante versátil das amostras dentro da câmara de vácuo, permitindo uma incidência do feixe de electrões no ângulo mais propício ao tipo de observação pretendida. Na figura 2.11 poderá ver-se um diagrama esquemático da constituição da coluna de um equipamento de microscopia electrónica de varrimento, bem como duas imagens que pretendem ilustrar a versatilidade existente na manipulação e observação da morfologia das superfícies.

Por todos os factos atrás referidos, e ainda pelo facto dos microscópios electrónicos de varrimento serem um equipamento relativamente vulgar em centros de investigação, a análise da morfologia é, quase na generalidade dos casos, efectuada com este tipo de equipamento. No entanto, têm sido apresentados trabalhos que procederam à análise da morfologia das superfícies recorrendo a outras técnicas e tipos de equipamento.

F. Silva et al. [14], para analisar a morfologia de filmes de diamante livres ("*free-standing*"), obtidos sobre substratos de Si com a forma de bolacha, utilizou a análise por microscopia electrónica de varrimento, para uma análise qualitativa da morfologia, mas utilizou também medições de reflexividade óptica de um feixe laser de He-Ne, para uma análise quantitativa. As medições ópticas foram realizadas rodando os filmes sobre um eixo paralelo à superfície da amostra, sendo medida a intensidade de reflexão do feixe laser sobre as facetas dos cristais da superfície. O tipo de facetas é identificado através da posição angular do seu pico de reflexão. É assim possível determinar o rácio entre a área de facetas {100} e {111} na superfície das amostras, através da intensidade do pico correspondente a cada tipo de faceta.

#### 2.3.1.2 Microscopia de força atómica (AFM / STM)

Apesar da técnica MEV / SEM ser, sem dúvida, a mais utilizada na caracterização morfológica das superfícies, tem-se assistido ao desenvolvimento e uso de outras técnicas que permitem ainda melhores resoluções.

No trabalho desenvolvido por J. Ahn em 1992 [15], a morfologia das superfícies das amostras foi analisada por SEM e por SFM (*Scanning Force Microscopy*). Esta última técnica, desenvolvida nos finais dos anos 80, permite a obtenção de imagens com resolução atómica, oferecendo ainda a possibilidade de identificar núcleos demasiado pequenos para serem reconhecidos pela sua forma cubo-octaedrica característica dos cristalites de diamante, através da técnica SEM. A técnica SFM ultrapassa ainda as limitações de outros sistemas na análise das amostras não condutoras.

Nesta técnica, a extremidade da ponta de prova é sujeita a uma força compreendida entre os 50 e os 80nN. A amostra é analisada através de um padrão de linhas paralelas, correspondendo a uma matriz formada pelo número de pontos em que é medida a cota durante a deslocação longitudinal, e pelo número de linhas (deslocações longitudinais) que são realizadas no sentido transversal. Enquanto a deflexão da ponta de prova é assegurada por um sistema de imagem que funciona em circuito fechado, o qual mantém constante a distância entre a superfície e a extremidade da ponta de prova.

Esta técnica também é utilizada para a medição da rugosidade das superfícies, permitindo leituras com elevada precisão.

### 2.3.2 Métodos de análise da estrutura dos filmes

#### 2.3.2.1 Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM)

As propriedades e comportamento exibidos pelos filmes, estão directamente relacionados com a estrutura que apresentam. Factores como o tamanho de grão ou mapeamento e concentração de defeitos, sob a forma de lacunas, falhas de empilhamento ou outros, podem influenciar fortemente o comportamento dos filmes. Para o estudo da estrutura dos filmes, foram desenvolvidas várias técnicas de análise, sendo de uso mais comum a Microscopia Electrónica de Transmissão, normalmente designada por TEM (*Transmission Electron Microscopy*).

Para as análises efectuadas por TEM, torna-se necessário preparar folhas muito finas a partir do filme a analisar. Estas folhas muito finas deverão possuir uma espessura situada entre os 5 e os 500nm, dependendo do material e tipo de análise a efectuar, pois, para maiores resoluções, torna-se necessária uma menor espessura das folhas. A preparação destas folhas é normalmente realizada em duas fases: duas partes da amostra com cerca de 1x1x2mm são montadas com as faces revestidas voltadas uma para a outra, no interior de uma cavidade rectangular de um disco de titânio, com a superfície revestida colocada perpendicularmente ao disco. O conjunto completo do disco com as porções das amostras é então sujeito a um polimento mecânico até atingir cerca de 0.1 a 0.2mm. Numa segunda fase, a zona central do disco é sujeita a uma redução de espessura, por electropolimento. Uma outra solução para a produção das folhas finas a partir das amostras, pode ser realizada recorrendo à deposição de filmes muito finos em substratos solúveis. Neste caso, após a dissolução do substrato, o filme é transferido para uma grelha de cobre, a qual serve de suporte à amostra. Pode assim verificar-se que a preparação das amostras é sempre um processo bastante complicado e moroso, sendo uma grande desvantagem deste método de análise.

A partir das folhas finas já preparadas, é possível visualizar estruturas na escala dos nanometros. Deve ser notado que, no caso de cristais únicos, se torna ainda possível observar a projecção de colunas de átomos isolados, e localizar as linhas de deslocações no cristal, através da selecção do modo designado por "imagem da matriz" no microscópio. A técnica TEM pode ser usada tanto para estudos de imagem como para estudos de refracção: a difracção pode centrar-se numa área de apenas 1μm de diâmetro, ou, recorrendo às designadas lentes STEM, é ainda possível obter uma redução da área de difracção até aos 3nm.

Como num microscópio óptico, as lentes são usadas para criar uma imagem ampliada dos objectos em análise. Todavia, como as lentes são magnéticas, a imagem é formada a partir da distribuição de intensidades dos electrões que deixam o topo da superfície em análise. A objectiva condiciona fortemente a resolução, a qual também depende da tensão do feixe de electrões: para diferenças de potencial de 100, 200 e 400kV, o microscópio consegue atingir resoluções de 0.33, 0.25 e 0.19nm, respectivamente. Para a obtenção de imagens de campo brilhante ou de campo escuro, o diafragma da objectiva selecciona o número de ordem de difracção.

### 2.3.2.2 Difracção de Raios-X (XRD)

Devido às dificuldades de preparação apresentadas pela técnica de análise TEM, é bastante mais comum proceder-se a outros tipos de análise da estrutura, recorrendo a técnicas de difracção de raios-X, designadas genericamente por XRD (*X-Ray Diffraction*).

A difracção de raios-X é uma técnica não-destrutiva, de custos relativamente baixos, que pode complementar outras técnicas de análise, e que permite obter resultados com uma gama de precisão superior à fornecida por outros métodos. Os resultados nas análises de filmes são satisfatórios, desde que o material investigado possua uma espessura mínima de cerca de um micrometro.

As análises por difracção de raios-X são normalmente efectuadas usando um feixe de CuKα de um difractómetro de pó, na gama dos 5 aos 125°, permitindo o varrimento das quatro reflexões (111), (220), (311) e (400) do diamante.

Existem diversas configurações de difractómetros de raios-X, tais como a de *Bragg-Brentano*, *Seemann-Bohlin* ou a de ângulo rasante (*Glancing Angle – GAXRD*), sendo esta última a mais indicada para filmes com espessuras mais baixas, devido ao seu baixo ângulo de incidência, que neste caso é normalmente inferior a 5°. A um ângulo de incidência menor, corresponderá uma menor penetração do feixe na amostra, diminuindo as interferências causadas pelo substrato no feixe de raios-X, permitindo assim um menor ruído de fundo no sinal recebido pelos detectores.

No processo de difracção de raios-X, um feixe monocromático de um comprimento de onda $\lambda$ atinge o filme a analisar, a partir do qual se vai difractar em diferentes direcções. A intensidade de difracção é registada como uma função do ângulo de difracção $\nu_d$. A intensidade de difracção do feixe será diferente de zero nos ângulos de difracção que satisfaçam a condição de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot sen\nu_d = \lambda \qquad (1)$$

onde $d_{hkl}$ representa a distância entre os planos com os índices de Miller $h$, $k$ e $l$ da matriz. A condição de Bragg resulta de uma sobreposição coerente de ondas elementares a partir da origem de cada célula da matriz. Esta técnica apresenta no entanto limitações no que respeita à análise do arranjo atómico em cada célula, nos casos em que esta contenha mais do que um átomo. A análise da estrutura cristalográfica é baseada na medição da posição angular e intensidade das linhas de difracção. A intensidade de difracção $I(\nu)$ do feixe resultante da difracção depende de vários factores, tais como a configuração atómica, temperatura, absorção e estrutura.

As análises por difracção de raios-X sobre materiais já analisados, necessitam ser comparadas com análises padrão anteriormente efectuadas sobre o mesmo material em bruto, ou sob a forma de monocristais, para que se torne possível estabelecer termos de comparação entre os espectros obtidos na análise acabada de efectuar, e os espectros padrão desse mesmo material. Para o efeito, existem centros com bases de dados, tais como o "*Powder Diffraction Standards*", "*Cambridge Crystalographic Data File*" , "*Inorganic Crystal Structure Database*" ou "*Hanawalt Index*", que possuem informação detalhada sobre os sistemas cristalográficos, constante da matriz e propriedades físicas de cada

material. Actualmente, estes dados encontram-se armazenados nas poderosas bases de dados dos sistemas informáticos utilizados no apoio à análise por difracção de raios-X, o que permite a imediata comparação do espectro obtido com o espectro padrão. Estes sistemas permitem ainda, através de rotinas apropriadas, proceder à medição da posição e intensidade dos diferentes picos, permitindo também a separação de picos eventualmente sobrepostos.

Na comparação entre o espectro padrão e o espectro recolhido na análise efectuada sobre filmes finos, surgem normalmente alguns desvios na posição, intensidade ou largura das linhas de difracção. Os desvios de posição estão normalmente relacionados com tensões presentes na amostra analisada. Quanto a diferenças verificadas na intensidade das linhas, estas são provocadas normalmente por orientações preferenciais de crescimento, segundo planos (111) paralelos à superfície dos substratos, como no caso dos filmes de TiN [8]. A largura das linhas de difracção é determinada normalmente pelo número de ondas elementares que se encontram coerentemente sobrepostas, ou seja, pelo tamanho médio das cristalites que constituem o filme em análise, ou ainda pelo estado de tensão em que o mesmo se encontra.

#### 2.3.2.3 Catodoluminescência (CL)

No caso particular da análise de filmes de diamante, foram já usadas outras técnicas para proceder ao estudo da sua estrutura, tais como a catodoluminescência (*CL*) ou a espectroscopia Raman.

A catodoluminescência tem sido utilizada por diversos autores [16-18] para identificar e mapear a distribuição de defeitos em filmes. Possui a vantagem de ser uma técnica não destrutiva, sendo ainda sensível a concentrações muito baixas – inferiores a 1ppm – de impurezas, tais como o N, B e Si. A intensidade da catodoluminescência não depende só da concentração de um determinado defeito, mas também da presença de outros defeitos. Esta técnica é usada em conjunto com um sistema SEM, adaptado para o efeito, requerendo que a amostra seja montada num suporte arrefecido por N ou He líquido. É então usado um espelho parabólico para reflectir a catodoluminescência para o exterior do sistema SEM, através de um monocromador, para um fotomultiplicador. A malha de dispersão ("*grating*") usada no monocromador pode ser ajustada em função das exigências do trabalho a efectuar, tendo sido de 550nm no trabalho de Burton et al. [16], ao que correspondem 1800 linhas por milímetro. Nesse mesmo trabalho, o espectro recolhido situou-se entre os 330 e os 825nm. A saída do fotomultiplicador é amplificada, podendo ser introduzida num equipamento informático munido de um sistema de aquisição e tratamento de dados, ou numa entrada auxiliar do sistema SEM, para visualização monocromática de imagens da amostra. Na análise dos espectros, é frequente a observação de bandas largas de azul, com pico centrado a 437nm (2.83eV), relacionadas com as deslocações presentes nos filmes de diamante. Bandas verdes centradas nos 530nm (2.3eV), estão normalmente associadas à dopagem do diamante com B. Os picos centrados nos 575nm (2.156eV) e 533nm (2.326eV) são frequentemente observados nos filmes de diamante, sendo atribuídos geralmente ao N.

A catodoluminescência, aplicada aos filmes de diamante CVD, mostrou ser útil na detecção de defeitos pontuais, presença de deslocações, e pares dador-aceitador, através do aparecimento de bandas largas, permitindo ainda concluir que a distribuição de defeitos estruturais e impurezas está dependente de determinados sectores de crescimento [18].

Através da técnica de catodoluminescência, é ainda possível realizar análises sobre a variação do estado de tensão, em função da distância do ponto analisado no filme relativamente ao substrato, através da variação do potencial de aceleração do feixe de excitação utilizado. A sensibilidade da catodoluminescência depende do posicionamento do feixe de excitação, bem como da tensão utilizada no microscópio para excitar a luminescência.

### 2.3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método de investigação que consiste em iluminar a amostra com um feixe de luz monocromática – *laser* - de uma dada frequência, e registar a luz difundida através do material da amostra, ou reflectida na sua superfície, conforme é mostrado de forma esquemática na figura 2.12. A maior parte da luz difundida pela superfície possui a mesma frequência da luz de excitação; este efeito é conhecido por dispersão elástica ou de Rayleigh. Uma quantidade muito pequena da luz difundida pela superfície – cerca de $10^{-5}$ % da intensidade da luz incidente – sofre uma modificação na sua frequência original, modificação essa que é provocada pela interacção dos fotões incidentes, e os níveis da energia de vibração das moléculas na amostra. Face aos sinais recebidos pelos detectores, é então traçado um espectro "intensidade de luz reflectida alterada" *versus* "frequência" ou "comprimento de onda". O espectro Raman é traçado tendo por base a frequência da luz incidente, de forma a que a banda de Rayleigh permaneça nos $0cm^{-1}$. Nesta escala, a posição das bandas irá aparecer no local correspondente às frequências de vibração do sistema. Assim, a intensidade das linhas observada no material ideal depende das regras de selecção, para uma mesma intensidade da fonte de excitação. A intensidade do pico Raman aumenta diversas ordens de grandeza quando a energia do fotão incidente é igual à energia de uma transição electrónica do sistema. No entanto, nos materiais reais, a presença de defeitos e tensões conduz ao desvio, alargamento e deslocamento dessas linhas. Todos estes dados são extremamente sensíveis à temperatura, pressão e perturbações que possam advir das interacções ou contactos com outras espécies atómicas ou moleculares no meio ambiente, ou quando o material é submetido a campos eléctricos ou magnéticos intensos [19].

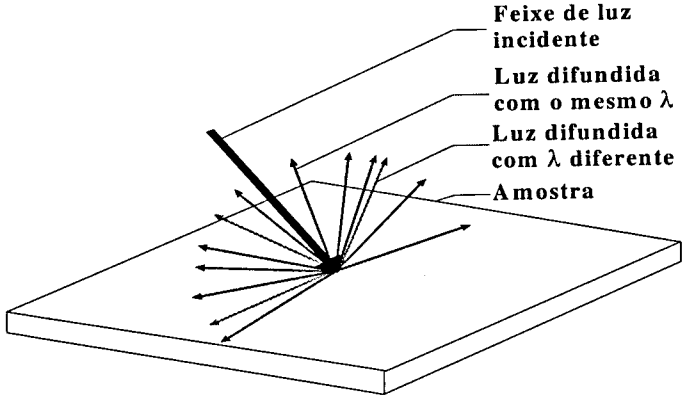



Figura 2.12 Representação esquemática do princípio em que assenta a análise Raman [8]

As amostras analisadas por espectroscopia Raman são excitadas com um feixe de um laser, que poderá ser de $Ar^+$ a 488 ou a 514.5nm, de HeNe a 632.8nm, de Kr a 647.1nm ou outro, o qual se vai centrar num ponto da amostra com um diâmetro que pode variar entre 1 e 100μm, e cuja potência está normalmente compreendida entre 1 e 240mW, em função do sistema utilizado e da análise a efectuar [20-32]. Os espectros Raman obtidos com uma excitação laser de HeNe a 632.8nm apresentam uma maior sensibilidade às fases não-diamante do que os laser de $Ar^+$ a 488nm [22], normalmente utilizados para a análise do diamante CVD, devido ao efeito de ressonância destas fases para este λ conduzir a um espectro Raman com menor ruído de fundo, e pico de diamante mais intenso [29]. Também os espectros obtidos com uma radiação de 514.5nm apresentam uma sensibilidade cerca de 50 vezes superior para as fases não-diamante, do que para o próprio diamante [33].

A espectroscopia Raman é frequentemente utilizada para avaliar a pureza e qualidade cristalina do diamante CVD. A pureza e qualidade cristalina sobem à medida que a intensidade da banda característica no pico de diamante sobe ($1332.5cm^{-1}$), e a largura total a meia altura, normalmente designado por FWHM (*Full Width at Half Maximum*), nesse mesmo pico decresce. As bandas largas são normalmente atribuídas a fases de C não-diamante. O diamante natural apresenta um espectro Raman com uma banda centrada aos $1332.5cm^{-1}$, com um FWHM de apenas $2cm^{-1}$. Já para os filmes de diamante policristalino destinados a aplicações mecânicas, é comum observar-se um FWHM na ordem dos $6cm^{-1}$ [34], podendo esse valor ser mesmo superado.

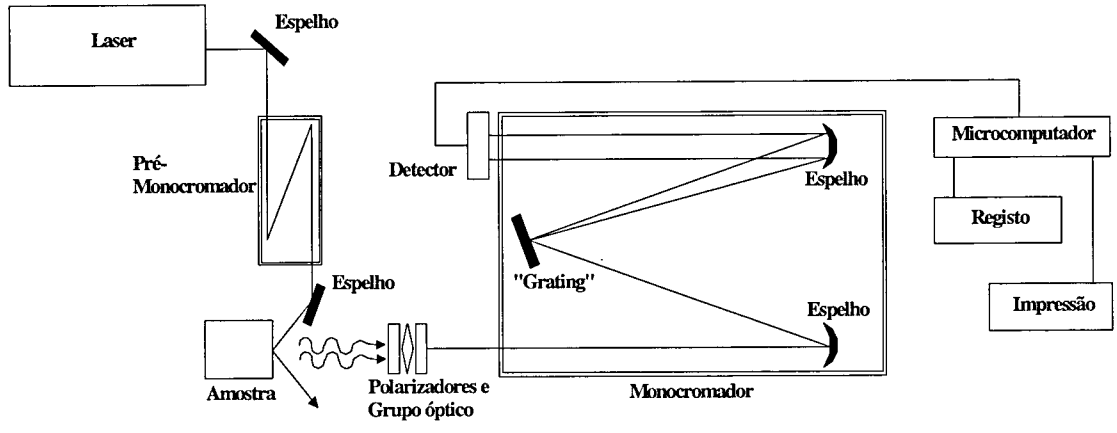



Figura 2.13 Diagrama esquemático do funcionamento de um espectroscopio Raman [45]

No caso particular da análise dos filmes de diamante CVD, a observação dos espectros Raman tem conduzido às mais diversas especulações sobre a origem das diversas bandas não atribuídas ao diamante [19,22,35-41]. As bandas centradas aos 1140, 1224, 1350, 1470, 1500 e $1580cm^{-1}$, são geralmente atribuídas ao a-C:H, o qual é uma mistura de C ligado segundo a configuração $sp^2$ e $sp^3$ [19,35,39]. As bandas centradas aos $1470cm^{-1}$ e $1580cm^{-1}$ são também atribuídas à grafite ligada sob a forma $sp^2$ [36-38]. A banda centrada aos $1140cm^{-1}$ é normalmente atribuída ao diamante monocristalino [22]. Por seu turno, P. V. Huong [19] referiu que a banda correspondente ao diamante se encontra normalmente centrada nos $1331cm^{-1}$ e a banda centrada nos $1540cm^{-1}$ à diamite, sendo esta caracterizada por uma estrutura de C tipo-diamante, com uma dureza próxima à do diamante, mas que se encontra misturada com outras estruturas de C, e que se torna semicondutora a altas temperaturas.

Com base na análise Raman, alguns autores definem a qualidade dos filmes de diamante CVD, através da relação $I_G/I_D$, em que $I_G$ representa a intensidade da banda centrada nos 1580cm$^{-1}$, também designada por banda G, relativa à grafite, e em que $I_D$ representa a intensidade da banda D, relativa ao diamante, normalmente centrada nos 1332cm$^{-1}$ [40-41]. O posicionamento da banda característica dos filmes de diamante policristalino é influenciado pela presença de tensões residuais, apresentando desvios relativamente à posição característica do diamante natural. O pico Raman desviado para uma frequência superior ao valor padrão indica a presença de tensões compressivas nos filmes, enquanto um desvio na direcção contrária indica a presença de tensões de tracção nos mesmos. O grau de desvio da frequência padrão indica a magnitude das tensões presentes nos filmes [42,43].

#### 2.3.2.5 Espectroscopia de infravermelhos (IV / FT-IR)

A espectroscopia de infravermelhos (*IV*) é também uma técnica usada correntemente para a caracterização de materiais, fornecendo informação sobre a estrutura molecular e dinâmica da rede do material analisado. Quando irradiada com a luz de *IV*, a amostra pode transmitir, difundir ou absorver a radiação incidente. A radiação de *IV* absorvida excita as moléculas, provocando nestas elevados estados de energia de vibração. Muitos grupos funcionais vibram a frequências características, independentemente do meio em que estão inseridos. É este factor que permite o uso frequente deste tipo de espectroscopia na caracterização dos materiais.

A espectroscopia de *IV* é tradicionalmente obtida por transmissão, isto é, transmitindo luz através da amostra, medindo a intensidade de luz recebida pelo detector após a passagem através da amostra, e comparando-a com a intensidade de luz recebida pelo mesmo detector sem que a mesma atravessasse a amostra, tendo sempre em atenção que a intensidade medida deve ser expressa em função do comprimento de onda dos *IV*.

Ultimamente, tem vindo a acentuar-se o uso da técnica FT-IR (*Fourier Transform – Infrared Spectroscopy*) para a análise de estruturas de diamante [40,44]. Esta técnica utiliza um interferómetro, para modular a intensidade de cada comprimento de onda da luz a uma diferente frequência de áudio. Um repartidor de feixe divide a luz proveniente de uma fonte de *IV* de banda larga em duas vias ópticas. A recombinação dos feixes no repartidor provoca diferenças no caminho óptico modulado. O feixe recombinado sofre interferências construtivas e destrutivas, em função das diferenças instantâneas do caminho óptico seguido. A análise de Fourier é usada para tratar a informação recolhida.

### 2.3.3 Métodos de avaliação da espessura

Os métodos de avaliação da espessura de revestimentos finos podem assumir diversas formas, sendo a sua selecção efectuada normalmente em função dos equipamentos laboratoriais disponíveis, do tipo de revestimento em análise e do conjunto de informações complementares que se pretendem obter. A figura 2.14 ilustra, de forma esquemática, os diversos métodos e algumas das suas variantes [45].

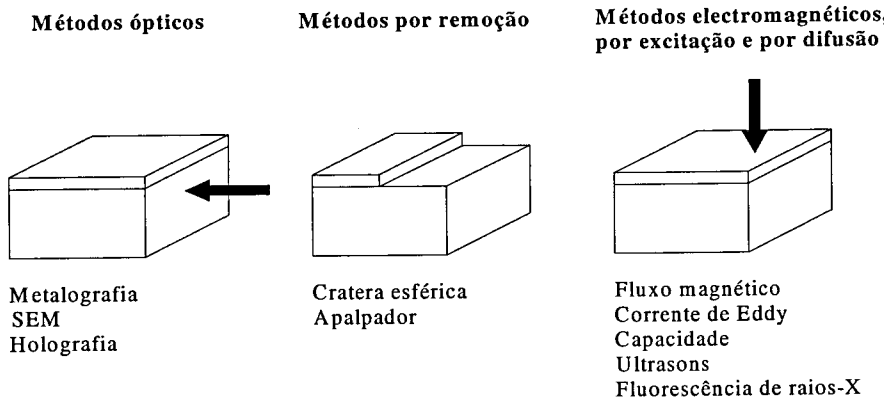



Figura 2.14 Representação esquemática dos diversos métodos de avaliação da espessura de revestimentos finos [45]

De uma forma geral, a espessura dos filmes obtidos por PVD e CVD é analisada por SEM ou por fluorescência de raios-X. No primeiro caso, a preparação deve ser cuidada, de forma a que a superfície de fractura do filme contenha a menor deformação plástica possível. Para tal, as amostras são normalmente arrefecidas em N ou He líquido, de forma a apresentarem uma fractura frágil. A observação da superfície de fractura, além de permitir analisar a espessura do filme, devido à identificação relativamente fácil da interface filme/substrato, ou filme/filme nos casos em que existam filmes intermédios, permite ainda analisar a forma como se efectuou o crescimento do filme, assim como a morfologia do mesmo. Este método apresenta no entanto a desvantagem de ser destrutivo.

O método de avaliação da espessura por fluorescência de raios-X, apresenta a vantagem de ser não-destrutivo. No entanto, este método carece de uma calibração muito cuidadosa, a qual se torna mais fácil de realizar quando filmes de um mesmo material necessitam de ser avaliados repetidas vezes. Este método pode ainda apresentar problemas na identificação clara da superfície do substrato, em sistemas de revestimentos multi-camada.

Um dos métodos que apresenta uma boa precisão na análise da espessura, é o método de medição por observação óptica do degrau. Neste processo, torna-se necessário proceder à remoção do filme de uma zona da amostra, podendo posteriormente recorrer-se ao auxílio de um perfilometro para analisar a diferença de nível entre a parte da amostra revestida, e a superfície da amostra isenta de revestimento.

J. Valli et al. [46], num estudo comparativo efectuado em 1985, em que foram medidas as espessuras de filmes utilizando os métodos da cratera esférica, SEM, pesagem e estudo da perfilometria, concluíram que os métodos SEM e do estudo de perfilometria apresentaram um grau de precisão satisfatório, enquanto o método de pesagem subestimou de forma sistemática a espessura do revestimento.

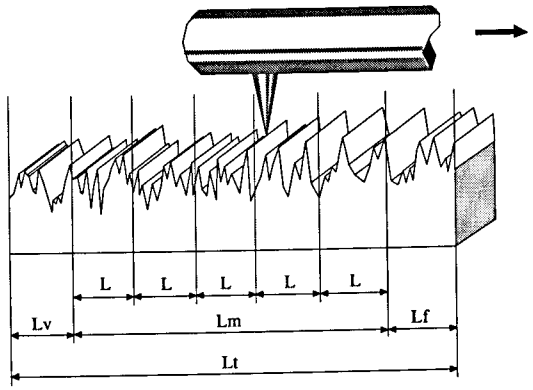
### 2.3.4 Métodos de análise da rugosidade

O estado das superfícies condiciona fortemente a sua resistência ao desgaste, quando submetidas a contacto de deslizamento. Assim, a análise das superfícies deve compreender

uma avaliação global do seu estado, integrando todos os defeitos de diferentes ordens e origens, que é possível averiguar. No contexto do estudo físico das superfícies, torna-se importante identificar defeitos tais como lacunas, flancos, degraus, deslocações em parafuso, entre outros. No que respeita ao estudo mecânico das superfícies, são preferíveis representações em que as escalas de defeitos sejam apresentadas na ordem de grandeza das dimensões do contacto real. A unidade normalmente adoptada neste tipo de estudo é o micrometro, enquanto para o estudo físico das superfícies é utilizado o angstrom [47].

De uma forma sucinta, pode referir-se que os defeitos se associam em dois grupos principais: os defeitos macro-geométricos, nos quais se incluem os defeitos de forma e a ondulação, e os defeitos micro-geométricos, ligados essencialmente à rugosidade, aleatória ou periódica. No caso particular dos revestimentos, e partindo do pressuposto que as amostras são cuidadosamente preparadas, o estudo dos defeitos macro-geométricos deixa de ter interesse. Já o estudo dos defeitos micro-geométricos assume particular importância neste mesmo tipo de aplicações, pois a rugosidade de um revestimento depende essencialmente do processo e parâmetros de deposição utilizados, do estado prévio dos substratos e do material utilizado como revestimento. Assim, a correlação entre o processo e parâmetros de deposição utilizados com a rugosidade obtida, para uma mesma rugosidade do substrato, poderá fornecer as indicações necessárias à optimização do estado das superfícies revestidas, tendo em vista aplicações sujeitas a desgaste devido a contacto de deslizamento.

Para a avaliação destes defeitos, são utilizados rugosímetros. Estes sistemas são geralmente constituídos por uma base de suporte das amostras e um braço provido de um apalpador, o qual é responsável pela leitura da superfície. O braço é animado de um movimento de translação, comandado por computador, que vai descrever um determinado trajecto de palpagem, previamente definido pelo utilizador, denominado por comprimento de palpagem [48]. A representação esquemática deste sistema pode ser observada na figura 2.15.




**L - Comprimento de base ou cut-off**
**Lm - Comprimento de cálculo**
**Lv - Comprimento inicial de palpagem**
**Lf - Comprimento final de palpagem**
**Lt - Comprimento total de palpagem**

Figura 2.15 Representação esquemática de um sistema de palpagem de um perfilometro [48]

Para a caracterização completa da geometria das superfícies técnicas funcionais, são normalmente referidos três grupos de critérios: (i) os parâmetros de amplitude, que avaliam a evolução vertical do perfil, (ii) os parâmetros de espaçamento, que avaliam a evolução horizontal do perfil, e (iii) os parâmetros híbridos, que são definidos a partir da evolução horizontal e vertical do perfil. Na prática, verifica-se que as superfícies são normalmente

caracterizadas apenas através de alguns dos parâmetros de amplitude, sendo, em certos casos, auxiliada por uma análise complementar, como a "*curva da área de suporte*".

Dos diversos parâmetros de amplitude disponibilizados pelos rugosímetros, o mais utilizado é sem dúvida o $R_a$ – "*Rugosidade média aritmética*", que se pode definir, segundo a norma DIN 4768, como sendo a média aritmética dos valores absolutos dos desvios das ordenadas dos pontos do perfil em relação à linha média. A simplicidade da sua definição e a sua relativa insensibilidade à presença de picos e vales aberrantes, serão concerteza as principais razões da sua frequente utilização. Existem no entanto outros parâmetros de amplitude que são por vezes utilizados para melhor caracterizar as superfícies, tais como o $R_z$ – "*Profundidade média da rugosidade*", que, segundo a norma DIN 4768, se define como sendo a média aritmética da profundidade individual da rugosidade de cinco comprimentos de base (L) sucessivos. Por vezes, este critério é substituído pelo parâmetro $R_{3z}$, que despreza os dois picos mais altos e os dois vales mais profundos do perfil de rugosidade, em cada comprimento de base (L). O parâmetro $R_q$ – "*Rugosidade média geométrica*" é também utilizado, embora com menor frequência, sendo definido como a média quadrática das ordenadas do perfil de rugosidade, medidas em relação à linha média.

Existem ainda alguns critérios, não abrangidos pela classificação anteriormente referida, que poderão conter informações importantes para a caracterização das superfícies. Esses critérios são a "*Curva de distribuição de alturas*" e a "*Curva da área de suporte*". Este último critério, também conhecido como "*Curva de Abbott-Firestone*", é utilizado com frequência na caracterização das superfícies, pois permite definir, para uma altura Z(x) dada, a relação entre a área real e a área aparente, além de permitir relacionar o desgaste de uma superfície rugosa com o aumento da área de contacto [49].

Em casos mais específicos, como o de superfícies muito macias, e para evitar possíveis danos provocados pelo contacto com o apalpador, pode ser utilizado um sistema descrito por Bhushan e Gupta [50], o qual é constituído por um microscópio, um interferómetro, um detector e o respectivo suporte informático. Neste sistema, a análise do perfil da superfície é realizada com base na interferência óptica de dois feixes, necessitando de uma referência da superfície, a qual é fornecida por um transdutor piezoeléctrico. Existem ainda sistemas de elevada sensibilidade, mais adequados ao estudo físico das superfícies, tais como o CSM (*Confocal Scanning Microscopy*) [51], STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) [52], ou o AFM (*Atomic Force Microscopy*) [22,53]. Destes, apenas o último tem sido referido em estudos mais recentes.

### 2.3.5 Métodos de avaliação da adesão

A adesão é, provavelmente, a propriedade mais importante de um revestimento. As condições de serviço em aplicações mecânicas induzem fortes tensões normais e de corte na interface revestimento / substrato, as quais devem ser suportadas pela resistência adesiva ao longo da interface. Torna-se assim muito importante seleccionar o método de avaliação da adesão mais adequado, por forma a que os resultados obtidos nos permitam conhecer os eventuais mecanismos de falha, e quantificar a força de adesão.

A necessidade de avaliar da melhor forma a adesão, conduziu ao desenvolvimento de inúmeras técnicas de ensaio, tais como os denominados "*Body-Force Methods*" [54]

baseados na aplicação de forças de aceleração ou desaceleração aos revestimentos, ou métodos de imagem acústica [55], baseados na aplicação de impulsos de rádio-frequência a transdutores piezoeléctricos que produzem ondas acústicas, as quais são focadas através de uma lente que as conduz à reflexão na superfície, recolhendo o sinal de retorno num transdutor que o converte no sinal eléctrico correspondente. Muitos outros métodos foram já desenvolvidos e apresentados por Mittal [56], Campbell [57], Valli et al. [58], Steinmann e Hintermann [59] ou Bull [60]. No entanto, estes métodos apresentam normalmente carências de precisão e/ou dificuldades e limitações de aplicação prática.

Na realidade, a maior parte dos trabalhos realizados recorre essencialmente a três técnicas de avaliação da adesão: (i) testes de deslizamento e penetração ("*scratch-tests*"), (ii) testes de tracção ("*pull-off tests*") e (iii) testes de indentação, sendo o primeiro o de uso mais corrente.

Deveremos ter em atenção que os valores recolhidos pelos métodos atrás referidos dizem respeito apenas à "adesão prática", introduzida por Mittal [61] para a distinguir da "adesão fundamental", que é definida como o somatório de todas as interacções intermoleculares na interface entre os materiais, sendo a "adesão prática" influenciada por factores tais como as tensões no revestimento, propriedades mecânicas do revestimento e do substrato, modo de falha, bem como os parâmetros e técnica de ensaio utilizada na avaliação da adesão.

#### 2.3.5.1 Avaliação da adesão através de "scratch-tests"

Os "*scratch-tests*" são usados frequentemente para avaliar a adesão de filmes duros muito finos, devido à sua fácil realização e boa reprodutibilidade. No entanto, no caso específico dos filmes de diamante, um ensaio poderá ser o suficiente para afectar a extremidade do indentador, prejudicando a reprodutibilidade [29]. O teste consiste essencialmente em fazer deslizar um indentador de ponta lisa e arredondada, sujeito a uma carga normal crescente, sobre uma superfície revestida, até que o filme se desprenda do substrato. Este desprendimento é normalmente acompanhado de um sinal acústico que, devidamente amplificado, nos indica o início desse processo. A carga correspondente ao início do desprendimento do filme serve para quantificar o grau de adesão do mesmo ao substrato. No entanto, o tipo de colapso vai depender em grande parte da ductilidade do filme. Com vista à melhoria da detecção do momento exacto do colapso, para determinação da carga crítica com maior precisão, Valli et al. [62,55] efectuaram vários estudos de detecção, através da monitorização da força de atrito conjuntamente com um sistema de detecção de emissão acústica, verificando que, para espessuras de filme inferiores a 1.0μm, o colapso do revestimento pode ser detectado apenas pela variação registada na força de atrito. Neste tipo de ensaios, os indentadores utilizados possuem uma extremidade de diamante, com uma forma hemisférica com raio de curvatura de 200μm, podendo no entanto adoptar outras geometrias. A velocidade de deslocação do indentador deve rondar os $10mm \cdot min^{-1}$, enquanto a velocidade de aplicação da carga se situa normalmente nos $90N \cdot min^{-1}$ [30]. De referir que os resultados dos "*scratch-tests*" podem ser influenciados pelas condições em que a superfície do revestimento se encontra, pela sua geometria ou pela humidade relativa do ambiente em que for efectuado o ensaio. É ainda frequente que, em "*scratch-tests*" efectuados sobre filmes mais espessos, estes apresentem cargas críticas inferiores. Os resultados obtidos por Fan et al. [30] confirmaram a dificuldade de comparação da adesão de diferentes revestimentos de diamante através deste método de avaliação. O diagrama esquemático do sistema de realização destes ensaios pode ser observado na figura 2.16 a).

2.3.5.2 Avaliação da adesão através de "pull-off tests"

A técnica de avaliação da adesão por ensaios de tracção do tipo "*pull-off tests*" é também utilizada com alguma frequência, possuindo no entanto fortes limitações de aplicabilidade. Neste tipo de ensaio, a contra-face do substrato e a superfície do filme de revestimento são coladas com uma resina epóxida a duas hastes cilíndricas, próprias para serem montadas numa máquina de ensaios de tracção. O adesivo epóxido de alta resistência é curado a uma temperatura de cerca de 150ºC durante 80 minutos, e depois deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Os testes deverão ser efectuados sempre à mesma velocidade - normalmente de $1mm \cdot min^{-1}$ -, de forma a manter a reprodutibilidade das condições de ensaio. A resistência de adesão é calculada pela força crítica à qual o filme se separa do substrato, pela zona da interface [63]. Estes testes são precisos e quantitativos, se a força de tracção for exercida com precisão numa direcção normal à superfície da amostra. A principal restrição desta técnica é que a força crítica de teste está limitada pela resistência do adesivo, a qual é normalmente inferior a 90MPa [29]. O diagrama esquemático da realização deste tipo de ensaios pode ser observado na figura 2.16 b).

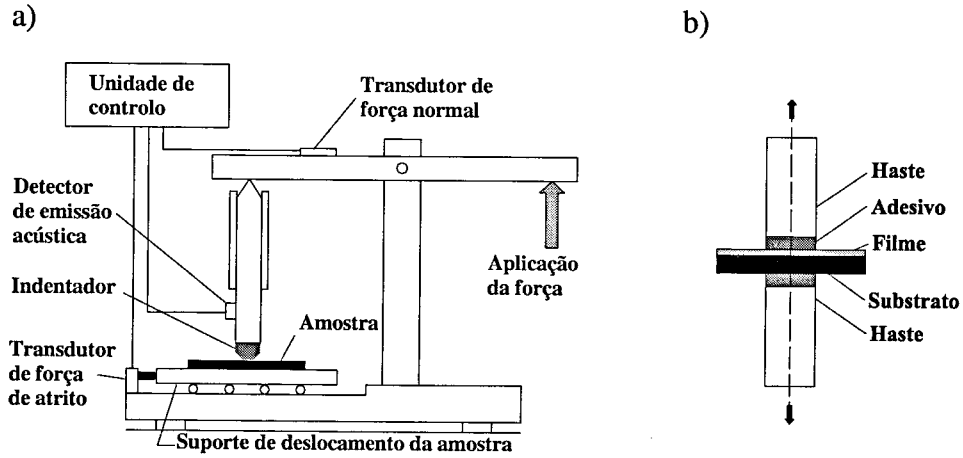



Figura 2.16 Diagrama esquemático da avaliação da adesão por (a) "*scratch-tests*" [1] e por (b) "*pull-off tests*" [8]

2.3.5.3 Avaliação da adesão através de testes de indentação

A avaliação da adesão com recurso à indentação, acaba por ser preferida por diversos autores, devido ao facto da delaminação ser tipicamente mais estável, permitindo a utilização de mecanismos mais rigorosos de análise das energias de tracção que conduzem à falha na interface. Neste método, o indentador inicia e propaga a delaminação, a qual é então examinada por dispositivos ópticos, relacionando-a com a carga aplicada e o deslocamento. O carregamento pontual do revestimento resulta num campo complexo de tensões na interface revestimento / substrato, que conduz à delaminação do filme. Os resultados vão depender das propriedades do filme e do material do substrato, bem como da espessura do revestimento. O formulário desenvolvido para as tensões a que os filmes de diamante ficam sujeitos na indentação, e a sua dependência com os factores interligados, poderão ser encontrados no trabalho desenvolvido por Fan et al. [30]. Segundo estes autores, a adesão pode ser assumida como uniforme ao longo de toda a superfície da amostra.

Consequentemente, as tensões de deformação produzidas pelas diferentes cargas aplicadas, deverão ser iguais. Até ao raio crítico, correspondente a cada um dos valores de carga utilizados, a tensão é superior à adesão do revestimento, resultando numa delaminação do filme. Para raios superiores ao raio crítico, a tensão é inferior à adesão do revestimento, e o filme mantém-se aderente ao substrato. Com um incremento na carga de indentação, a tensão de deformação sobe, conduzindo a um raio crítico ou a uma zona de fragmentação maior. Amostras de filmes de diamante com espessuras diferentes, obtidas com os mesmos parâmetros de deposição, deverão possuir uma adesão idêntica, embora uma carga de indentação idêntica cause raios de fragmentação bastante diferentes nas diversas amostras. Os resultados obtidos pelos cálculos efectuados por Fan et al. [30] mostraram um grau de adesão idêntico, dando assim suporte à validade do modelo.

Embora seja difícil efectuar uma análise muito precisa da adesão com estes testes, possibilita a avaliação comparativa do grau de adesão. Todavia, estes testes não são exequíveis para filmes dúcteis ou fortemente aderentes ao substrato, devido à dificuldade existente na iniciação da delaminação, pois estes filmes tendem normalmente a deformar-se plasticamente, antes de se ter desenvolvido uma energia elástica de tracção suficiente para que ocorresse delaminação. Buchkremer-Hermanns et al. [63], referiu que os testes de indentação não são a melhor forma de avaliar a adesão dos filmes de diamante em substratos frágeis, tais como os de $Si_3N_4$, devido à baixa tenacidade apresentada por este tipo de materiais resultar numa excessiva fragmentação, quando sujeitos à carga de indentação.

Os testes de indentação podem ser efectuados em máquinas destinadas à realização de "scratch-tests", com a respectiva adaptação, através da desconexão do movimento de deslocamento do suporte da amostra [29]. Esta modificação permite que possa ser detectada a emissão acústica durante a carga, sem a amostra se mover. A velocidade de aplicação da carga deve ser baixa, na ordem dos $30N \cdot min^{-1}$, de forma a evitar qualquer dano prematuro do revestimento. A carga máxima aplicada deverá ser escolhida em função das características próprias do filme. A sensibilidade do sistema de detecção de emissão acústica deve ser colocada em nível apropriado para que o início do processo de colapso do revestimento seja identificado de imediato.

Os indentadores usados neste tipo de testes são idênticos aos usados em ensaios de micro-dureza, isto é, do tipo Vickers ou Knoop. A diferença entre a utilização de um indentador Knoop ou Vickers é que o primeiro causa uma menor fragmentação do revestimento que o segundo, devido às diferenças geométricas existentes entre os mesmos. Para filmes muito finos, o indentador Knoop é recomendável devido ao seu grande ângulo e consequente menor profundidade de penetração [1]. Quando as características do revestimento e do substrato o exigem, poderão ser usadas cargas mais elevadas, sendo então usados indentadores do tipo Brale, de formato cónico, com um ângulo de 120° e 200μm de raio de curvatura, em diamante, sendo o ensaio realizado em máquinas utilizadas normalmente na medição de dureza.

Na indentação, é frequente a avaliação da adesão do revestimento ser comparada através das dimensões da delaminação provocada por uma determinada carga. É particularmente interessante verificar que cargas reduzidas (≤100g) provocam o aparecimento de fragmentações com uma forma arredondada, fazendo supor que a indentação causa uma deformação simétrica nos revestimentos de diamante. Este comportamento é similar ao que acontece com os indentadores Rockwell C e Vickers. Verifica-se assim que, para cargas baixas, a forma do indentador não é importante. Todavia, assim que a carga ultrapassar

determinados valores, a forma de fragmentação torna-se oval, indicando que a deformação do revestimento tende a acompanhar a forma do indentador [30]. É normalmente aceite que, para um revestimento duro aplicado num substrato macio, a indentação causa normalmente uma deformação no substrato, designada por "*sink-in*". Neste caso, uma carga baixa pode ser considerada como uma força que actua num ponto, fazendo com que a deformação de afundamento "*sink-in*" tenha uma forma redonda. Para um revestimento de diamante efectuado sobre um substrato metálico, foi assumido que, para uma carga baixa, a deformação no filme é essencialmente elástica, não sendo encontrado no filme qualquer vestígio do indentador, enquanto a deformação no substrato é essencialmente plástica. Assim, após a remoção da carga, o filme tende a recuperar, enquanto o substrato conserva a deformação a que foi sujeito. Verifica-se então que o filme se destaca do substrato, na zona onde a resistência na interface foi inferior à tensão de deformação produzida pela indentação. Com vista a uma avaliação quantitativa da adesão dos revestimentos, é assumido que a deformação causada por pequenas cargas pode ser expressa por uma função exponencial comum do tipo $y = -a \cdot \exp(-b \cdot x)$, onde a constante ***a*** corresponde à profundidade de penetração causada pela extremidade do indentador, e a constante ***b*** corresponde à taxa de deformação. A constante *a* vai depender da carga de indentação, material do substrato, material do filme e respectiva espessura.

Estudos efectuados [64,61,27] demonstraram que a fragmentação circular do filme reflecte a adesão do revestimento, isto é, quando a carga é suficientemente elevada, iniciam-se fissuras no sentido radial em relação ao centro de actuação do indentador no filme, as quais, quando observadas e quantificadas por SEM, permitem estabelecer a relação entre a carga aplicada e o comprimento radial das fissuras, a qual pode ser expressa graficamente por uma recta, cujo declive é proporcional a $1/G_c$, onde $G_c$ representa a taxa de libertação de energia para a força de tracção crítica, a qual conduz à fractura e fragmentação. Assim, quanto maior for o declive dessa recta, pior será a adesão do revestimento ao substrato. Num trabalho publicado por Nesladek et al. [65], em que foram realizados testes de indentação com um indentador do tipo Rockwell C em filmes de diamante depositados sobre insertos de WC-Co, foi medido o raio de fragmentação $R_f$ em função da carga de indentação $P_i$ em regime de carga, onde a tensão média aplicada pelo indentador é independente da carga. Estes autores referiram também a relação existente entre o parâmetro de tenacidade K e o declive da recta que caracteriza a função entre o comprimento radial das fissuras, ou raio de fragmentação, versus carga de indentação. Recorrendo à descrição matemática de Chiang et al. [66], o raio de fragmentação pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$R_f(P_i) = \alpha_2 \cdot \left(1 - {P_c}/{P_i}\right)^{1/2} \cdot P^{1/4} \qquad (2)$$

com $\alpha_2 = \alpha_1 \cdot t^{3/2} \cdot H^{1/2} \cdot (2 \cdot \pi \cdot K)^{-1}$, sendo $\alpha_1$ uma constante numérica, $t_r$ a espessura do revestimento, $H$ a dureza e $Pc$ a tensão crítica para a propagação da fractura.

Em alternativa, a adesão dos revestimentos pode ser comparada através do valor crítico da carga que provoca a iniciação da propagação da delaminação no revestimento. Neste caso, terão que ser testadas diversas cargas, até que seja possível determinar qual a carga que é efectivamente crítica. Deve ser referido, no entanto, que a delaminação dos revestimentos, quando sujeitos a cargas de indentação muito fortes, pode dar origem a uma fractura irregular do filme, conduzindo a dificuldades acrescidas na determinação da área de delaminação e quantificação da adesão.

A adesão de filmes de diamante, devido à elevada dureza deste tipo de revestimento, é mais difícil de analisar. Apesar de terem sido experimentados diversos testes mecânicos para medir a adesão de filmes de diamante aos substratos, nenhum deles fornece valores concretos da força crítica na interface. Infelizmente, estes métodos são normalmente muito sensíveis aos fenómenos de iniciação e consequente distribuição de falhas. Para uma análise ideal da adesão nestes casos, seria necessário avaliar a taxa de libertação de energia para a carga crítica na interface. Porém, os métodos existentes para a obtenção destes valores, não são aplicáveis a filmes fortemente aderentes ao substrato e de espessura muito reduzida. A realização de testes de delaminação por flexão em quatro pontos ("*four-points bending delamination tests*") não é viável, se a energia de resistência armazenada no revestimento flectido for insuficiente para o avanço da fissura na interface. Adicionalmente, o nível de tensões residuais instaladas no revestimento também deverá ser levado em consideração, dado que uma tensão compressiva elevada, diminui a probabilidade de ocorrência de fissuras através do revestimento.

Com vista à resolução dos problemas atrás referidos, Agrawal e Raj [67] propuseram uma técnica simples para avaliar a adesão entre um substrato dúctil e um revestimento frágil muito fino. O substrato é sujeito a uma tensão crescente de tracção, provocando a rotura do filme, que se parte em segmentos. Filmes com forte adesão ao substrato irão partir-se em segmentos estreitos, dado que o nível de tensões necessárias a esse efeito se verifica a distâncias muito pequenas. A força de tracção à qual se verifica o início do aparecimento de fissuração, corresponde ao valor da resistência na interface substrato/revestimento. À medida que a força de tracção é incrementada, a densidade de fissuras aumenta mas, a partir de um determinado limite de tensão, tende a estabilizar. A força à qual se verifica esta saturação na criação de novas fissuras, fornece o verdadeiro valor da resistência de corte na interface. Este método exige no entanto o conhecimento prévio da rigidez e do nível de tensões instaladas no filme, sendo de certa forma complicado aceder a estes valores com o rigor necessário. Além disso, deverá ter-se em atenção que nos casos de forte adesão do revestimento ao substrato, a deformação plástica do substrato próximo da interface poderá persistir ao longo de todo o ensaio, não permitindo a ocorrência de processos inelásticos na própria interface. Nestas circunstâncias, a verdadeira resistência ao corte na interface não está a ser medida, pelo que o valor obtido irá representar apenas um possível limite inferior da resistência na interface [68].

### 2.3.6 Métodos de avaliação da dureza

A dureza é uma das propriedades mecânicas mais correntemente utilizada para caracterizar revestimentos. De facto, é de vital importância conhecer algumas das propriedades mecânicas dos filmes finos destinados a aplicações mecânicas sujeitas a desgaste, para que a partir desses valores, seja possível estimar o tempo de serviço dessas aplicações. Tanto a dureza como o módulo de Young, apesar de não serem os únicos, têm uma forte influência no comportamento ao desgaste, por determinarem o nível de tensões que se desenvolvem à volta das partículas abrasivas que se libertam do filme [1]. As tensões no filme aumentam ou diminuem a pressão que o filme suporta, após a ocorrência de fracturas. Por outro lado, essas mesmas tensões também determinam, em conjunto com a força adesiva existente entre o substrato e o filme, se este se mantém solidário com o substrato ou se delamina, fragmenta ou parte durante a aplicação de forças tangenciais relativamente fracas. Poderemos no entanto considerar que a dureza que medimos, não é uma propriedade intrínseca do material,

pois, na realidade, o valor da dureza medido foi influenciado por efeitos das fronteiras de grão, defeitos e interacções complexas nos comportamentos de resposta dos materiais, que levam a que o valor medido possa não ser o valor efectivo, admitindo-se que esteja geralmente muito próximo.

Na medição da dureza em revestimentos finos, é normalmente utilizada uma máquina de teste própria para a realização de microindentação ou nanoindentação, que utiliza para o efeito indentadores do tipo Vickers ou Knoop, e um ciclo carga - descarga com valores compreendidos entre as 10 e as 500g, e um tempo de estágio à carga máxima de cerca de 10 segundos. As diferenças de geometria entre os indentadores referidos, podem ser observadas na figura 2.17. As unidades normalmente adoptadas para expressar a dureza são o GPa ou $Kg \cdot mm^{-2}$.

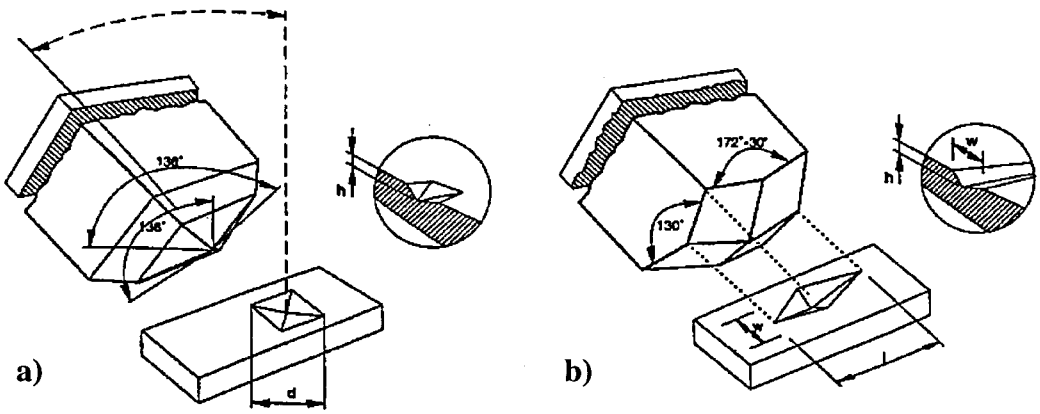



Figura 2.17 Geometria dos indentadores (a) Vickers e (b) Knoop [1]

No processo convencional de medição da dureza, a impressão deixada pelo indentador após a descarga, é medida através de uma observação efectuada por um sistema de microscopia óptica. No caso particular dos filmes finos, tal deixa de ser possível, devido à minúscula dimensão das impressões deixadas nos filmes. São então adoptadas as curvas Carga – Deslocamento e Tempo [69]. Estas permitem a obtenção de uma informação mais vasta sobre a amostra, no que respeita à elasticidade, plasticidade e comportamento ao longo do tempo de ensaio, comparativamente aos ensaios convencionais. Adicionalmente, estes sistemas podem ser utilizados para registar curvas Carga – Deslocamento para amostras especialmente maquinadas, tais como vigas e membranas de filmes finos, com vista à determinação do módulo de Young e níveis de tensões residuais instaladas.

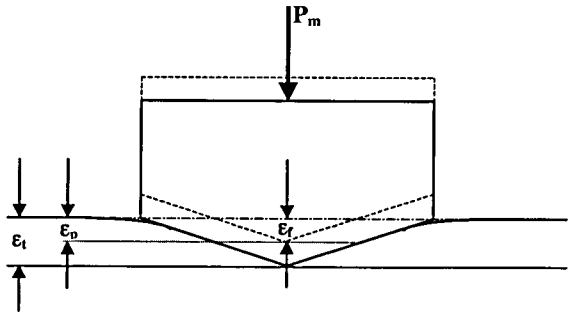



Figura 2.18 Definição dos parâmetros geométricos do contacto indentador – amostra [8].

No entanto, a nanoindentação não permite o conhecimento da área exacta de contacto entre o indentador e a amostra. Este dado é, todavia, de vital importância para a avaliação tanto da dureza como do módulo de Young, não existindo soluções analíticas para a resolução do problema do contacto elasto-plástico de indentação. A teoria da plasticidade fornece apenas uma estimativa da cedência dos materiais que não sejam susceptíveis de endurecimento por deformação plástica a determinadas tensões. Por outro lado, a teoria da elasticidade negligencia todos os efeitos da plasticidade, os quais têm uma importância crucial na deformação por indentação. Os métodos convencionais, conjuntamente com os recentes desenvolvimentos teóricos e os trabalhos experimentais realizados, podem fornecer dados que descrevam de uma forma satisfatória os deslocamentos elásticos que se verificam junto á zona plasticamente deformada pelo indentador. Para qualquer indentador axissimétrico que penetre num meio semi-elástico, a relação entre a rigidez de contacto $S_c$, a área de contacto $A_c$ e o módulo de Young reduzido $E_r$ do espaço intermédio ($E_0$, $\nu_0$) e do indentador ($E_i$, $\nu_i$), é dada por $\beta = 2/\sqrt{\pi}$ para indentadores cónicos ou esféricos:

$$S_c = \frac{dP}{d\varepsilon} = \beta \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c} \qquad (3) \qquad \text{com} \qquad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\upsilon_0^2}{E_0} + \frac{1-\upsilon_i^2}{E_i} \qquad (4)$$

A dureza $H$ da amostra é definida como o quociente entre a carga máxima de contacto $P_m$ e a área de contacto $A_c$ sob o efeito da carga

$$H = P_m / A_c \qquad (5)$$

A dificuldade principal reside na forma de determinar a profundidade de deformação plástica de indentação $\varepsilon_p$ , após retirada a carga, devido à recuperação elástica que entretanto se verifica. Diversos estudos experimentais [70-81], efectuados tanto em metais macios e polímeros como em cerâmicos duros e cristais únicos como a safira, mostraram que as curvas correspondentes à descarga, após indentação realizada com um indentador circular liso, seguem uma função que poderá ser expressa da seguinte forma:

$$y = p \cdot |x|^m \qquad (6)$$

Na equação (6), $m$ assume o valor 1 para indentadores com forma cónica, o valor 2 para formas parabólicas e $\infty$ para formas cilíndricas de base plana. As curvas resultantes da descarga, em que $\varepsilon_f$ representa a profundidade final para uma carga nula, conforme indicado na figura 2.18, são dadas pelas seguintes expressões:

$$\varepsilon - \varepsilon_f = \alpha \cdot P^{1-1/1+m} = \alpha \cdot P^n \qquad (7)$$

que, para um cone, superfície parabólica ou plana assume, respectivamente, as seguintes formas:

$$\varepsilon - \varepsilon_f = \alpha \cdot P^{1/2} \qquad (8)$$

$$\varepsilon - \varepsilon_f = \alpha \cdot P^{2/3} \qquad (9)$$

$$\varepsilon - \varepsilon_f = \alpha \cdot P^1 \qquad (10)$$

Isto significa que as curvas de descarga adoptam um comportamento que varia entre o linear e o parabólico. A profundidade resultante da deformação plástica é calculada a partir de um modelo de recarga elástica de uma amostra deformada plasticamente (situação que se verifica após retirada a carga inicial), para a profundidade de penetração total $\varepsilon_t$ :

$$\varepsilon_p = \varepsilon_t - c \cdot \frac{P_m}{S_c} \qquad (11)$$

em que $c$ toma o valor $\left|(\pi - 2) \cdot 2/\pi\right|$ para formas cónicas, o valor 0.75 para formas parabólicas e o valor unitário para formas planas. Assim, a área de contacto pode ser expressa através da expressão $A = k \cdot \varepsilon_p^{\,2}$ , a qual, quando substituída na expressão (3), permite que a dureza possa então ser expressa por

$$H = P_m / k \cdot \varepsilon_p^{\,2} \qquad (12)$$

onde $k$ é a constante de proporcionalidade que representa o estado de deformação do indentador, e que assume normalmente o valor de 24.5 para indentadores piramidais, tipo Vickers ou Berkovich.

Para o cálculo da dureza e do módulo de Young das amostras, deve então ser seguido um dos seguintes procedimentos:

- Segundo Loubet [70], Doerner e Nix [71], deve considerar-se $c = 1$, fazer o ajuste pelo método dos "mínimos quadrados" à primeira parte linear da curva de descarga e calcular a profundidade de deformação plástica e rigidez do contacto.
- Segundo Oliver e Pharr [72], deve fazer-se o ajuste pelo método dos "mínimos quadrados" da equação (5) aos dados obtidos experimentalmente, e determinar $\alpha$, $\varepsilon_f$ e $n$. Procede-se então à diferenciação analítica da equação (5) para a carga máxima, de forma a obter a rigidez na descarga S. Se $n \approx 1.5$, deve ser usada a aproximação parabólica com $c = 0.75$, para determinar a profundidade de deformação plástica, dureza e módulo de Young.

Devido à minúscula dimensão das impressões provocadas nos testes efectuados sobre filmes finos, a perfeição da extremidade do indentador tem uma importância crucial nos testes de nanoindentação. Com vista a rectificar erros devidos a arredondamento da extremidade dos indentadores, foram introduzidas funções de correcção que dependem da profundidade de penetração. Doerner e Nix [71] propuseram o cálculo da "função área", através da comparação das dimensões de indentação num material macio e os respectivos dados de Carga – Deslocamento para esse mesmo material. Este método torna-se muito complicado e moroso. Fryda e Taube [79] usaram uma função de correcção para a profundidade de deformação plástica $\varepsilon_p$, para determinar a área de contacto corrigida $A = k \cdot \varepsilon_p^{\,2}{}_{corr.}$, em que

$$\varepsilon_{p_{corr}} = \varepsilon_{p_{n\cdot corr}} + \varepsilon_t \cdot \left( \frac{a}{\varepsilon_t^{\,b}} - c + 1 \right) \qquad (13)$$

enquanto Oliver e Pharr [72] propuseram

$$A_{corr} = k \cdot \varepsilon_{p_{n\cdot corr}}^{\;2} + C_1 \cdot \varepsilon_{p_{n\cdot corr}} + C_2 \cdot \varepsilon_{p_{n\cdot corr}}^{\;1/2} + C_3 \cdot \varepsilon_{p_{n\cdot corr}}^{\;1/4} + \ldots + C_8 \cdot \varepsilon_{p_{n\cdot corr}}^{\;1/128} \qquad (14)$$

Resultados de medições efectuadas sobre vários materiais em bruto mostraram que, com a utilização da expressão (*12*), os valores obtidos estão muito próximos dos valores teóricos, independentemente da profundidade de penetração.

Com vista a testar a deformação plástica causada pelo indentador nos revestimentos duros, e destes no indentador, foram efectuadas medições sobre pedras de diamante, usando um indentador Knoop, devido às vantagens desta geometria já atrás referidas. Nesses testes, foi observada uma subida dos valores da dureza com a diminuição da carga aplicada, fenómeno normalmente designado por "efeito das dimensões do indentador" (*ISE – Indenter Size Effect*). Este fenómeno é frequentemente analisado com base no índice *m* do ISE, onde $H = H_0 \cdot d_i^{m-2}$, e em que $d_i$ representa a diagonal de indentação após a descarga e $H_0$ é uma constante que representa a dureza por unidade da diagonal de indentação. Para a maior parte dos materiais cerâmicos, foi verificado experimentalmente que o índice *m* se encontra compreendido entre 1.6 e 1.8, e que para o diamante, o índice é bastante mais baixo [33]. A origem do comportamento do *ISE* é complexa, mas uma das explicações com maior consistência está na recuperação elástica da indentação após a descarga, e ao decréscimo do efeito das fronteiras de grão [74-77]. Os problemas relacionados com a recuperação elástica na medição da dureza podem ser ultrapassados, usando uma carga extremamente baixa no indentador, uma vez que o deslocamento do indentador é medido em função da carga.

Uma preocupação sempre presente na medição da dureza em filmes finos, prende-se com a possível influência do substrato nos valores de dureza obtidos. Como não existe uma teoria analítica para a resolução deste problema, devem ser determinados limites de profundidade que permitam garantir a não interferência do substrato nos valores de dureza lidos. Uma regra já antiga, proposta por Buckle [78] para testes de dureza, estabelecia que a profundidade de penetração de indentação não deveria exceder 10% da espessura do revestimento. No entanto, este valor foi estabelecido tendo por base um trabalho que admitia apenas o comportamento puramente elástico do material, podendo no entanto admitir-se profundidades maiores, caso a dureza do revestimento e do substrato sejam similares. A regra dos 10% da espessura, foi confirmada experimentalmente por Fryda et al. [79], e por vários estudos numéricos de elementos finitos [80,81]. Um estudo de indentação de filmes finos com indentadores cónicos, elaborado com base na técnica TEM, e levado a efeito por Bhattacharya e Nix [80], conduziu à apresentação de duas equações distintas de tratamento numérico, as quais permitem traduzir o efeito do substrato nos casos de filmes macios depositados sobre substratos duros (caso A), e de filmes duros depositados sobre substratos macios (caso B). As equações apresentadas seguidamente, foram já confirmadas na prática por estudos experimentais. As equações apresentadas por estes autores para o cálculo da dureza, são então as seguintes:

Caso A $$H = H_s + (H_f - H_s)\cdot \exp\left[ -\frac{\sigma_f / \sigma_s}{E_f / E_s} \cdot \left( \frac{\varepsilon}{t_f} \right)^2 \right] \qquad (15)$$

Caso B $$H = H_s + (H_f - H_s)\cdot \exp\left[ -\frac{H_f / H_s}{\sigma_f / \sigma_s \cdot \sqrt{E_f / E_s}} \cdot \frac{\varepsilon}{t_f} \right] , \qquad (16)$$

onde $t_f$ representa a espessura do filme, $\varepsilon$ a profundidade de indentação e $\sigma_s$ e $\sigma_f$ representam o limite de elasticidade do substrato e do filme, respectivamente.

Devido às baixas cargas utilizadas, e à elevada dureza de grande parte dos revestimentos utilizados em aplicações tribológicas, as impressões deixadas nos revestimentos são normalmente muito pequenas. Neste contexto, o efeito da rugosidade superficial, dimensão das cristalites, falta de homogeneidade e contaminação das superfícies, podem influenciar significativamente os resultados das medições. O cálculo da área de contacto pelos métodos atrás referidos, pressupõe que a superfície da amostra se encontra convenientemente limpa e lisa, e que a extremidade do indentador se encontra em perfeitas condições.

A medição da dureza não deve ser utilizada como uma ferramenta de uso corrente para a avaliação da qualidade dos filmes de diamante, devido à necessidade de substituição do indentador após dois ou três ensaios. Indentadores mais robustos como os Knoop são menos susceptíveis a este tipo de problemas, podendo mesmo ser usados para testar pedras de diamante natural sem danos excessivos. No entanto, em filmes de diamante, devem ser usados apenas se os filmes possuírem uma rugosidade $R_a$ inferior a 60nm [33].

### 2.3.7 Métodos de avaliação do módulo de Young

Uma grande parte dos revestimentos produzidos, são utilizados em aplicações mecânicas, as quais requerem um conhecimento adequado das propriedades elásticas dos mesmos, com vista à análise da possível evolução das tensões, induzidas pelo trabalho mecânico ou por variações térmicas sofridas em serviço. É neste contexto que vários grupos de pesquisa têm trabalhado no sentido de estudar e criar métodos de avaliação das propriedades elásticas dos revestimentos, tais como o módulo de Young e o coeficiente de Poisson. O módulo de Young é um parâmetro básico, intimamente ligado ao comportamento Tensão – Deformação, tensões residuais, delaminação, fractura, flexão e tipos de tensões de contacto.

Vários métodos, tais como o teste de arqueamento (*"Bulge-Test"*), nanoindentação, testes de tracção de fibras, medições da velocidade do som, deflexão estática ou dinâmica de vigas, ou métodos de ressonância, foram já utilizados com sucesso na avaliação do módulo de Young de revestimentos duros. Todos eles estão genericamente limitados pela geometria (filmes finos, fibras) e outros problemas inerentes ao método de avaliação. Estas limitações conduzem, por vezes, a diferenças nos resultados obtidos sobre a mesma amostra. Para um mesmo material, é frequente a obtenção de valores do módulo de Young mais baixos quando

este é avaliado através de testes mecânicos directos de tensão ou de flexão, comparativamente aos resultados obtidos por métodos de ressonância ou de medição da velocidade do som [34]. Além disso, muitos destes métodos estão restritos à sua utilização à temperatura ambiente. Serão apresentadas, seguidamente, algumas das técnicas de avaliação mais vulgarmente utilizadas na avaliação do módulo de Young de revestimentos finos duros.

A nanoindentação pode também ser utilizada na avaliação do módulo de Young. Esta técnica, conforme foi referido anteriormente, permite a detecção contínua da profundidade de indentação da extremidade do indentador em função da carga, com uma precisão nanometrica. Para este tipo de análise, o procedimento é em tudo idêntico ao realizado para a medição da dureza. A análise da parte rectilínea inicial do gráfico Carga – Deslocamento, permite determinar o módulo de Young pretendido. A teoria da elasticidade que descreve a influência do substrato na medição do módulo de Young, não prevê um erro superior a 5% nos valores obtidos [82-83], devido à interacção substrato – revestimento. Este valor limite foi comprovado experimentalmente por Fryda et al. [79].

Outro método utilizado para determinar o módulo de Young e o limite de elasticidade, recorre ao uso de microvigas. Através de métodos de fabricação microelectrónica, são preparadas vigas contendo o substrato já provido do revestimento. Os dados da carga de deflexão das medições efectuadas em sistemas de nanoindentação, podem então ser usados para determinar tanto o módulo de Young, como a resistência do material do revestimento. A partir do declive da parte linear inicial do gráfico Carga – Deslocamento, é calculado o módulo de Young com base na seguinte expressão:

$$a = \frac{4 \cdot F \cdot l^3}{w \cdot E_f \cdot t^3} \cdot \left(1 - \upsilon_f{}^2\right) \qquad (17)$$

onde $a_v$ representa a deflexão, $l$ representa o comprimento efectivo, $w$ a largura, $t$ a espessura da viga, $F$ a força e $E_f$ e $\upsilon_f$ o módulo de Young e coeficiente de Poisson do filme, respectivamente. A tensão de cedência $\sigma_y$ é calculada a partir da carga à qual a cedência ocorre, isto é, quando a deflexão se torna irreversível, através da seguinte expressão:

$$\sigma_{rot} = \frac{6 \cdot F \cdot l}{w \cdot t^2} \qquad (18)$$

P. Hollman et al. [84] também utilizou esta técnica para avaliar o módulo de Young de filmes de diamante livres *("free-standing")*. Para o efeito foram cortadas microvigas com um comprimento compreendido entre 3 e 4mm, uma largura compreendida entre 0.8 e 1.4mm, e uma espessura compreendida entre os 15 e 28μm. As medições das vigas foram efectuadas através de um sistema SEM calibrado, com um erro estimado inferior a 5% para a espessura, ± 2% para a largura e ± 2% para o comprimento. O módulo de Young é determinado a partir do diagrama Carga – Deslocamento de cada viga, através da seguinte expressão:

$$E = \left[\left(12 \cdot l^3 \cdot \left(1 - \upsilon^2\right) \Big/ \left(3 \cdot w \cdot t^3\right)\right)\right] \cdot K_d \qquad (19)$$

onde $l$, $w$ e $t$ representam o comprimento, largura e espessura da viga de diamante, respectivamente, $\upsilon$ representa o coeficiente de Poisson, $(1 - \upsilon^2)$ representa a compensação

relativa à curvatura do prato, e $K_d$ representa o declive da recta inicial do diagrama Carga – Deslocamento. Nos testes, a viga de diamante é apoiada numa das extremidades, ficando a outra livre. Nesta última, é aplicada uma carga, através de um indentador com extremidade de diamante. A força é medida com o auxílio de um transdutor apropriado para medição de forças de tracção, e registada informaticamente durante o processo de carga gradual, com um erro de ± 5mN. A viga é então carregada até atingir a flexão correspondente à fractura. A força $F$ correspondente à fractura, é então inserida na expressão *(18)* acima referida, para o cálculo da resistência à fractura $\sigma_{rot}$.

Esta técnica apresenta a vantagem de avaliar o módulo de Young num plano, o que é diferente de o avaliar numa área restrita, como acontece com a técnica de nanoindentação, e em que o limite de elasticidade do filme pode ser medido directamente, desde que o substrato não ceda anteriormente. Esta técnica, apresenta no entanto a desvantagem de necessitar de uma preparação complicada das amostras, e de ser necessário determinar com grande precisão certos parâmetros geométricos das amostras.

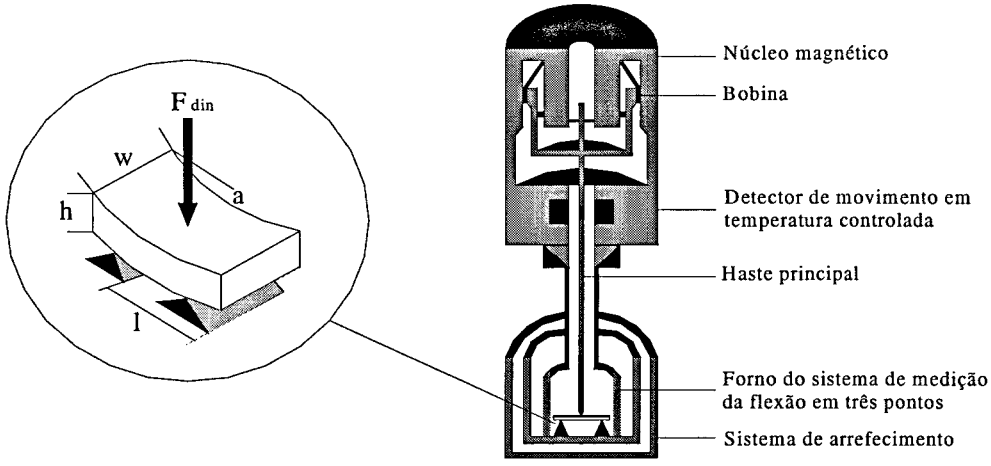



Figura 2.19 Diagrama esquemático do analisador mecânico dinâmico Perkin Elmer DMA 7e destinado à avaliação do módulo de Young de revestimentos [*33*]

Szuecs et al. [33] utilizaram um equipamento disponível comercialmente para a flexão de vigas planas, com vista à análise do módulo de Young, o qual está representado de forma esquemática na figura 2.19. O sistema é constituído essencialmente pelos seguintes componentes: uma plataforma de flexão em três pontos, constituída por uma placa de quartzo, tubo e haste do núcleo central, um detector de deslocamento funcionando em sistema de temperatura controlada, com uma resolução vertical de 15nm, um motor central e um forno. Neste sistema, as amostras foram carregadas com uma pré-carga, à qual foi adicionada uma força dinâmica sinusoidal, a uma frequência de 1Hz. O módulo de Young dinâmico foi calculado através da amplitude de deflexão $a_d$, do ângulo de fase $\delta$ entre a carga dinâmica e a deflexão, e da geometria das amostras – $w$ para a largura, $h$ para a altura e $l$ para o comprimento -, usando a seguinte expressão :

$$E = \frac{l^3}{4 \cdot w \cdot h^3} \cdot \frac{F_{din} \cdot \cos\delta}{a_d - a_{auto-def.}} \qquad (20)$$

Este sistema foi aplicado na análise de revestimentos de diamante, o que, devido à sua elevada rigidez, torna necessária a melhoria da precisão de medição, considerando pequeníssimas deformações do sistema de medida na placa de quartzo. As deformações próprias resultam numa amplitude de auto-deformação ($a_{auto\text{-}def.}$) residual, as quais foram analisadas em função da temperatura e das forças estáticas e dinâmicas, usando uma super-liga normalizada *INCONEL 617*, polida e muito espessa. A análise das falhas deste sistema permitiu concluir que existem duas causas principais de erro, atribuídas à medição correcta da altura da amostra e da amplitude de deflexão, as quais se traduzem nas incertezas $\Delta h$ e $\Delta a$, respectivamente. Assumindo para Δa um valor de 50nm, o erro relativo $\Delta E/E$ para a menor carga utilizada foi de 14%, enquanto para a carga maior foi de apenas 1%. Além disso, assumindo um $\Delta h$ de 10μm, isto conduz a um erro adicional de 3%, de amostra para amostra. Os valores medidos, foram interpretados como um valor integral de toda a secção da amostra em análise. Este método não permite, no entanto, detectar possíveis diferenças ao longo da direcção de crescimento.

Outro método que utiliza a aplicação de uma carga e uma resolução equivalente aos sistemas de nanoindentação, é a análise de membranas. Esta consiste em provocar a deflexão de um filme livre ("*free-standing*"), de forma circular, ao qual o substrato tinha sido previamente removido através de ataque químico, ficando o filme livre da influência do substrato, com a forma de uma viga. O deslocamento provocado pela actuação de uma carga normal que actua no centro da viga, pode ser calculado através da expressão:

$$w = \frac{F \cdot r_m^{\,2}}{16 \cdot \pi \cdot D_f^{\,g(k)}} \qquad (21)$$

em que $r_m$ representa o raio inicial da membrana, e $D_f$ a rigidez à flexão do filme, dada por:

$$D_f = \frac{E_f \cdot t^3}{12 \cdot \left(1 - \upsilon_f^{\,2}\right)} \qquad (22)$$

e $g(k)$ depende da tensão na membrana e da sua geometria.

O módulo de Young de revestimentos pode ainda ser avaliado através de uma técnica de frequência de ressonância ultrassónica. Este processo requer que a amostra seja adequadamente apoiada, para que seja excitado um modo específico de vibração fundamental, e lhe seja fornecido um pequeno impulso mecânico. É então medida a frequência de ressonância nos substratos com e sem revestimento, o que, em conjunto as dimensões da amostra, massa e coeficiente de Poisson, é utilizado para calcular a rigidez do próprio filme [67].

Num trabalho recente, Cho et al. [85] utilizou esta mesma técnica para a análise do módulo de Young de filmes finos multi-camadas. Para o efeito, utilizou uma amostra prismática com a forma de uma barra, a qual foi suspensa num transdutor de controlo do tipo piezoeléctrico e ligada horizontalmente a outro transdutor de captação através de um filamento de algodão. O sinal electrónico proveniente do sintetizador de frequência, é convertido em vibração mecânica pelo transdutor piezoeléctrico. O transdutor de captação, ao qual a amostra se encontra ligada horizontalmente, converte a resposta da amostra à vibração mecânica do transdutor de controlo num sinal eléctrico, o qual é amplificado, filtrado e enviado para um

sistema informático. Para o cálculo do módulo de elasticidade, são necessárias as frequências de ressonância das amostras e também a identificação do modo e tipo de vibração. As frequências de ressonância das amostras em forma de barra, são detectadas em frequência e em amplitude. Estas frequências são então usadas para calcular o módulo de Young, através da aplicação de expressões matemáticas desenvolvidas por Pickett [86], e posteriormente modificadas por Hasselmann [87]. O módulo de Young E para uma determinada amostra com a forma de uma barra rectangular, pode ser obtido através da equação que permite medir a frequência de ressonância de uma barra sujeita a flexão, e que apresenta a seguinte forma:

$$E = 0.94642 \cdot \left( L^2 \cdot f_E / t \right) \cdot \rho \cdot S_f \qquad (23)$$

onde $L$ representa o comprimento da amostra, $f_E$ a frequência de ressonância em flexão, $t$ a espessura da amostra, $\rho$ a densidade e $S_f$ o factor de forma, o qual é função das dimensões da amostra e coeficiente de Poisson.

### 2.3.8 Métodos de avaliação do estado de tensão

As tensões internas nos filmes finos surgem a partir das tensões intrínsecas e térmicas que se instalam durante o processo de formação dos mesmos. As tensões intrínsecas formam-se essencialmente durante o processo de crescimento dos filmes, devido à acumulação de defeitos cristalográficos, e a desequilíbrios estruturais entre o filme e o substrato. As tensões de origem térmica estão geralmente presentes nas superfícies, quando o substrato revestido se encontra a uma temperatura diferente da utilizada no processo de deposição. Formam-se durante o arrefecimento até à temperatura ambiente, depois de terminado o processo de crescimento do filme [88,89]. São originadas essencialmente pela diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e do substrato. O processo de deposição tende a induzir tensões nos revestimentos, que serão tanto maiores, quanto mais elevada for a temperatura de deposição utilizada. A contribuição destes mecanismos para as tensões internas dos filmes, pode ser examinada e correlacionada com a microestrutura dos filmes, a qual pode ser avaliada por SEM, e por espectroscopia Raman no caso dos filmes de diamante. A microestrutura e as tensões internas dos filmes estão fortemente dependentes de alguns parâmetros de deposição, tais como a temperatura e a composição gasosa. Tanto as tensões intrínsecas como as tensões térmicas, são sempre um factor crítico para as propriedades de adesão dos filmes aos substratos, dureza e tenacidade dos filmes.

O estado de tensão dos filmes finos, pode ser analisado através da medição da altura do arco produzido pela deposição de um filme fino, sobre um substrato de espessura reduzida, ou por técnicas de raios-X, para determinar o espaçamento entre planos de cristais sujeitos a tensões [70]. Os métodos de análise de tensões baseados em técnicas mecânicas, tais como a curvatura do substrato, possuem a vantagem de permitirem a obtenção de resultados de uma forma rápida, económica e sucinta, mas têm normalmente a sua aplicação limitada a estados de tensão biaxiais simples, paralelos à superfície dos substratos. Os métodos baseados em análises por raios-X, necessitam de um tempo de análise maior, sendo mais dispendiosos no aspecto económico mas, em contrapartida, permitem uma análise tridimensional do estado de tensão da amostra, caso as constantes elásticas dos materiais sejam conhecidas. Estes métodos não podem, no entanto, ser aplicados a materiais que não possuam um pico de difracção bem definido. No caso particular dos filmes de diamante, é comum proceder-se a

análises das tensões presentes nos filmes, através do desvio verificado no pico que caracteriza o espectro Raman do diamante natural.

O método normalmente designado por "*Curvatura do substrato*" é o mais adequado para a avaliação da tensão residual global dos filmes finos, dado que envolve apenas as propriedades físicas do filme e do substrato, e não requer o conhecimento das propriedades elásticas do filme. O princípio do processo pode ser observado na figura 2.20. Os pressupostos atrás referidos, são válidos quando a espessura do filme é diminuta, comparativamente à espessura do substrato, de forma a que a tensão de curvatura associada à deformação possa ser ignorada. Além disso, torna-se ainda necessário que os módulos elásticos biaxiais do filme e do substrato sejam aproximados. Desta forma, a tensão $\sigma_0$ pode ser calculada através da seguinte equação de Stoney [90]:

$$\sigma_0 = \frac{1}{6} \cdot \frac{E}{(1-\upsilon)_s} \cdot \frac{t_s^2}{(t_f \cdot \Delta r)} = \left( \frac{E_s \cdot t_s^2}{6 \cdot (1-\upsilon)_s \cdot t_f} \right) \cdot \left( \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \qquad (24)$$

onde $t_s$ e $t_f$ representam as espessuras do substrato e do filme, respectivamente, e $E/(1-\upsilon)_s$ representa o módulo biaxial do substrato, $\Delta r$ representa a variação efectiva do raio de curvatura do substrato e $r_a$ e $r_b$ representam o raio de curvatura antes e depois da deposição, respectivamente. À medida que a espessura do filme aumenta, a curvatura do filme e a tensão de flexão resultante deixam de ser desprezáveis, e a estrutura filme/substrato tem de ser tratada como um conjunto. A relação deduzida por Brenner e Senderoff [91], e ainda por Roll [92], deve ser usada para evitar erros substanciais na tensão calculada. Ignorando termos de ordem superior a $(t_f / t_s)$, a equação modificada de Brenner-Senderoff toma a seguinte forma:

$$\sigma_r = \sigma_0 \cdot \left( 1 + 4 \cdot K_E \cdot \frac{t_f}{t_s} - \frac{t_f}{t_s} \right) \qquad (25)$$

onde $K_E$ representa a razão dos módulos biaxiais do filme e do substrato, e $\sigma_0$ representa a aproximação de Stoney aos filmes finos, dada pela equação anterior. O segundo termo da expressão pode ser visto como a razão da constante de mola do filme e do substrato. Efectivamente, a deflexão do substrato para uma dada tensão do filme, é reduzida pelo efeito endurecedor do próprio filme, podendo a exclusão deste termo conduzir a erros significativos [93].

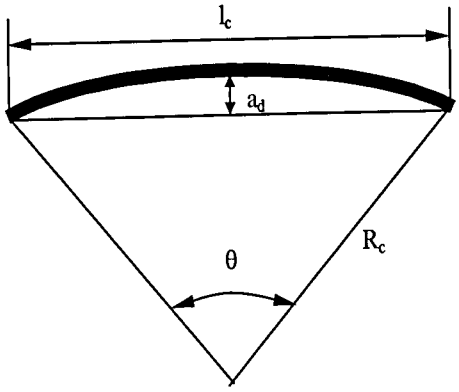



Figura 2.20 Representação esquemática do método de curvatura [69]

As expressões atrás referidas partem da teoria da elasticidade aplicada à flexão de vigas planas, que estabelece para a tensão a seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{4}{3} \cdot \frac{E_s}{(1-\upsilon)_s} \cdot \frac{t_s^{\,2}}{l_s^{\,2}} \cdot \frac{a_d}{t_f} \qquad (26)$$

onde $t_f$ e $t_s$ representam a espessura do filme e do substrato, respectivamente, $l_s$ o seu comprimento e $a_d$ a amplitude da deflexão. No caso de uma placa encurvada pela acção de um filme, a tensão σ será dada pela equação de Stoney *(24)* atrás referida. A modificação do raio de curvatura, pode ser verificada através da medição do raio de curvatura de cada amostra, antes e depois do processo de deposição, usando um perfilometro com uma carga de cerca de 0.2mN aplicada num estilete com extremidade de diamante e um raio de curvatura de cerca de 12.5μm.

A componente térmica da tensão residual nos filmes, pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$\sigma_t = \frac{E}{1-\upsilon} \cdot (\alpha_f - \alpha_s)_i \cdot \Delta T_i \qquad (27)$$

onde $E/(1-\upsilon)$ representa o módulo de Young biaxial dos filmes, assumindo o valor de 1345GPa no caso particular do diamante, $(\alpha_f-\alpha_s)_i$ representa a média da diferença entre o coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato e $\Delta T_i$ representa a variação de temperatura.

Relativamente aos possíveis erros cometidos durante a medição da amostra e respectiva curvatura, Flinn [94] forneceu uma estimativa da precisão de medição necessária à determinação das tensões residuais, com uma resolução de apenas alguns MPa. O deslocamento vertical $a_d$ do meio da amostra flectida, e o ângulo $\theta$, são dados pelas seguintes expressões:

$$a_d = R_c \cdot \left(1 - \sqrt{1 - \frac{l_c^{\,2}}{4 \cdot R_c^{\,2}}}\right) \approx \frac{l_c^{\,2}}{8} \cdot \frac{1}{R_c} \qquad (28)$$

$$\theta = 2 \cdot arcsen\left(\frac{l_c}{2 \cdot R_c}\right) \approx l_c \cdot \frac{1}{R_c} \qquad (29)$$

Para aferição, foi então estabelecida uma comparação com os valores obtidos utilizando uma técnica de raios-X. Tomando por base um filme a-C:H com a espessura de 2μm, depositado sobre uma bolacha de Si teremos, pelo método do $sen^2\psi$ referido adiante, que uma tensão de 500MPa conduz a um raio de curvatura de 4.55m. Usando uma bolacha de 3" de diâmetro, o sistema de medição adoptado pelo designado "*Método de curvatura do substrato*" deverá ser capaz de medir uma altura de flexão de 159.5μm, com uma precisão de 1% para se conseguir um erro máximo de 5MPa. Para a mesma precisão, o sistema deverá ser capaz de medir um ângulo de 16.7mrad, com uma precisão de 1%.

Para a obtenção de amostras para análise, é usual utilizarem-se placas de vidro com 70mm de comprimento, 10mm de largura e 150μm de espessura, e um módulo de Young de 70GPa. A medição da deflexão da placa após revestimento, é efectuada através de

varrimento com o auxílio de um sensor óptico de deslocamento, existindo sensores disponíveis no mercado, com uma precisão de leitura de 0.1μm.

Outros autores, como Hollman et al. [84], utilizaram métodos de avaliação das tensões residuais que, tendo por base princípios idênticos, diferiram na forma. Estes autores utilizaram também um método de deflexão. Numa primeira fase, extraíram discos com um raio de 1.5mm e uma espessura de 1mm, a partir das amostras revestidas. Estes discos foram então preparados e polidos pelo lado do substrato, até atingirem uma espessura de 80μm. A tensão presente no revestimento vai então originar uma deflexão dos discos, a qual pode ser medida com o auxílio de um perfilometro. O raio de curvatura é então obtido através de uma função parabólica, ajustada à curva de deflexão. As tensões residuais podem então ser calculadas, através da aplicação da equação de Stoney atrás referida.

A análise de tensões em filmes finos pode também ser realizada recorrendo à difracção de raios-X. Estes métodos requerem um elevado esforço experimental, já que utilizam técnicas de difracção para determinar o espaçamento da matriz em certas orientações cristalográficas. Para a difracção por raios-X, torna-se necessário conhecer as propriedades elásticas dos materiais envolvidos. Estes métodos permitem, tanto para micro como para macro tensões, a análise da possível existência de corte, e a profundidade de actuação das tensões. Existem, essencialmente, dois métodos de avaliação das tensões, recorrendo à difracção de raios-X: o método $sen^2\psi$ e o método de largura do pico. O método de $sen^2\psi$ [95] consiste na medição do desvio da posição do pico, correspondente às alterações do espaçamento da matriz, como uma função do ângulo de incidência ψ da radiação. A relação entre o ângulo de incidência e a tensão, é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{d_\psi - d_0}{d_0} = \frac{1+\upsilon}{E} \cdot \sigma \cdot sen^2\psi \qquad (30)$$

onde $\sigma$ representa a tensão, e $d_0$ e $d_\psi$ representam os espaçamentos de referência e de medida, respectivamente. A tensão, é obtida a partir da representação gráfica do espaçamento da matriz *versus* $sen^2\psi$. Esta técnica utiliza normalmente ângulos elevados, por forma a obter a melhor precisão na medição dos espaçamentos. Já na técnica de medição da largura do pico de difracção, verifica-se que a largura do pico é afectada, tanto pelo tamanho dos cristais, como pelas tensões. A expressão característica desta técnica é a seguinte:

$$\cos\varphi \cdot \Delta(2\varphi) = \frac{0.9}{t_f} + 2 \cdot \frac{\Delta d_m}{d_0} \cdot sen\varphi \qquad (31)$$

onde $t_f$ representa a espessura do filme, $\Delta d_m$ a variação do espaçamento da matriz e $\Delta(2\varphi)$ o FWHM em radianos. Através da representação gráfica de $cos\varphi\,\Delta(2\varphi)$ versus $sen\varphi$, é obtida a contribuição da tensão para a largura do pico. Estas técnicas poderão apresentar limitações na sua aplicabilidade em filmes de diamante com espessuras superiores a alguns micrometros, devido aos seguintes factores: alta transparência aos raios-X, textura, microestrutura colunar, grãos de tamanho significativo e densidade de defeitos dependente da orientação [93].

No caso particular dos filmes de diamante, as tensões residuais em filmes livres são, por definição, não homogéneas. De forma a satisfazer as equações de equilíbrio, a tensão numa

parte da amostra deve compensar a tensão na outra parte da amostra, de forma a que o integral das tensões no volume total da amostra seja nulo. Desta forma, para obter informação sobre o gradiente de tensão, o volume em análise deverá ser restrito, de modo a que não contenha variações acentuadas de tensão. Uma vez que a profundidade de penetração da radiação Kα do Cu é aproximadamente de 500μm, a possibilidade de obter informações sobre a distribuição das tensões através das técnicas XRD convencionais é reduzida. Torna-se assim necessário recorrer a uma fonte do tipo *"syncrotron"* para melhorar a intensidade do feixe. Harker et al. [96] observou que a média das tensões residuais em várias amostras espessas de diamante livre *("free-standing")* é, estatisticamente, próxima de zero, mas a dispersão nos dados recolhidos, indica um elevado nível de micro-tensões intergranulares, em consonância com os resultados obtidos por Vestyck et al. [97], através de espectroscopia Raman em amostras similares. As medições de $sen^2\psi$ em filmes de diamante, são realizadas preferencialmente no pico (331), visto que a precisão de medição dos espaçamentos da matriz melhora com o ângulo de difracção. O crescimento colunar, e o desenvolvimento de grãos de maiores dimensões, podem inviabilizar a aplicabilidade deste método para filmes de diamante espessos, dada a escassez de grãos em eixos não normais, que contribuam para a medição. Em face disto, a incerteza nos resultados é grande. Conforme seria de esperar, este problema faz-se sentir mais intensamente quando as medições são efectuadas do lado do crescimento, em lugar de serem efectuadas do lado da interface, porque o tamanho do grão aumenta com a espessura, desenvolvendo-se também uma forte texturização. Hollman et al. [84], em estudos realizados com base nesta técnica sobre o pico (311) do diamante, referiu que o erro nos valores obtidos para a tensão nos filmes em análise, era normalmente inferior a $2x10^{-4}$.

A técnica de análise de tensões por raios-X, na variante do estudo da largura de pico, mostrou depender da direcção cristalográfica em estudo, revelando valores de tensão mais elevados para os planos (111), os quais decresciam à medida que o índice dos planos aumentava. Esta observação foi confirmada também por Bachmann et al. [98]. Estes autores postularam que a predominância de falhas de empilhamento e geminações no plano (111), poderão ser os factores que provocam os problemas atrás referidos. A dependência das probabilidades de falhas na orientação cristalográfica em análise, em conjunto com a textura dos filmes, resulta num conjunto de dados que se tornam de difícil interpretação.

As tensões nos revestimentos, e em particular no caso do diamante, também podem ser analisadas através de espectroscopia Raman. O modelo directo de desvio linear, induzido pela tensão na posição do pico, tem sido largamente aplicado para esse fim. No entanto, este modelo pode esconder diversas fontes de erro, tais como: desvio do pico Raman com a temperatura, efeito normalmente designado por *"domain size"*, e tensão não hidrostática que conduz a um efeito de desdobramento triplo da linha [93]. O espectro Raman do diamante não tenso, possui um pico aguçado característico aos $1332cm^{-1}$. Tensões compressivas produzem um incremento do número de onda deste pico [16], enquanto a diminuição do número de onda é normalmente devida a tensões de tracção, resultantes da relaxação das fronteiras de grão [26]. De acordo com Ager e Drory [99] as tensões biaxiais nos filmes de diamante podem ser calculadas através da seguinte expressão:

$$\varepsilon_b = -5.46 \cdot 10^{-4} cm \cdot (\gamma_s - \gamma_o) \qquad (32)$$

em que $\gamma_0$ representa a posição do pico para o diamante livre de tensões, e $\gamma_S$ a posição correspondente ao pico de diamante sujeito a tensões biaxiais [84]. Nos espectros Raman, o deslocamento da frequência fica normalmente a dever-se às tensões residuais instaladas nos

filmes, enquanto o alargamento do pico se deve essencialmente a uma distribuição não homogénea das tensões pelas microcristalites no volume da amostra, ou à concentração de defeitos [38]. Deve ser notado que o desvio do pico Raman relativo ao diamante, depende da espessura do filme e do material do substrato. Além disso, as tensões intrínsecas, que mudam com a evolução do crescimento do filme, também contribuem para o desvio do pico Raman. No entanto, deve ser referido que esta técnica é altamente vantajosa, quando utilizada na análise das tensões, pelo facto de permitir uma verificação simultânea da qualidade dos filmes, de não exigir uma preparação especial das amostras, por ser efectuada de modo expedito, por permitir um registo fácil e sucinto da análise efectuada e, sobretudo, por ser uma técnica não destrutiva [29].

### 2.3.9 Métodos de avaliação tribológica

A análise tribológica de filmes finos, pode ser realizada utilizando variados métodos. Neste trabalho, irão ser abordados apenas alguns dos métodos considerados mais relevantes, ou de uso mais comum.

De uma forma genérica, podemos agrupar os ensaios tribológicos em quatro segmentos principais: ensaios de deslizamento, ensaios de abrasão, ensaios de fadiga de rolamento e simulações laboratoriais [1]. Destes, a preferência da maior parte dos grupos de trabalho recai sobre os dois primeiros e, mais concretamente, sobre algumas configurações específicas. A selecção do método de análise tribológica deve ser efectuada com todo o cuidado, para que a configuração escolhida represente da forma mais aproximada possível, as solicitações a que os revestimentos vão estar sujeitos em serviço.

Inserido nos grupos de testes de deslizamento e de abrasão, é possível encontrar várias configurações, das quais serão abordadas seguidamente as mais relevantes.

#### 2.3.9.1 Configuração "pino-disco" para ensaios de deslizamento

A configuração Pino-Disco *("Pin-on-Disc")*, cujo diagrama esquemático pode ser observado na figura 2.21, tem por objectivo determinar a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito. A amostra a analisar, tanto pode tomar a forma do pino, com extremidade plana ou esférica, como a do disco rotativo. A velocidade de deslizamento pode ser ajustada às condições de ensaio pretendidas, tendo como valor de referência os $0.1 m \cdot s^{-1}$. A carga normal, aplicada segundo o eixo do pino, pode também ser ajustada, tendo como valor padrão os 10N. A distância de deslizamento deverá ser escolhida em função das características do revestimento em análise, e respectiva contraface, dos outros parâmetros seleccionados para o ensaio, e da sensibilidade dos operadores e investigadores, tendo no entanto como valor de referência os 1000 metros.

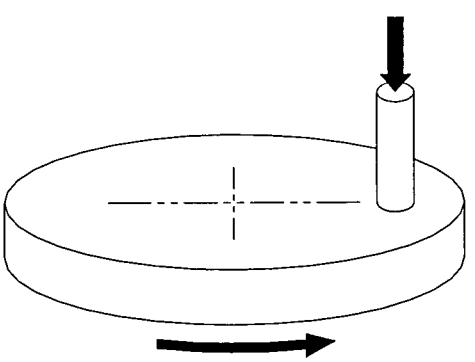


Figura 2.21 Diagrama esquemático da configuração pino-disco

Alguns equipamentos disponíveis comercialmente, vêm já equipados com uma câmara envolvente, que permite criar as condições ambientais de realização dos ensaios pretendidas. É assim possível estabelecer a temperatura e grau de humidade relativa mais convenientes dentro da câmara, garantindo também a repetibilidade das condições de ensaio. A configuração dum equipamento deste tipo pode ser observada na figura 2.22.

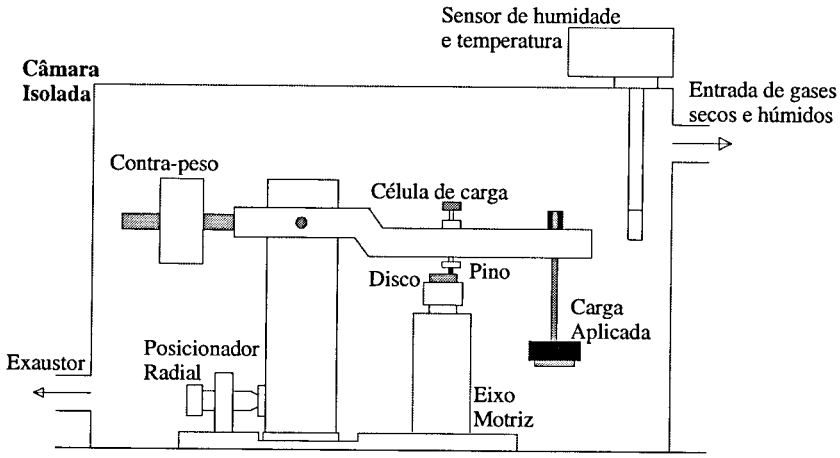



Figura 2.22 Diagrama esquemático de um equipamento de ensaios tribológicos tipo "pino-disco" [1]

A medição do desgaste pode ser realizada tendo por base a massa perdida pelo pino, ou efectuarem-se estudos de perfilometria do sulco deixado no disco. No caso da utilização de pinos com extremidade semi-esférica, podem ser realizadas medições da área de contacto. Estes sistemas permitem ainda controlar e registar a força de atrito. Este tipo de configuração, permite detectar com relativa facilidade o desgaste severo ou suave por adesão, sendo bastante apropriado para o teste de superfícies revestidas. É, provavelmente, a configuração de ensaio mais utilizada na avaliação tribológica de superfícies revestidas.

2.3.9.2 Configuração "esfera rotativa" para ensaios de abrasão

Para avaliar o desgaste por abrasão, pode ser utilizada uma configuração normalmente designada por "esfera rotativa", na qual uma amostra plana é pressionada contra uma esfera animada de movimento rotativo, sendo introduzida no contacto uma solução contendo partículas abrasivas. Esta configuração visa essencialmente determinar o desgaste provocado na superfície plana da amostra, pelas partículas abrasivas introduzidas no contacto, as quais são arrastadas pelo movimento rotativo da esfera. A representação esquemática desta configuração pode ser observada na figura 2.23. A velocidade de rotação da esfera e a carga aplicada, são seleccionadas em função das capacidades do equipamento e das necessidades.

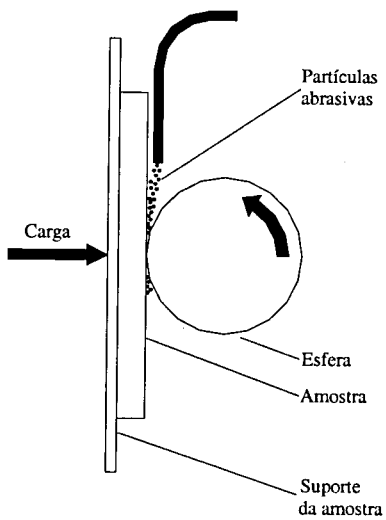



Figura 2.23 Representação esquemática da configuração tipo "esfera rotativa"

Poderão ainda ser encontradas outras configurações, tais como a "bloco-em-pista" (tribómetro de Blouet), "duplo-disco", "partículas abrasivas em rolo de borracha" e outros, os quais são de uso relativamente corrente. Existem ainda alguns ensaios de uso mais marginal, utilizados por alguns investigadores para a análise de fenómenos ou condições de desgaste mais específicos. Amirhaghi et al. [100] utilizaram um sistema constituído por um tubo de aço inoxidável, com um diâmetro de 16mm e 1m de comprimento, onde uma areia de quartzo própria é introduzida num forte fluxo de ar. Esta mistura, atingirá a superfície da amostra a analisar, à saída do tubo, com uma velocidade de $340 m \cdot s^{-1}$. As areias utilizadas possuem diâmetros compreendidos entre os 90 e os 300μm, sendo o seu diâmetro médio de 194μm. Nos testes efectuados por estes autores, foi utilizado um ângulo de incidência de 90°, visto ser este o posicionamento mais gravoso para superfícies frágeis. Os testes foram interrompidos a intervalos de 15 minutos, por forma a monitorizar a massa do revestimento perdida em função do tempo, usando para tal uma balança com uma resolução de 0.02mg. Languell et al. [21] utilizaram uma configuração em que a face curva de um cilindro, deslizava sobre uma contraface plana, com uma velocidade relativa de $19.05 cm \cdot min^{-1}$, estando sujeito a uma carga de 3.56N, à qual corresponde uma pressão Hertziana de contacto de 0.2GPa. O movimento de deslizamento ocorre sempre segundo a mesma direcção, efectuando ciclos alternados de 4cm em cada um dos sentidos. A força de atrito foi medida através de transdutores apropriados para o efeito, sendo o controlo efectuado em cada ciclo de deslizamento. O desgaste realizado sobre a superfície curva do cilindro permite, através de observação SEM, analisar os fenómenos de desgaste que ocorreram, bem como a interface substrato/revestimento, ao fim de um número de ciclos suficiente para se atingir tal desgaste. Languell et al. [101], noutro trabalho efectuado, utilizou um tribómetro específico que utilizava duas superfícies planas, uma com cerca de quatro vezes a área da outra, provocando o deslizamento linear de uma sobre a outra, num movimento cíclico, provocando um desgaste mais pronunciado nos bordos da amostra com a área menor, de forma a estudar através de análise SEM, os fenómenos de desgaste provenientes do contacto.

## 2.4 Processos de nucleação e crescimento de filmes de diamante

### 2.4.1 O Carbono

O carbono, na forma cristalina, apresenta-se essencialmente segundo duas formas alotrópicas distintas: o diamante e a grafite. As diferentes propriedades do diamante e da grafite, devem-se às suas estruturas cristalinas. O diamante tem uma estrutura cúbica, em que cada átomo de C está rodeado por outros quatro átomos, situados nos vértices de um tetraedro regular. Como não existem electrões livres, o diamante não é condutor eléctrico. Além disso, todo o cristal se pode considerar como uma grande molécula, o que explica a sua elevada dureza. Por seu lado, a grafite apresenta uma estrutura em que cada átomo de C se encontra rodeado por outros três no mesmo plano, formando grupos hexagonais. Entre cada par destes planos, existe uma zona de electrões móveis. Esta estrutura permite compreender a facilidade de separação em lâminas de grafite, assim como o facto de ser bom condutor térmico e eléctrico. O carbono aparece ainda sob a forma amorfa, formando os carvões minerais e vegetais.

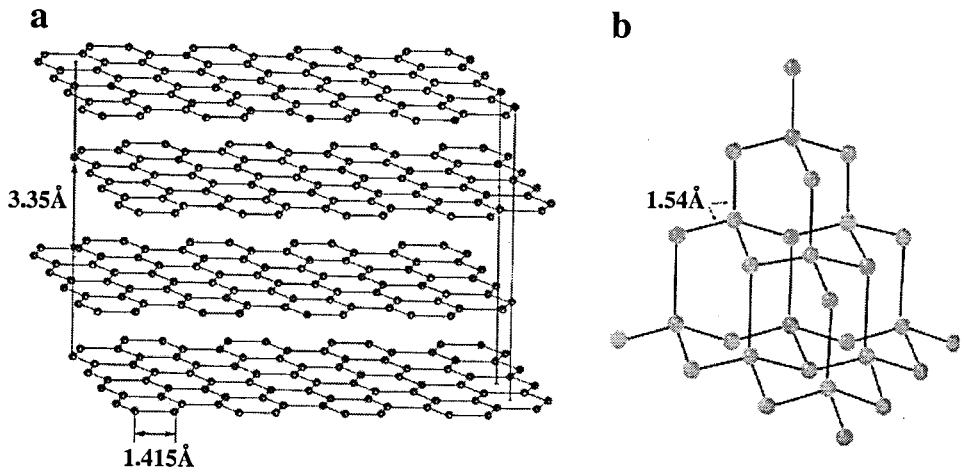



Figura 2.24 Configuração das estruturas da grafite (a) e do diamante (b) [102]

O carbono apresenta uma importância especial no estudo dos materiais de engenharia. No estado fundamental, a configuração electrónica do átomo de C é $1s^2 2s^2 2p^2$. Este arranjo electrónico, significa que o C poderá formar duas ligações covalentes, devido às suas duas orbitais $2p$ semipreenchidas. No entanto, o C forma em muitos casos, quatro ligações covalentes de igual intensidade. A explicação para as quatro ligações covalentes do C, é dada pelo conceito de *hibridização*, segundo o qual, devido à ligação, uma das orbitais $2s$ é promovida a orbital $2p$, o que dá origem a quatro orbitais híbridas $sp^3$ equivalentes. Muito embora seja requerida energia para promover o electrão $2s$ ao estado $2p$ no processo de hibridização, a energia necessária para a promoção é mais do que compensada pela diminuição de energia que acompanha o processo de ligação.

### 2.4.2 Propriedades e características do diamante

O diamante sempre ocupou um lugar de relevo, tanto na mente de cientistas como da sociedade em geral. Para estes últimos, o diamante está associado à beleza, ao luxo e ao poder económico. Para os cientistas, o interesse pelo diamante advém essencialmente do seu interessantíssimo conjunto de propriedades e características, que inclui uma dureza e condutividade térmica extremamente elevada, um coeficiente de expansão térmica muito reduzido, um coeficiente de atrito muito baixo e uma reactividade química praticamente nula. Além disso, é isolante eléctrico e transparente desde os raios *UV* (ultravioleta) até aos *IV* (infravermelhos) [103].

A energia de ligação do diamante é de $711 kJ \cdot mol^{-1}$, enquanto o ponto de fusão se situa nos 3550ºC. Cada átomo do C é tetraedricamente coordenado por outros quatro átomos de C através de ligações covalentes (sigma), provenientes de orbitais atómicas híbridas do tipo $sp^3$. As quatro direcções {111} no diamante cúbico efectuam-se segundo as direcções de ligação. Os planos cristalográficos {111} são formados por um anel de seis átomos de C, de tal forma que os átomos adjacentes estão dispostos alternadamente por cima e por baixo do plano [104].

O diamante natural pode apresentar-se normalmente segundo quatro variantes diferentes: (i) tipo Ia, que é o mais abundante na natureza, e que contem um teor em N superior a 0.3%, (ii) tipo Ib, que é muito mais raro, e que contém concentrações de N na ordem das 500ppm, substituindo na rede um átomo de C, (iii) tipo IIa, também muito raro, que contém muito pouco N, e (iv) tipo IIb, que é extremamente raro na natureza, e que possui concentrações de N ainda inferiores ao tipo IIa, mas que contém B, o qual lhe confere carácter de semicondutor. O diamante sintético produzido industrialmente, é normalmente tipo Ib [105].

Algumas propriedades poderão variar substancialmente em função do tipo de diamante. No caso do diamante natural, com concentrações praticamente nulas de N, a condutividade térmica é de $2000 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. Quando o N está presente em concentrações que produzem agregações, como acontece no diamante do tipo Ia, a condutividade pode apresentar reduções de 30 a 50%, relativamente ao seu valor máximo. O diamante policristalino dos filmes de boa qualidade, apresenta, na direcção do crescimento, cerca de 25 a 55% da condutividade térmica dos cristais únicos de diamante [104]. A tenacidade, segundo estudos de indentação efectuados por Bull [106] sobre filmes de diamante CVD, apresentou valores médios de $8 MPa \cdot m^{1/2}$, os quais são bastante superiores aos registados em iguais estudos efectuados sobre pedras de diamante natural, que apresentaram valores de $3.4 MPa \cdot m^{1/2}$. As propriedades elásticas do diamante e dos filmes de diamante CVD foram também estudados por vários investigadores [106-110]. Relativamente à dureza, sendo referido como valor médio os 90GPa, é referido por Yoder [104] um intervalo compreendido entre os 56 e os 102GPa. A tabela 2.1 refere e quantifica de uma forma sucinta as propriedades mais relevantes do diamante.

Tabela 2.1 Quadro de propriedades do diamante [111]

| Propriedade | Valores | Observações |
|---|---|---|
| Dureza | 56 – 102 GPa | À temperatura ambiente |
| Compressibilidade | $8.3 \times 10^{-13}\ m^2 \cdot N^{-1}$ | |
| Coef. Expansão Térmica | $0.8 – 4.8\ K^{-1}$ | |
| Condutividade Térmica | $2000\ W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ | |
| Massa Volúmica | $3.52\ g \cdot cm^{-3}$ | |
| Resistividade | $10^{16}\ \Omega \cdot m$ | |
| Módulo de Elasticidade | 242 – 1280 GPa | Conforme orientação |
| Módulo de Corte | 476 – 577 GPa | |
| Módulo (Bulk) | $1.2 \times 10^{12}\ N \cdot m^2$ | |
| Coeficiente de Poisson | 0.008 – 0.148 | Policristalino ou Natural |
| Tenacidade | $3.4 – 8\ MPa \cdot m^{1/2}$ | Natural e Sintético |
| Coeficiente de Atrito | 0.05 – 0.2 | À temperatura ambiente |

O excelente conjunto de propriedades exibido na tabela 2.1, tornou a aplicação do diamante indicada em situações tais como a dissipação de calor, o uso como material abrasivo, o corte por arranque de apara de materiais duros ou ainda a utilização como extremidades de apalpadores e indentadores usados em testes mecânicos. No entanto, a intensificação do uso

do diamante não podia ser levada a cabo, devido à natural escassez e custo deste material, o que originou uma procura intensa, por parte da comunidade científica, em encontrar formas de sintetizar diamante.

### 2.4.3 Síntese do diamante

A síntese laboratorial do diamante, apresentou os seguintes problemas principais: (i) dificuldade na formação de uma estrutura suficientemente compacta e fortemente ligada, que permitisse atingir os elevados valores de dureza do diamante natural, requerendo para o efeito o uso de pressões e temperaturas extremamente elevadas, (ii) mesmo quando se dispõe de equipamento que permita atingir pressões muito significativas, torna-se necessária também uma temperatura elevada, para permitir proceder à conversão de outras formas de C em diamante, com taxas de crescimento do diamante minimamente atractivas, e (iii) quando o diamante é obtido, encontra-se sob a forma de grãos extremamente pequenos, tornando-se necessária a presença de catalisadores (metais de transição) para se formarem grãos de diamante únicos de dimensões mais generosas [111-112]. O diagrama de fases do C, apresentado na figura 2.25, mostra como o estado do C depende da temperatura e da pressão [113-115].

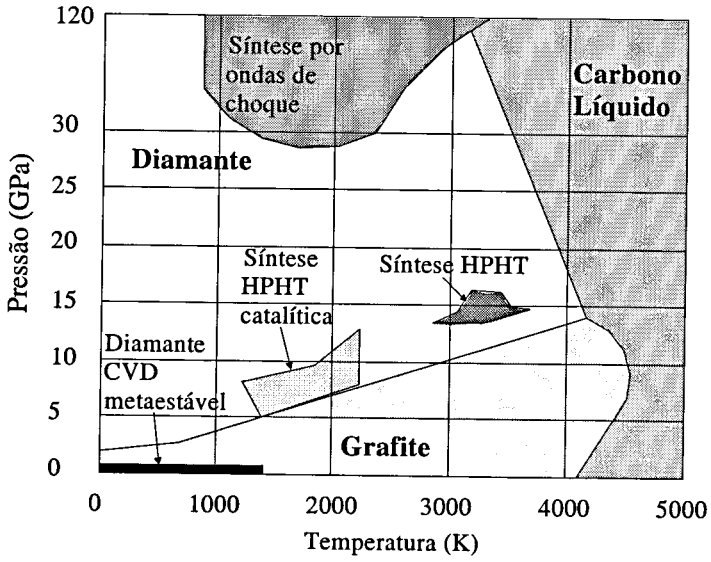



Figura 2.25 Diagrama de fases do Carbono [42,111,116]

Conforme se poderá observar na figura 2.25, à pressão atmosférica a forma estável do C até uma temperatura ligeiramente superior aos 4000K, é a grafite. A única razão pela qual é possível encontrar diamante na crusta terrestre, é porque a temperatura ambiente é suficientemente baixa, para que seja vencida a barreira de potencial necessária à transformação do diamante em grafite. Se, porventura, o diamante for aquecido a uma temperatura superior a 1500K à pressão atmosférica, este irá converter-se e permanecer sob a forma de grafite. Observando ainda a figura 2.25, é possível observar que o diagrama de fases contém três zonas principais: a zona em que o C se encontra no estado líquido, à direita do diagrama, a zona em que se encontra sob a forma de grafite, na parte inferior do diagrama, e a zona correspondente ao diamante, a qual contém várias zonas correspondentes a diferentes processos de síntese do diamante, uma das quais integrada na zona da grafite. A

região da síntese catalítica do diamante por "*Alta-Pressão Alta-Temperatura*" *(HPHT – High-Pressure High-Temperature)*, representa as condições sob as quais a maior parte do diamante sintetizado, era obtido pelo processo anunciado e patenteado pela *General Electric* em 1955 [117], e do qual foram fornecidos detalhes em 1959 [118]. Nesta região, o processo de síntese podia ser efectuado a pressões relativamente moderadas e temperaturas na ordem dos 2000K, caso fosse utilizado um solvente metálico como, por exemplo, o Ni. A temperaturas e pressões mais elevadas, torna-se possível a síntese HPHT, onde o diamante cristaliza sem a necessidade de qualquer metal solvente, conforme foi descrito por Bundy [113]. Esta é, no entanto, uma região de trabalho mais complicada do que a anteriormente descrita. Numa região superior, usando pressões muito mais elevadas, mas temperaturas mais moderadas, é também possível sintetizar diamante através da técnica de ondas de choque. O crescimento de filmes finos a pressões iguais ou inferiores à pressão atmosférica, tornou-se possível através das técnicas CVD já referidas no primeiro capítulo, e que voltarão a ser tratadas com maior destaque mais adiante.

Segundo Suits [119] e Hall [120], foi este último o primeiro investigador a conseguir sintetizar diamante, utilizando um processo reprodutível. Desde aí, a produção de diamante sintético para fins abrasivos conheceu um forte incremento, inicialmente nos EUA e posteriormente na Europa, tendo mais tarde recebido um novo impulso com a sua aplicação como dissipadores de calor, acoplados a semicondutores. Nesta fase, a produção já se tinha alargado ao Japão, sendo nesta época utilizadas apenas técnicas de síntese baseadas em altas pressões. Nos finais dos anos 70, aproveitando os avanços tecnológicos verificados nos sistemas de vácuo e tecnologias de criação de plasmas, surgem novos métodos de síntese do diamante, utilizando técnicas de reacção química em fase de vapor, normalmente designadas por CVD, as quais já foram referidas de forma sucinta neste trabalho.

A síntese do diamante por deposição química em fase de vapor (CVD), conforme o nome indica, envolve uma reacção química das fontes gasosas sobre a superfície de um substrato sólido, a qual promove a nucleação e crescimento de cristais de diamante sobre essa mesma superfície. Todas as técnicas de produção de diamante por CVD, requerem um meio de activação das fases gasosas de alimentação, as quais contêm as moléculas precursoras do C. O princípio do processo é ilustrado na figura 2.26.

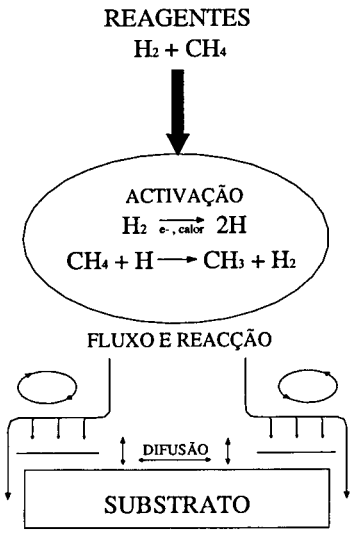



Figura 2.26 Representação esquemática do princípio do processo CVD [121]

Os meios de activação dos gases de alimentação, envolvem uma elevação do nível energético [103], a qual pode ser realizada por qualquer um dos diversos processos referidos no diagrama esquemático da figura 2.10. Quando os gases são activados por um plasma, dentro de um reactor, verifica-se uma quantidade indeterminada de reacções químicas devidas às colisões dos gases, com tempos de reacção na ordem dos $10^{-9}$ segundos. O tempo médio de permanência dos gases no reactor, dependendo dos parâmetros utilizados no processo, varia entre os $10^{-4}$ e os 10 segundos [121]. As espécies que participam nestas reacções, são transportadas pelo fluxo forçado, por difusão e por convexão através do reactor, umas chegando a atingir a superfície do substrato, e outras acabando por ser evacuadas do reactor, através do sistema de exaustão. Junto ao substrato, conforme pode ser observado na figura 2.26, as espécies difundem-se através de uma região de baixo fluxo, designada normalmente por fronteira. Na superfície do substrato ocorrem processos tais como adsorção, desadsorção, difusão de espécies a partir da superfície , e reacções químicas que podem ser vantajosas ou prejudiciais ao processo de crescimento do diamante. A importância relativa destes vários processos que ocorrem na superfície, depende de parâmetros tais como a composição do substrato, a estrutura da superfície exposta, e a temperatura a que se encontra a superfície.

### 2.4.4 Processos CVD de síntese de diamante

Para que a síntese do diamante possa ser realizada com sucesso, os métodos de deposição utilizados deverão cumprir algumas condições básicas [122], tais como:

- A mistura gasosa deve ser activada, por elevação da temperatura e/ou por excitação do plasma.
- A mistura gasosa deve incluir espécies que contenham C, tais como hidrocarbonetos.
- Na mistura gasosa, deve existir uma concentração suficiente de espécies que ataquem preferencialmente a grafite e/ou suprimam a actuação dos precursores da grafite. Normalmente, para este efeito é utilizado o H atómico. Todavia, foi já proposta a adição de outras espécies anti-grafite ao processo, tais como o $H_2$, OH, $O_2$, O atómico e $F_2$.
- A superfície do substrato deve estar preparada para facilitar a nucleação e crescimento do diamante, a partir das fases gasosas. Assim, a superfície do substrato deve estar isenta de elementos que promovam a formação de grafite, e deve estar próxima do limite de solubilidade do C à temperatura de deposição, de forma a suportar a precipitação do diamante na superfície, diminuindo ou anulando a difusão do C para o substrato.
- O gradiente de temperatura deverá ser responsável pelo movimento das espécies através da difusão, visto a fase gasosa activa se encontrar a uma temperatura mais elevada junto à superfície do substrato. O transporte das espécies pode eventualmente ser melhorado através da actuação de campos eléctricos.

O incumprimento de qualquer uma destas condições, pode comprometer o processo de deposição, resultando normalmente na deposição ou co-deposição de C não diamante, incluindo a grafite. A estabilização do diamante relativamente à grafite, é normalmente melhorada, através das técnicas que utilizam plasma.

As tentativas iniciais para fazer crescer diamante a partir de fases gasosas, através da decomposição térmica dos gases portadores de C, tais como o $CH_4$, foram realizadas por Eversole [123] em 1962 e por J. C. Angus [124] em 1968. No entanto, as taxas de deposição obtidas, na ordem dos $0.01\mu m \cdot h^{-1}$, inviabilizavam a sua industrialização. Nesta fase, a temperatura da superfície do substrato era sensivelmente igual à temperatura de decomposição da mistura gasosa, estando geralmente compreendida entre os 600 e os 1200ºC. Os processos de deposição conheceram um desenvolvimento significativo, quando passou a ser possível obter níveis de temperatura diferentes para a decomposição da mistura gasosa e para a superfície do substrato, através dos trabalhos desenvolvidos por Spitsyn et al. [125] em 1981 e por Matsumoto [126] em 1982.

A figura 2.27 correlaciona a taxa de crescimento do diamante com a temperatura da fase gasosa, para vários métodos de deposição actualmente disponíveis [127]. Esta figura indica que a formação de diamante, bem como a criação do H atómico necessário à supressão da formação de espécies de C não diamante, é muito mais eficiente quando a temperatura da fase gasosa ultrapassa significativamente os 1500ºC, a qual representa o patamar de temperatura necessário à grafitização do diamante. A temperatura máxima de activação da fase gasosa está obviamente limitada pelas propriedades físicas dos materiais utilizados nos reactores ou nas tochas.

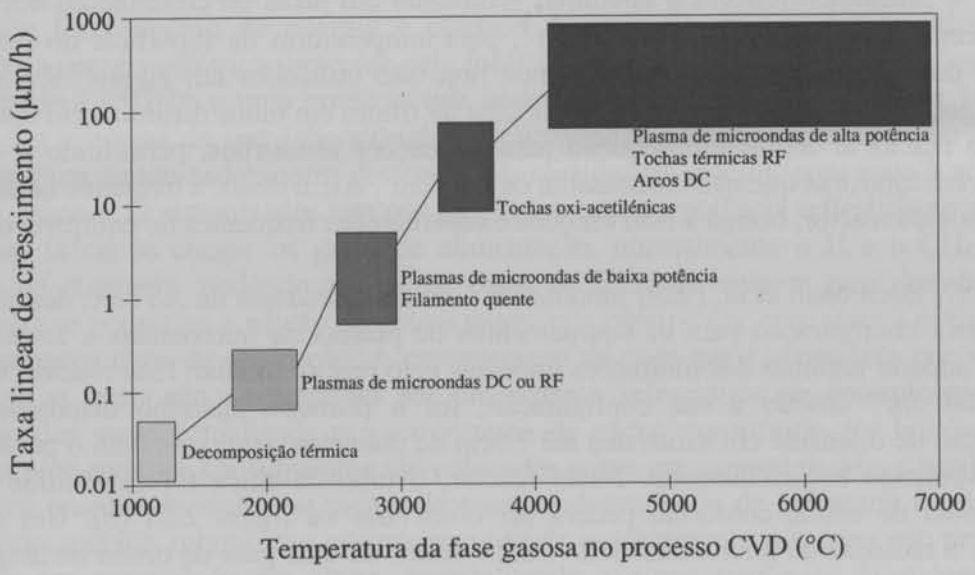



Figura 2.27 Correlação entre a temperatura da fase gasosa e a taxa de crescimento, em diversos processos de síntese de diamante [127]

Conforme foi referido anteriormente, nos processos CVD torna-se necessário proceder a uma elevação do nível energético dos gases de alimentação. A activação do plasma pode ser realizada através de descargas de corrente contínua (DC), por rádio-frequência (RF) a 13.45MHz (2239cm), ou ainda por radiação de microondas a 915MHz (32.8cm) ou a 2.45GHz (12.2cm). A classificação dos processos CVD acaba por ser realizada em função da forma como a activação dos gases de alimentação é efectuada. Após análise da bibliografia disponível, foi possível constatar que para a realização da síntese do diamante, são utilizados essencialmente os seguintes processos CVD e chama:

- Microondas *(MPCVD – Microwave Plasma-Assisted CVD)*

- Filamento quente *(HFCVD – Hot Filement CVD)*
- Jacto de plasma D.C. *(PJCVD – Plasma Jet CVD)*
- Combustão *(Oxyacetylene Combustion)*

Será feita seguidamente uma breve abordagem aos métodos mais correntemente utilizados, para que esta sirva de base ás referências e considerações que lhes serão feitas nos capítulos seguintes. Dos quatro métodos referidos como mais utilizados, o destaque principal no capítulo da utilização e referência em trabalhos publicados, recai sobre as técnicas de "microondas assistido por plasma" (MPCVD) e "filamento quente" (HFCVD).

### 2.4.6.1 Síntese por microondas

Em 1982, Kamo et al. [128] conseguiram pela primeira vez, fazer crescer com sucesso, filmes de diamante a partir de misturas gasosas $CH_4/H_2$, num reactor tubular de sílica, através da activação do plasma por microondas a 2.45GHz. Este reactor ficou conhecido pelo nome de "reactor tubular tipo NIRIM", do qual se apresenta um diagrama esquemático na figura 2.28 (a). Estes reactores utilizam níveis de potência normalmente inferiores a 1.5kW e pressões inferiores a 100mbar, resultando em taxas de crescimento normalmente compreendidas entre os 0.5 e os $3\mu m \cdot h^{-1}$, para temperaturas da superfície do substrato na ordem dos 1000°C. Estes reactores, ainda hoje são utilizados em alguns laboratórios de investigação, com vista à produção simultânea de filmes em tubos distintos. No entanto, este tipo de reactor é demasiado pequeno para aplicações industriais, permitindo a deposição apenas em amostras que não ultrapassem os 2 a $3cm^2$. Além disso, a frequente contaminação dos tubos do reactor, obriga a intervenções e substituições frequentes no equipamento.

Em 1987, Bachmann et al. [129] juntamente com colaboradores da ASTeX, desenvolveram uma nova configuração para os equipamentos de plasma de microondas a 2.45GHz, com vista a superar algumas das limitações impostas pelo reactor tubular. Este reactor, designado por *"Bell-Jar"* devido à sua configuração, foi o primeiro aparelho disponível para a deposição de diamante em substratos até 7.5cm de diâmetro, sendo também o primeiro a ser disponibilizado comercialmente. Neste reactor, o tubo de sílica foi substituído por uma campânula de sílica, conforme poderá ser observado na figura 2.28 (b). Um adaptador conduz a radiação de microondas a 2.45GHz dentro de uma guia de ondas rectangular que, através de uma antena, procede à sua radiação de uma forma simétrica, dentro de uma guia de onda circular, arrefecida a ar, a qual contém a campânula de sílica, onde se encontra a amostra a uma pressão adequada. O plasma é gerado no ponto do interior da campânula em que o campo eléctrico é mais intenso. A forma, tamanho e estabilidade do plasma, dependem da composição gasosa, da potência do plasma, da pressão, e ainda do tamanho, forma e material do reactor.

Na primeira geração destes equipamentos, com uma potência de 1kW e aquecimento externo do suporte das amostras, elevando a temperatura na superfície dos substratos até 900-1000°C, foram realizados filmes de diamante policristalinos a partir de 1% de $CH_4$ em $H_2$, com taxas de crescimento compreendidas entre os 0.2 e os $0.3\mu m \cdot h^{-1}$. Numa segunda geração, a ASTeX substituiu a campânula por uma janela plana de sílica, e a guia de onda circular arrefecida a ar deu lugar a um reactor metálico de dupla parede, arrefecido a água, e equipado com janelas para monitorização do processo.

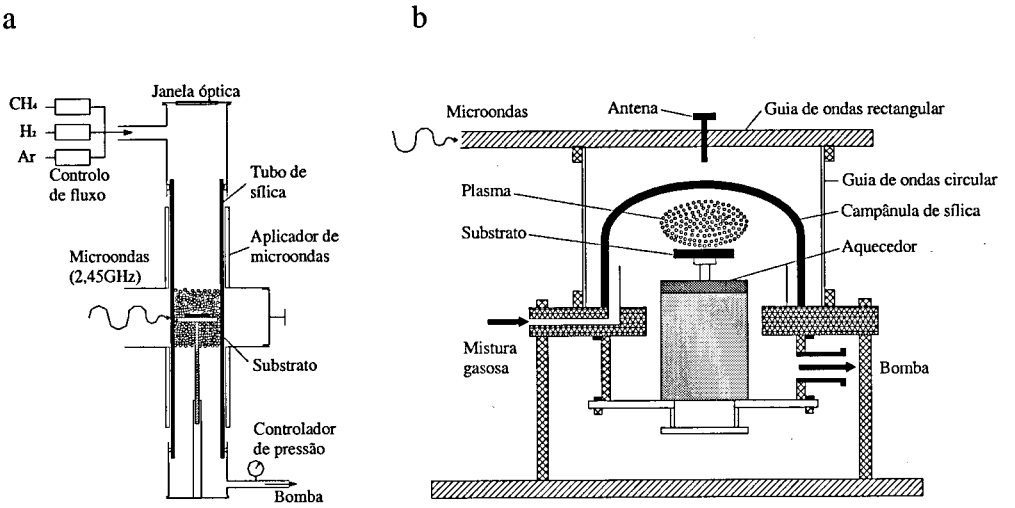



Figura 2.28 Diagrama esquemático de reactores CVD de plasma activado por microondas: (a) reactor tipo NIRIM e (b) reactor tipo "Bell-Jar" [122]

Estes novos sistemas são constituídos essencialmente por um gerador de microondas, sintonizador, guia de ondas, reactor, sistema de alimentação de gases, sistema de vácuo, unidade de fornecimento de energia e unidade de controlo. O gerador de microondas transforma a energia eléctrica fornecida pela fonte de alimentação em microondas, com uma frequência de 2.45GHz, e uma potência que poderá estar compreendida entre os 100 e os 5000W, nos sistemas de uso laboratorial. As microondas passam então por uma guia de ondas e por um sintonizador, antes de serem introduzidas no reactor, com vista à activação das fases gasosas. O sintonizador tem por função controlar a potência reflectida no sistema. Ao reactor fazem-se chegar os gases de alimentação, normalmente o H e o $CH_4$ para a obtenção de diamante, podendo em certos casos os sistemas estarem providos de linhas acessórias, que permitam a adição de outros gases, tais como o $O_2$, com vista à optimização de determinados tipos de deposição. A concentração de cada gás é controlada por válvulas adequadas, as quais são comandadas por um sistema informático de controlo global. A evacuação dos gases é realizada por um sistema de vácuo constituído por bomba turbo-molecular e/ou rotativa. Os substratos são colocados sobre um suporte de Mo, o qual poderá escoar uma quantidade maior ou menor de energia, dependendo da geometria da sua base, estando este apoiado sobre outro suporte provido de arrefecimento por água sob pressão, o qual pode ser comandado em altura, possibilitando a aproximação ou afastamento dos substratos em relação à bola de plasma. Esta, é criada inicialmente apenas com $H_2$, sendo-lhe posteriormente adicionado o $CH_4$ numa proporção normalmente compreendida entre os 0.5 e os 10% do total da mistura, quando tiverem sido atingidas as condições de potência, pressão e temperatura pretendidas para a deposição. O diagrama esquemático do sistema pode ser observado na figura 2.29, sendo descrito com mais pormenor no início da descrição do trabalho experimental.

O incremento da potência disponibilizada pelo magnetrão, promoveu uma forte subida das taxas de deposição, para valores compreendidos entre os 4 e 14$\mu m \cdot h^{-1}$, dependendo dos substratos e das restantes condições de deposição. Entretanto, devido à potência agora disponibilizada, deixou de ser necessário o aquecimento externo para aumentar a temperatura da superfície dos substratos, tornando-se necessário o arrefecimento dos mesmos, através de suportes providos de canais para circulação de água.

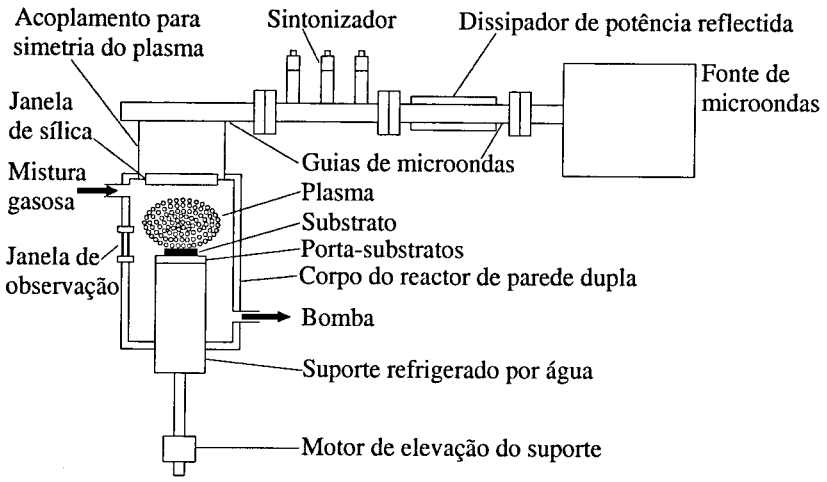



Figura 2.29 Diagrama esquemático dos sistemas de deposição CVD por microondas a 2.45GHz da ASTeX [122]

Estes equipamentos baseados nas microondas a 2.45GHz, apresentam no entanto algumas limitações, tais como a densidade de potência disponibilizada, as dimensões do plasma e a taxa de massa de diamante depositada. Além disso, as fontes de microondas com potência superior a 8kW, são extremamente complexas e dispendiosas. Verifica-se ainda que, para uma potência de microondas constante, as dimensões do plasma diminuem quando a pressão no reactor aumenta, criando limitações na deposição em substratos de maior área. Os plasmas criados com base nesta frequência, têm também tendência a mostrarem-se sensíveis a pequenos objectos, os quais provocam distorções na distribuição do campo eléctrico dentro do reactor.

Para solucionar estes problemas, Miyake et al. [130] referiram pela primeira vez em 1988, experiências de deposição de diamante efectuadas com um equipamento de microondas a 915MHz, o qual assume uma geometria próxima da utilizada no reactor de NIRIM, embora possua dimensões bem mais generosas que este último. Os autores referiram taxas de crescimento de $1\mu m \cdot h^{-1}$, com uma potência de 1kW, à pressão de 25mbar, e de $50\mu m \cdot h^{-1}$ para 7kW de potência e 1bar de pressão, mostrando que a frequência de excitação do plasma, não é importante para o processo de deposição, pois os resultados atrás referidos, são similares aos obtidos por Mitsuda et al. [131], em experiências realizadas com tocha de microondas a 2.45GHz. A ASTeX tem desenvolvido, desde 1985, sistemas de 915MHz que permitem a deposição em substratos com cerca de 30cm de diâmetro. Sevillano [132] referiu taxas de deposição de $10\mu m \cdot h^{-1}$, em substratos com cerca de 20cm de diâmetro, o que corresponde a cerca de $1g \cdot h^{-1}$ de diamante sintetizado, o que representava à data, a maior taxa de deposição conseguida. Os sistemas de 915MHz, apresentam taxas de deposição cerca de 10 a 100 vezes superiores às taxas típicas dos sistemas de 2.45GHz, em substratos com uma área 4 a 5 vezes superior, mostrando assim um elevado potencial para a produção de dissipadores de calor e ferramentas de corte.

### 2.4.6.2 Síntese por filamento quente

A primeira experiência de crescimento de diamante utilizando a técnica de filamento quente (HFCVD), foi descrita por Matsumoto et al. [126] em 1982. Foi observado que o H atómico

poderia ser facilmente obtido a partir do $H_2$, através da passagem por um filamento de metal refractário como, por exemplo, o W ou o Ta, aquecido a temperaturas compreendidas entre os 1800 e os 2300ºC. Foi observado que, quando o H atómico é adicionado aos hidrocarbonetos, se verifica a deposição de diamante, sendo suprimida a formação de grafite [133]. Segundo Angus et al. [134], a principal função do filamento quente é proceder à dissociação do H molecular ($H_2$) em H atómico ($H^0$), o qual, nesta fase endotérmica do processo, conduz a uma série de reacções químicas exotérmicas. A dissociação do H molecular ocorre na superfície, através da transferência directa da energia vibracional [135-136], sendo necessários 4.5eV [137].

Wu et al. [138] apresentaram uma teoria simplificada para o crescimento de diamante pelo processo do filamento quente. Foi considerado que a termodinâmica da fase gasosa se encontra praticamente equilibrada na superfície do filamento. A uma temperatura próxima dos 2000ºC, o $CH_4$ transforma-se em espécies acetilénicas, radicais de metilo e outros hidrocarbonetos estáveis a altas temperaturas, decompondo simultaneamente o $H_2$ em H atómico. Os hidrocarbonetos e o H atómico, a temperaturas elevadas, difundem-se então do filamento, em direcção à superfície do substrato. Embora as espécies gasosas geradas pelo filamento estejam em equilíbrio à temperatura do filamento, passarão a estar em super-equilíbrio quando chegarem à superfície do substrato, que se encontra a temperatura inferior. Considerando a equação de equilíbrio entre o metano e o acetileno

$$2\ CH_4 = C_2H_2 + 3\ H_2 \qquad (33)$$

verifica-se que, à temperatura do filamento, a reacção é conduzida pelo termo da direita da equação anterior, criando acetileno. Após o acetileno se difundir para o substrato, o equilíbrio termodinâmico à temperatura da sua superfície, que será de cerca de 850ºC, reclama a formação de metano, mas esta reacção realiza-se a uma velocidade muito menor. O C sólido precipita-se no substrato, de forma a reduzir o super-equilíbrio de espécies tais como o acetileno na fase gasosa. O diamante é estabilizado por uma concentração de H atómico em super-equilíbrio, e/ou outras espécies que contrariem a formação de grafite, tais como o OH.

Estes sistemas incluem um controlo externo dos fluxos gasosos, o que permite obter a mistura gasosa mais conveniente para cada caso. Esta mistura gasosa é forçada a passar por um filamento incandescente, normalmente produzido a partir de um metal refractário como o W, Ta, Re ou outros [139]. Os substratos são normalmente colocados por debaixo do filamento, estando geralmente colocados sobre um aquecedor de grafite, o qual permite o controlo independente da temperatura do substrato.

Estes sistemas são, no entanto, simples e de custos reduzidos, pelo que são de uso relativamente generalizado. Além disso, permitem o revestimento de formas complexas e de superfícies internas, bem como a deposição em áreas relativamente grandes. O processo de filamento quente opera com temperaturas de activação da mistura gasosa significativamente inferiores aos processos assistidos por plasma, produzindo assim uma menor quantidade de H atómico. Isto conduz ao uso de pressões inferiores nos reactores de filamento quente, para melhorar a produção e transporte de H atómico. Existe uma inter-relação entre todos os parâmetros do processo de filamento quente, quando se tem em vista a optimização da deposição de diamante. Os parâmetros mais relevantes do processo são: o material do filamento, a temperatura do filamento, a mistura gasosa utilizada, a temperatura do substrato, a distância entre o filamento e o substrato e a dinâmica do fluxo gasoso. A adição

de O aos gases de alimentação, provoca um alargamento da gama de temperaturas às quais se verifica a nucleação e o crescimento do diamante. Foi também referido que a distância máxima entre o substrato e o filamento poderá ser aumentada, procedendo a uma redução da pressão [122]. Alguns investigadores [42,50] referem que a forma como a passagem do fluxo gasoso se faz através do filamento é um factor crítico no processo de deposição do diamante, enquanto outros referem apenas a necessidade do fluxo gasoso se cruzar com os filamentos.

#### 2.4.6.3 Síntese por jacto de plasma

A primeira comunicação sobre a deposição de diamante realizada com sucesso pelo processo de jacto de plasma de corrente contínua *(DC)*, normalmente designado por "arcjet", surgiu em 1988 por intermédio de Kurihara et al. [140]. Desde então, estes equipamentos têm sido usados por diversos grupos de investigadores, e utilizados na substituição de outros tipos de equipamentos na síntese comercial de diamante, tanto para filmes finos como para filmes espessos. O nome de jacto advém do facto de ser usada uma descarga de um arco eléctrico para dissipar energia, através de um aquecimento resistivo, num fluxo de gás de alta pressão, aumentando a entalpia do gás e a energia cinética. Neste processo, o arco está limitado a uma câmara que contém um bico pelo qual o plasma se difunde. A diferença de pressão existente entre a câmara que sustem o arco e o exterior, é a principal responsável pela conversão da energia térmica do arco em energia cinética do fluxo. A temperatura no centro do arco pode atingir os 40000K, verificando-se um aumento da condutividade do plasma com a elevação da temperatura. Este comportamento conduz a uma descarga que possui uma impedância negativa, sob a forma de arco eléctrico. O aumento médio da temperatura provocado pelo arco, ultrapassa a subida da temperatura provocada pela activação dos gases noutros métodos de síntese do diamante. A corrente está normalmente concentrada na região quente do plasma, devido ao efeito de compressão térmica [141]. O jacto de plasma de corrente contínua cria uma alta densidade de radicais, permitindo a síntese de diamante mesmo em substratos não sujeitos a pré-tratamento [122].

A diferença de potencial estabelecida para uma determinada corrente de trabalho é fortemente influenciada pela mistura gasosa do plasma e condições de fluxo, tais como a pressão de trabalho na câmara de descarga e as taxas de fluxo de massa. A mistura dos gases de alimentação é o principal factor condicionador da tensão eléctrica de trabalho do arco. As fontes de alimentação eléctrica normalmente utilizadas para a criação e manutenção do arco são iguais às utilizadas nos processos de soldadura a árgon, fornecendo uma tensão variável compreendida entre os 20 e os 80VDC, devidamente estabilizada, devendo disponibilizar o nível de corrente adequado às condições de operação mais exigentes do sistema. O árgon, devido ao facto de ser utilizado correntemente em operações de soldadura por arco, e ainda por ser inerte e de custo relativamente baixo, é normalmente utilizado nos processos CVD por jacto de plasma. O H é normalmente adicionado ao processo, devendo no entanto ter-se em atenção que esta adição, mesmo em pequenas quantidades, pode influenciar significativamente os parâmetros de tensão e corrente do processo. Em muitos casos, o H deve ser adicionado a jusante do jacto de plasma, juntamente com o gás portador de C como, por exemplo, o metano ou o acetileno.

As taxas de deposição registadas por este processo são bastante elevadas. Em substratos de diamante de cristal único, e com uma temperatura compreendida entre os 1200 e os 1400°C,

foram registadas taxas de crescimento situadas entre os 100 e os 200μm·h$^{-1}$, dependendo do plano cristalográfico [142]. As taxas de deposição relativamente elevadas deste processo proporcionaram a oportunidade de se proceder ao estudo das variações de morfologia que ocorrem durante o processo de crescimento do diamante [143]. Para uma temperatura da superfície do substrato de 1000°C, foi demonstrado que a morfologia sofria uma mudança radical em função da concentração de $CH_4$ no $H_2$, verificando-se que a morfologia predominante para 1% de $CH_4$ no $H_2$ era do tipo {111}, mudando para {110} ou {100} com concentrações de $CH_4$ no $H_2$ de 8%. Para concentrações de $CH_4$ intermédias, o tipo de morfologia encontrada era misto.

### 2.4.6.4 Síntese por combustão

A primeira experiência de síntese de diamante por combustão foi relatada por Hirose et al. [144] em 1988. As partículas de diamante foram obtidas por baixo do centro de uma chama, proveniente de uma tocha vulgar de soldadura oxi-acetilénica, à pressão atmosférica. A tocha, do tipo normalmente utilizado para efectuar brasagens, utilizava uma mistura de igual concentração de $C_2H_2$ e $O_2$, sendo a pureza dos gases utilizados igual à normalmente usada nos processos de soldadura. Se a extremidade do cone luminoso interno da chama for colocado em contacto com a superfície do substrato, normalmente arrefecido para que a sua temperatura esteja compreendida entre os 800 e 1050°C, verifica-se a nucleação e o crescimento de cristais de diamante.

As variáveis mais críticas deste processo são a composição gasosa e a temperatura do substrato. A instabilidade na chama, provoca uma contínua mudança de reacções químicas associadas ao crescimento do diamante, e ataque químico das fases de C não-diamante. Foi também referido por Bang et al. [7] que os filmes produzidos com um fluxo gasoso e chama turbulentos, possuem menores taxas de crescimento do que os obtidos com escoamentos laminares. Todavia, a qualidade dos filmes produzidos com escoamentos turbulentos é melhor do que a obtida com escoamentos laminares. Nesse estudo, foram referidas taxas de crescimento compreendidas entre os 10 e os 30μm·h$^{-1}$.

Após estudos efectuados por diversos grupos de investigação em todo o mundo, ficou convencionado que a síntese de diamante por combustão seria considerado um processo CVD [145-148].

A revisão do projecto inicial dos bicos de queima, em que o $C_2H_2$ e o $O_2$ são misturados à chama já no exterior do bico, realizada por diversos autores [149-153], permitiu grandes progressos tanto na área de deposição como na qualidade dos filmes de diamante produzidos por combustão. É agora possível revestir grandes áreas com filmes de diamante policristalino densos, com uma óptima qualidade, exibindo transparência óptica e um excelente espectro Raman.

Para além destes processos mais correntemente utilizados, têm também sido referidos [6, 84, 154-155] outros processos de menor expressão e, provavelmente, de aplicação industrial mais complicada, os quais, por serem muito específicos e de aplicação marginal, não são referidos em pormenor neste trabalho. Inserem-se neste grupo o PECT *(Plasma-Enhanced Chemical Transport), o* RFTPCVD *(R. F. Induction Thermal Plasma CVD)*, e o HFFCVD *(Hot Flat Flame CVD).*

### 2.4.5 Nucleação e crescimento do diamante por CVD

Foram já publicadas diversas teorias sobre os mecanismos envolvidos na nucleação e crescimento do diamante através de técnicas CVD. Os fundamentos para as divergências entre as várias teorias, advêm da termodinâmica das interacções iónicas dos radicais entre os gases de alimentação/plasma e o substrato. Não obstante a variedade de teorias e respectivas aproximações, o avanço registado no conhecimento dos mecanismos efectivos de nucleação é ainda algo vago. A forma como a nucleação dos filmes de diamante ocorre, determina de forma crítica o tamanho do grão, orientação, transparência, adesão e outras propriedades normalmente exigidas a este tipo de revestimento. As aplicações relacionadas com as ferramentas de corte ou a outros fins tribológicos, requerem uma nucleação uniforme, sobre substratos por vezes com formas irregulares. Já para aplicações ópticas e para máscaras de raios-X, são utilizados substratos próprios, sendo requerida uma alta densidade de nucleação e uma grande uniformidade do tamanho dos cristais [156].

Para que o processo de nucleação tenha sucesso, torna-se necessário que pequenos núcleos se formem e se tornem suficientemente estáveis para que o desenvolvimento de uma matriz possa vir a ocorrer. O desenvolvimento de núcleos críticos, isto é, que possuam uma dimensão que seja mais favorável à sua sobrevivência e crescimento, do que ao seu desaparecimento ou transformação, depende das variações de energia livre que acompanham o sistema de formação das partículas, sob determinadas condições de crescimento.

A nucleação do diamante durante o processo CVD ocorre como resultado de diversas combinações de supressão da formação de núcleos de grafite, estabilização de núcleos de diamante e ataque preferencial do C do tipo $sp^2$ [157-158]. Para que todas estas condições se reunam, a maior parte dos sistemas de síntese de diamante por CVD utilizam grandes quantidades de H molecular, e uma supersaturação de H atómico resultante de algumas técnicas de activação das fases gasosas, tais como a exposição a um filamento quente ou a aplicação de microondas, entre outros. O H molecular deverá ainda reduzir parcialmente a pressão das espécies gasosas que favorecem a nucleação da grafite, tais como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos [159-160]. Além disso, a supersaturação de H atómico poderá ser responsável pelo preenchimento de ligações pendentes do substrato, diamante e superfícies dos núcleos de diamante, reduzindo deste modo o número de ligações livres superficiais de alta energia não satisfeitas. Assim, os aglomerados ou a superfície de diamante poderão permanecer estáveis sob as condições de baixa pressão impostas durante o processo CVD, onde o diamante é termodinamicamente metaestável relativamente à grafite [145]. Machlin [161] propôs que o efeito pseudomórfico do substrato sobre a estabilidade das camadas seguintes, poderia ser o responsável pelo incremento na formação do diamante e até provocar a transformação de películas de grafite em diamante. Os substratos não-diamante poderão também influenciar a estabilidade das várias espécies de C, através das ligações na interface. Outros efeitos propostos para a supersaturação de H atómico, incluem a inibição da nucleação de grafite e o ataque preferencial de núcleos de grafite [157,158,162]. A nucleação de grafite pode conduzir à formação de defeitos planares no diamante, redução na taxa de crescimento [163] e degradação da qualidade do diamante depositado.

A nucleação como um mecanismo único parece, no entanto, já não se adequar para descrever todos os efeitos actualmente conhecidos sobre a nucleação. Em todos os processos conhecidos de crescimento de diamante CVD, a primeira fase ocorre quando as espécies de

C atingem o substrato a partir da fase gasosa, e se difundem para o seu interior. A taxa de difusão do C no interior do substrato decresce, à medida que se forma uma película rica em C na superfície, actuando como barreira no substrato, através da formação de uma película de carbonetos, com um baixo coeficiente de difusão do C [164]. Quando a superfície se torna relativamente impermeável a posteriores difusões do C, a concentração na superfície é incrementada, excedendo eventualmente o nível necessário à segunda fase do processo, isto é, à estabilização dos núcleos de diamante. A segunda etapa parece ocorrer em vários sentidos, dependendo da presença ou ausência de relevos da superfície ou sementes de diamante. Nas amostras não preparadas, a nucleação parece ocorrer preferencialmente nas imperfeições da superfície, quando sujeitas à saturação em C. Nas amostras preparadas por abrasão com pó de diamante, ou sujeitas à criação de centros de nucleação de partículas de diamante, as espécies de C difundem-se e são incorporadas nos locais de nucleação existentes, provocados provavelmente por fragmentos de diamante incrustados na superfície durante a abrasão, ou pela deformação plástica imposta à superfície pelos grãos de diamante.

Na primeira fase, parece ser condição necessária, mas não suficiente, que exista uma barreira à difusão do C, para que haja uma rápida nucleação do diamante em superfícies não sujeitas a preparação. A nucleação que conduz à formação de filmes contínuos, não se verifica logo após a formação da película inicial de carbonetos nos substratos não preparados [165], ocorrendo apenas depois de um prolongado período de indução, e com uma fraca densidade, quando comparada com as superfícies preparadas [166]. Já nos substratos preparados por abrasão com pó de diamante, verifica-se uma melhoria da nucleação provocada pelo desenvolvimento de uma barreira de difusão constituída por carbonetos [167]. Neste caso, verifica-se um rápido crescimento de núcleos de diamante logo após a película de carbonetos ter atingido a espessura crítica.

Uma leitura atenta da imensa literatura disponível sobre os fenómenos subjacentes à síntese de filmes de diamante, permite afirmar que a nucleação do diamante pode eventualmente ocorrer segundo diversas formas:

- formação de núcleos em superfícies com características próprias ou saturadas em C;
- nucleação da fase gasosa;
- crescimento em fragmentos de diamante ou noutro resíduo de C do tipo $sp^3$ incrustado por riscagem, ou
- crescimento em diamante, ou sementes depositadas por diversos meios, tais como a evaporação, "*sputtering*" ou deposição num reactor, utilizando uma mistura rica em C.

Considerando os fenómenos ocorridos durante a nucleação numa escala atómica, Liu et al. [42] elaborou a seguinte sequência de acontecimentos:

- os átomos colidem com a superfície do substrato a partir da fase gasosa, e são adsorvidos pela superfície;
- os átomos adsorvidos são posteriormente re-evaporados ou difundidos sobre a superfície. Os átomos adsorvidos podem também difundir-se para o substrato ou ligar-se com outros átomos da superfície;
- com o decorrer do tempo, a concentração de átomos adsorvidos na superfície aumenta e formam-se agregados;
- os agregados anteriores, dependendo do local da superfície, podem decompor-se ou crescerem;

- existe um tamanho crítico a partir do qual a probabilidade de crescimento do agregado é superior à possibilidade deste se decompor, pelo que os agregados que excedem esse valor crítico durante o período de flutuação da concentração, permanecem estáveis;
- os agregados estáveis tornam-se locais de crescimento, o qual se verifica pela migração de átomos isolados adsorvidos, ou a partir da colisão de átomos, directamente da fase gasosa.

Os diversos fenómenos que intervêm no processo de nucleação e crescimento dos filmes de diamante por CVD, e a complexidade da sua inter-relação, têm suscitado a formulação de algumas teorias que pretendem criar modelos que congreguem todas as variáveis presentes no sistema, e que possibilitem a previsão dos resultados obtidos, em função de um determinado conjunto de condições iniciais. Malcolm Heggie et al. [168] apresentaram estudos teóricos efectuados por duas vias distintas, com o objectivo de criar um modelo que pudesse descrever os mecanismos de crescimento, tendo no entanto concluído que a demasiada proximidade dos níveis energéticos das ligações tipo $sp^2$ e $sp^3$ do C, torna a simulação atomística deste elemento particularmente difícil. Estes autores referiram ainda a vantagem apresentada pelos métodos compostos actuais, os quais fornecem simulações mais realistas do crescimento do diamante por CVD do que os métodos pioneiros, demonstrando como os mecanismos de crescimento por etapas são uma parte importante do processo. Nesse trabalho, foram seguidas duas correntes de investigação, relacionadas com a difusão do C na superfície e com a grafitização, através de cálculos *ab initio*. Estes, também se apoiam nos modelos de crescimento do diamante, sugerindo que poderão existir processos de formação de "ilhas" de diamante numa extensão limitada, e regiões grafíticas localizadas que também poderão influenciar a nucleação e o crescimento por etapas.

Embora a natureza exacta dos fenómenos específicos da nucleação não estejam provados experimentalmente na sua totalidade, serão seguidamente apresentados vários resultados obtidos por via experimental, que tentam provar a sua veracidade. A importância de cada uma destas alternativas não é clara, devido às incertezas nas densidades de nucleação registadas, as quais variam fortemente com as condições experimentais, sendo por vezes referidos na literatura apenas resultados qualitativos e não quantitativos. As comparações relativas às densidades de nucleação poderão estar erradas, caso os longos períodos de indução sejam confundidos com as baixas densidade de nucleação finais. Referências a baixas densidades de nucleação podem ser baseadas em longos períodos de crescimento, os quais acabam por ser vantajosos, até que se tenha desenvolvido um filme fino em toda a superfície da amostra.

Wild et al. [169-170], tendo por base o modelo desenvolvido por Van der Drift [171], definiu o parâmetro de crescimento $\alpha$ da seguinte forma:

$$\alpha^P = \sqrt{3} \cdot \frac{V_{100}}{V_{111}} \qquad (34)$$

em que $V_{100}$ e $V_{111}$ representam as taxas de crescimento segundo as direcções <100> e <111>, respectivamente. Ainda de acordo com Wild et al. [172], o parâmetro $\alpha$ aumenta com a razão $CH_4/H_2$ e decresce com a temperatura do substrato. Foi no entanto referido por outros autores que a densidade de microondas também influencia o parâmetro de crescimento, já que controla a concentração de átomos de H no volume do plasma e na superfície do substrato.

Se considerarmos a distribuição das partículas de diamante resultantes da nucleação, orientadas de forma aleatória num substrato, o modelo de Van der Drift [171] pode ajudar-nos a compreender o modelo de crescimento de filmes texturados, caracterizados por uma fibra axial normal ao substrato, a qual deverá corresponder à direcção de crescimento mais rápido $d_{v\ máx}$ . Uma vez que $d_{v\ máx}$ é paralelo à direcção da base das partículas maiores, a fibra axial está relacionada com a morfologia, a qual depende apenas da taxa de crescimento nas faces {100} e {111} e, consequentemente, do parâmetro associado ao crescimento $\alpha^p$. Os valores assumidos por $\alpha^p$ permitem prever a forma das partículas durante o crescimento, sabendo-se que para $\alpha^p \leq 1$ as partículas de diamante têm a forma de cubos, para $1 < \alpha^p < 3$ têm a forma de cubo-octaedros e para $\alpha^p \leq 3$ têm a forma de octaedros, conforme pode ser observado na figura 2.30. O conhecimento do parâmetro $\alpha^p$ conduz-nos ao cálculo do vector $d_{v\ máx}$, definido pela direcção [u,v,w] no caso de cristais isolados, o qual depende directamente do valor de $\alpha^p$ de acordo com a seguinte relação :

para $1.5 \leq \alpha^p \leq 3$ , $d_{v\ máx} = [0,v,w]$ com

$$v = \frac{1}{\left(1+\left(\frac{3\cdot(\alpha^p-1)}{(3-\alpha^p)}\right)^2\right)^{1/2}} \tag{35}$$

$$w = \frac{1}{\left(1+\left(\frac{(3-\alpha^p)}{3\cdot(\alpha^p-1)}\right)^2\right)^{1/2}} \tag{36}$$

para $1 \leq \alpha^p < 1.5$ , $d_{v\ máx} = [u,v,1/2^{1/2}]$ com

$$v = \frac{1}{\left(1+\left(\frac{(\alpha^p)}{(3-2\cdot\alpha^p)}\right)^2\right)^{1/2}} \tag{37}$$

$$w = \frac{1}{\left(1+\left(\frac{(3-2\cdot\alpha^p)}{(\alpha^p)}\right)^2\right)^{1/2}} \tag{38}$$

Poderemos considerar que na fase inicial da formação do filme, a superfície deste é composta por facetas iguais, sob a forma de partículas isoladas. O parâmetro de crescimento $\alpha$ associado ao filme, normalmente designado por $\alpha^f$, deverá assumir um valor idêntico ao registado para as partículas isoladas obtidas previamente. Se considerarmos que o parâmetro de crescimento do filme é igual ao das partículas e se mantém constante, isto é $\alpha^f = \alpha^p =$ constante, a evolução da espessura do filme dá origem à formação de uma textura fibrosa, em que o eixo é coincidente com a direcção de crescimento mais rápido definida pelo vector $d_{v\ máx}$, e em que o grau de texturização cresce com o aumento da espessura do filme.

Para um $\alpha^P = 3$, o $d_{v\ máx}$ usando as expressões (35) e (36), é paralelo à direcção <001>. Neste caso, o diamante tem uma textura perfeita do tipo <001>, e a sua superfície consiste apenas em facetas inclinadas {111}. Para $\alpha^P = 1$, o $d_{v\ máx}$ calculado através da expressão (37) e (38), é paralelo a <111>. Neste caso, o filme desenvolve-se segundo uma textura perfeita do tipo <111>, e a sua superfície é formada por prismas de três facetas {100}, com o vértice voltado para cima. A textura analisada por raios-X mostra que o parâmetro de crescimento $\alpha$ é o principal responsável pela formação de uma dada textura. Contudo, no caso de substratos que possuam diferentes orientações, a resposta da superfície a um mesmo tipo de pré-tratamento pode modificar a direcção do vector $d_{v\ máx}$ associado às partículas. Esta modificação pode retardar a formação de uma dada textura pelo decréscimo da proporção de cristais que possuem a direcção do vector $d_{v\ máx}$ normal à superfície do substrato [173].

$$\alpha = \frac{V_{100}}{V_{111}} \cdot \sqrt{3}$$

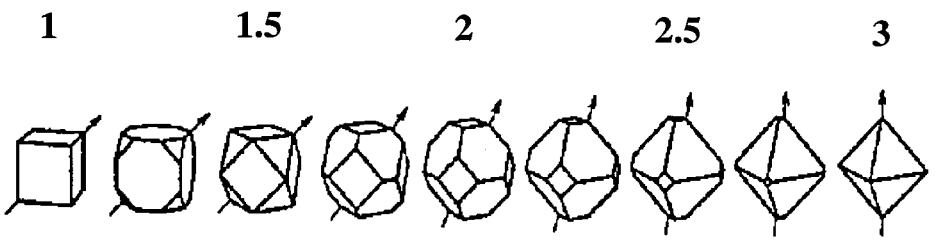



Figura 2.30 Forma dos cristais em função do valor do parâmetro de crescimento $\alpha^P$ [14]

Simulações efectuadas em computador permitiram o estudo da influência do parâmetro $\alpha^f$ na formação de maclas (*"twins"*). Estas simulações permitiram concluir que para $\alpha^f>2$, as facetas {100} são estáveis em relação às interligações, e que para $\alpha^f<1.5$ as facetas {111} são estáveis em relação às interligações e a planos inclinados interligados.

No modelo de Van der Drift, é considerado que os núcleos de diamante se encontram orientados aleatoriamente e crescem concorrencialmente no substrato. Considerando o início aleatório da nucleação e a contínua sobreposição de cristalites adjacentes numa rápida competição, a altura da estrutura colunar pode variar com o crescimento da espessura do filme e com a taxa de crescimento [174]. As cristalites que crescem segundo uma direcção perpendicular ao plano do substrato crescem mais rapidamente, envolvendo aquelas que crescem segundo direcções mais desfavoráveis. Van der Drift chamou a este fenómeno o "modelo de sobrevivência das cristalites de crescimento mais rápido". Os formatos das cristalites podem ser usados para determinar as taxas de crescimento, segundo as várias direcções cristalográficas. Clausing et al. [175], num modelo idêntico ao desenvolvido por Wild et al. [169-170], e definindo R como o quociente entre a taxa de crescimento segundo a direcção <100> e a mesma taxa segundo a direcção <111>, verificou que os valores de R estavam compreendidos entre 0.58 para o formato cúbico, e 1.73 para o formato octaedrico.

Foi ainda referido por Kim et al. [40], que os filmes depositados com uma velocidade de crescimento relativamente baixa, são compostos essencialmente por facetas {100}, enquanto

os filmes depositados sob condições de crescimento mais rápidas, são essencialmente microcristalinos ou compostos basicamente por facetas {111}.

Poderemos ainda concluir que a síntese de filmes de diamante é constituída essencialmente por duas fases: a nucleação e o crescimento propriamente dito. Qualquer uma destas fases é fortemente influenciada pelo trabalho desenvolvido nessa mesma fase, mas também pelo trabalho desenvolvido anteriormente. Assim, poderemos afirmar que a nucleação vai depender do tipo e estado dos substratos, bem como dos parâmetros seleccionados para a inicialização do processo de síntese do diamante, enquanto o crescimento irá depender da forma como a nucleação se efectuou, e dos parâmetros seleccionados para a continuidade do processo de síntese em curso.

Com vista a tentar simplificar a complexa interacção entre os diversos parâmetros, a exposição que se segue irá centrar-se nos diversos aspectos que influenciam a nucleação e crescimento dos filmes de diamante, tais como a natureza do substrato, a natureza do filme intermédio (caso tenha sido utilizado), a preparação da amostra, o processo de síntese utilizado, a mistura gasosa introduzida na câmara, os parâmetros do processo e a temperatura na superfície do substrato.

#### 2.4.5.1 Influência da natureza do substrato no processo de nucleação e crescimento do diamante

A importância da natureza do substrato no processo de nucleação e crescimento dos filmes de diamante, poderá ser avaliada pelo elevado número de estudos que dedicam particular atenção a este assunto [6,15,20,27,28,36,64,121,165,167,176-204].

A natureza e "*timing*" do processo de nucleação afecta fortemente as características do diamante depositado posteriormente. Embora a taxa de nucleação e crescimento dos cristais esteja inicialmente dependente do substrato, a taxa de crescimento dos filmes não está. Isto sugere que a formação e crescimento de grãos isolados no início do processo é afectada pelo substrato. Principalmente na fase inicial do crescimento, a densidade de nucleação do diamante é influenciada pelo balanço entre o fluxo de C para a superfície do substrato, ataque do C depositado, difusão do C para o interior do substrato e migração do C na superfície do substrato [176-178]. O efeito do substrato na melhoria da nucleação e subsequente crescimento é alterado se for desenvolvida uma película intermédia entre os cristais de diamante e a superfície original do substrato [187]. Após os substratos estarem cobertos por um filme contínuo de diamante e ter sido alcançada uma fase estável, o tamanho do grão e a morfologia da superfície são determinados essencialmente pelas condições de deposição [64].

É aceite, de uma forma generalizada, que os substratos que produzem uma película contínua de carbonetos são os mais indicados para a nucleação de diamante. Esta película de carbonetos estabiliza a barreira contra a difusão de C nos substratos sujeitos a este fenómeno, reduzindo também a actividade termodinâmica do C na superfície. Foi referido por Collins et al. [165], que a densificação e cristalização dos carbonetos, conduz ao desenvolvimento de uma estrutura que favorece a nucleação.

De uma forma genérica, e tendo em consideração o seu comportamento, poderemos afirmar que no caso particular da nucleação de filmes de diamante, existem essencialmente três tipos de substratos distintos: os que favorecem a formação de carbonetos, os neutros e os que dissolvem o carbono.

Uma análise exaustiva da literatura consultada, permitiu concluir que os substratos formadores de carbonetos revelaram as seguintes características:

- estes substratos exibiram um menor período de indução [179-180];
- apresentaram, em geral, altas taxas de nucleação e crescimento [179-180];
- ocorreram nucleações inferiores em substratos de cristal único, relativamente aos substratos policristalinos do mesmo material [179-184];
- verificou-se uma melhor nucleação nestes substratos quando são sujeitos à riscagem com pó de diamante, relativamente aos outros tipos de substratos;
- a nucleação deu-se de forma mais rápida em substratos com baixo coeficiente de difusão do C, tais como o Hf, Ta e W. O Ti, com elevado coeficiente de difusão do C, apresentou um elevado período de indução [121];
- este tipo de substratos permitiu o desenvolvimento de películas superficiais entre o material do substrato original e os depósitos de diamante [167]. Estas películas foram detectadas por XRD em substratos de W [190], Hf, Nb, Ta, Mo, WC [164,191] e Si [165];
- verificou-se que num período inicial da deposição, a concentração de C na superfície do substrato cresce até à saturação, dando-se então início à nucleação do diamante [193]. Esse C vai dar origem a uma película de carboneto, que depende do tipo de substrato usado.
- a temperatura de deposição pode influenciar a formação das películas de carbonetos, factor que deve ser controlado através da observação do diagrama de equilíbrio do C-substrato utilizado [193];
- a alta qualidade dos cristais de diamante obtidos nos substratos de Ni, Si e W, foi atribuída a uma boa combinação da matriz, dos parâmetros estruturais e, no caso particular do W, à alta energia superficial do carboneto de W na interface [192]. A alta densidade de nucleação e a elevada componente de carbono $sp^2$ nos substratos de Mo e Ta foi atribuída à largura da matriz dos substratos e às diferenças de energia entre a superfície dos substratos e o diamante;
- os substratos formadores de carbonetos moderadamente reactivos, tais como o Si, Mo e W, foram os substratos que melhores resultados apresentaram, ao nível da nucleação. Materiais muito reactivos, tais como o Ni ou Ti, ou materiais inertes, como o vidro, apresentaram maiores dificuldades de nucleação e crescimento do diamante [6];

A mesma análise efectuada sobre substratos neutros, permitiu observar o seguinte:

- foram registadas nucleações e crescimento de diamante em substratos de Cu, Ag, Au, $SiO_2$, $Al_2O_3$ e ligas Cu-Ni [179,185];
- estes substratos desenvolveram normalmente uma película superficial de grafite ou hidrocarbonetos, provocando o enriquecimento em C de uma pequena espessura do substrato [188];
- os substratos de Cu e Pt que não interagiram com o C, permitiram a obtenção de uma alta densidade de pequenas partículas [194].

A análise efectuada, tendo por base trabalhos realizados em substratos que dissolvem o C, permitiu concluir o seguinte:

- a acção catalítica do Fe, Co e Ni, resulta na formação de uma película de fuligem grafítica ou de C amorfo, em substituição da desejada formação de agregados de diamante [27, 28, 195-203];
- estes substratos apresentam normalmente uma menor densidade, e uma distribuição mais alargada, das dimensões das partículas de diamante, quando comparados com outros substratos, para as mesmas condições de deposição, conforme pode ser observado na figura 2.31 [194];

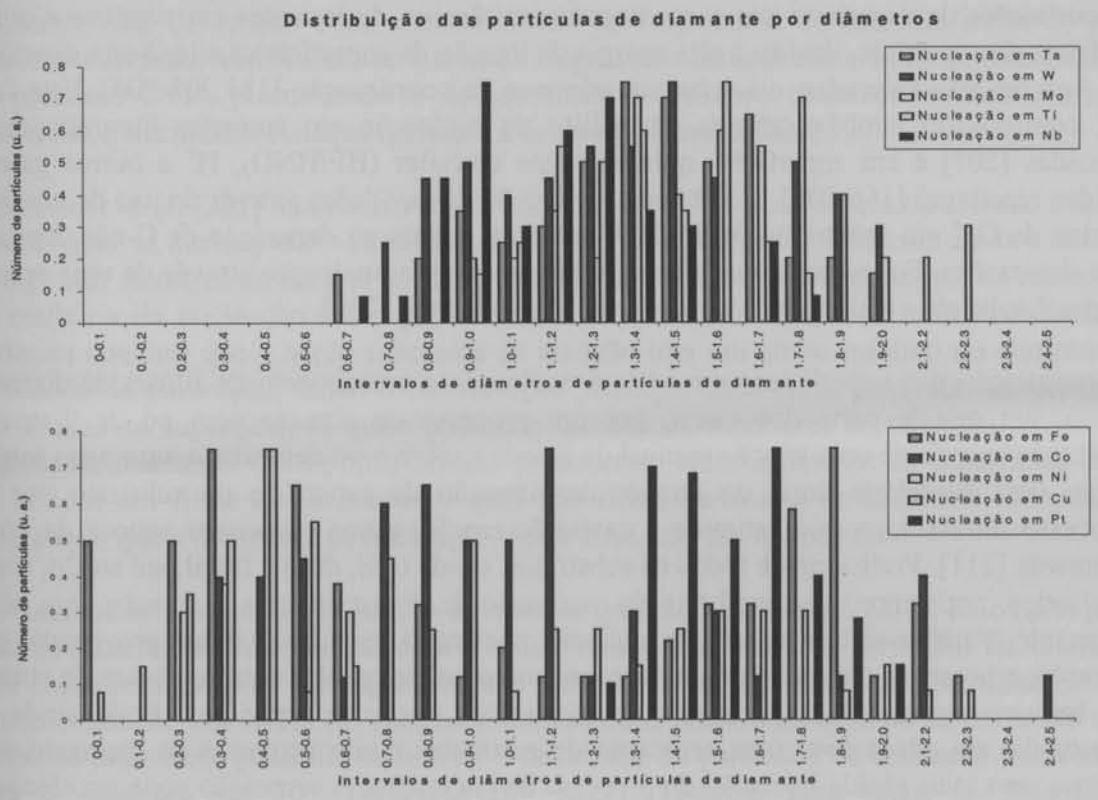



Figura 2.31 Distribuição do diâmetro das partículas, numa deposição de 1 minuto, em vários substratos metálicos [194]

- o Co tem causado problemas na deposição de diamante em ferramentas de carbonetos aglomerados, perturbando a nucleação e reduzindo a adesão [204];
- no caso particular do Fe, quando este é exposto a um plasma, dá-se normalmente início à formação de uma película espessa de fuligem grafítica contendo cerca de 6.5% de Fe, a qual cobre o substrato. Após a formação desta película, verifica-se o crescimento de diamante de qualidade razoável [198];
- foi verificada a inclusão de Fe até uma profundidade de 3.5μm do filme de diamante, a partir da superfície, o que pode comprovar a teoria defendida por alguns autores de que o Fe se difunde para o plasma, e deste para os filmes [199];
- alguns autores defendem a possibilidade de nucleação de diamante directamente sobre substratos ferrosos, utilizando baixas temperaturas de deposição e introduzindo $O_2$ nos gases de alimentação [15];

- a maioria dos autores, defende como principal via para a deposição de diamante sobre este tipo de substratos, a utilização de filmes intermédios [27,28,195-199,202].

As dificuldades sentidas na nucleação em determinados substratos, conseguem ser parcialmente suprimidas através de uma eficaz preparação das superfícies.

### 2.4.5.2 Influência da preparação dos substratos na nucleação e crescimento do diamante

Na ausência de uma preparação eficaz com vista à deposição de diamante, como a abrasão por pó de diamante, ou a semeação de partículas de diamante, a nucleação ocorre em imperfeições da superfície tais como degraus, saliências, deslocações em parafuso e outros defeitos da superfície, devido à alta energia de ligação da superfície se aliar à alta densidade de ligações não saturadas, e aos baixos números de coordenação [181,205-206]. Este facto foi comprovado também através da análise da nucleação em amostras litograficamente atacadas [207] e em superfícies quimicamente atacadas ($HF/HNO_3$, $H^+$ e outros gases e ácidos reactivos) [166,208]. No entanto, a geração de cavidades através do uso de um feixe iónico de $Ga^+$ em substratos de Si [209], resultou apenas na deposição de C não-diamante nas depressões. Foi conseguido um maior incremento na nucleação através de uma pressão vertical aplicada a estiletes de diamante contra o substrato [210].

A preparação das superfícies com vista à nucleação e crescimento de filmes de diamante passa, em grande parte dos casos, por um processo de abrasão com pó de diamante, realizado através de uma fricção manual da amostra sobre o pó depositado num pano assente sobre uma superfície dura, ou através da alteração da superfície do substrato por um processo ultrassónico que estimula a cavitação-erosão, numa suspensão aquosa de pó de diamante [211]. Praticamente todos os substratos, desde o Si, duro e frágil, até ao Cu, macio e plástico, registaram uma melhoria da nucleação de diamante após a abrasão com pó de diamante. Verifica-se que os cristais iniciam a nucleação segundo as linhas provocadas pela abrasão, e possuem dimensões reduzidas, enquanto nos intervalos entre as linhas de abrasão se formam agregados de diamante de dimensões bastante superiores. Pode ainda ser efectuada, em alternativa, uma semeação de partículas muito pequenas de diamante, com vista a uma mais rápida iniciação do processo de nucleação. A semeação pode ser efectuada por pulverização, imersão, vaporização, processos electrostáticos [212] ou ainda por electroforese [213-214]. Têm sido realizados inúmeros trabalhos, sobre os mais diversos substratos, estudando até que ponto a abrasão com pó de diamante, ou a semeação de partículas de diamante nos substratos, podem melhorar a densidade de nucleação de partículas de diamante. Além do pó de diamante, foram já testados outros materiais para efectuar a abrasão, tais como o SiC [212,215], cBN [216], Cu ou aço inoxidável [208], $ZrB_2$ [208], $Al_2O_3$ [181] e pasta de SiC + Diamante [217]. Foram referidos alguns resultados positivos com o SiC [212] e SiC + Diamante [217], mas os restantes conduziram a taxas de nucleação muito baixas, ou inibiram mesmo a nucleação do diamante nos substratos utilizados para o efeito. Resumindo, poderemos afirmar que quando o substrato é sujeito a abrasão com pó de diamante ou a semeação com partículas de diamante, a superfície do substrato saturada em C funciona aparentemente como uma plataforma quimicamente inerte, na qual as espécies de C se encontram concentradas, contribuindo para o crescimento do diamante, enquanto nos substratos não preparados apenas as irregularidades da superfície funcionam como locais de alta energia, proporcionando a formação espontânea de núcleos de diamante.

A abrasão dos substratos de Si com pó de diamante, promove um aumento da taxa de nucleação de cerca de sete ordens de magnitude, relativamente ao mesmo substrato não sujeito a qualquer tratamento prévio, ou seja, de $10^4$ partículas·cm$^{-2}$ para $10^{11}$ partículas·cm$^{-2}$ [218]. A densidade de nucleação é proporcional ao tempo de abrasão e a morfologia muda de cristais grandes isolados com tempos de abrasão curtos, para cristais mais pequenos e em maior número para tempos de abrasão superiores [183,219]. A abrasão com uma granulometria do pó de diamante menor, incrementa de forma mais evidente a nucleação [218]. A abrasão cria locais deformados plasticamente que se encontram quimicamente reactivos, tais como saliências e cavidades. De facto, a melhoria da nucleação obtida pela abrasão com diamante, comparativamente a outros materiais testados, e a correlação entre a melhoria da nucleação obtida, e a forma da matriz do material sujeito à abrasão com o pó de diamante, está de acordo com a transferência de fragmentos do material utilizado para efectuar a abrasão, verificando-se que estes fragmentos actuam como núcleos estabilizados no processo CVD, promovendo o desequilíbrio do balanço dinâmico existente entre a nucleação, crescimento e ataque químico, a favor do primeiro [220].

Patscheider et al. [221] analisaram com pormenor por XPS, a influência da abrasão com pó de diamante na nucleação em substratos de Si (111). Os autores procederam ainda à abrasão de algumas amostras do mesmo Si (111) com C vidrado duro, verificando que os resultados na melhoria da nucleação são significativamente inferiores. Com base nesta constatação, puderam concluir que a acção mecânica da abrasão tem um efeito mínimo no aumento da densidade de nucleação, sendo a contribuição principal dada pelas partículas de diamante incrustadas na superfície, as quais possuíam dimensões superiores ao tamanho crítico dos núcleos de diamante. Os mesmos autores procederam ainda à abrasão de superfícies de Si (111) com um filme de diamante, o qual não deixa partículas de diamante incrustadas, verificando que a densidade de nucleação, neste caso, não era favorecida.

Nos banhos de ultra-sons é requerida uma maior granulometria do pó [218]. Este facto pode estar eventualmente relacionado com a maior massa necessária às partículas de diamante para induzirem defeitos na superfície dos substratos, ou ficarem neles incrustados. Um estudo efectuado por HRTEM, com base em amostras preparadas com pó de diamante num banho de ultra-sons, possibilitou estimar a densidade de partículas de diamante transferidas para o substrato em $10^{11}$ partículas·cm$^{-2}$ [222]. Todavia, nem todos os fragmentos transferidos para o substrato se mostram estáveis, perante a atmosfera criada pelo processo CVD dentro do reactor, principalmente na fase inicial, antes de a superfície se encontrar saturada em C. Yugo et al. [218] referiu uma densidade de nucleação inicial de $10^{10}$ partículas·cm$^{-2}$ nos substratos de Si sujeitos à preparação com pó de diamante em banho de ultra-sons, 30 segundos após o início do processo de nucleação, a qual passou a $10^9$ cm$^{-2}$,120 segundos após o início do processo. No entanto, contrariando estes resultados experimentais, e as convicções da maioria dos investigadores, Fayette et al. [223], através de espectroscopia Auger, verificaram que o sinal de C nas amostras após pré-tratamento numa solução de pó de diamante, não era significativamente superior ao registado em amostras sem pré-tratamento, pelo que concluíram que os locais de nucleação favorecida não se deviam à presença de partículas de diamante deixadas durante a preparação.

Wolden et al. [6] utilizaram outra técnica de preparação das superfícies, com vista a melhorar a nucleação do diamante. Nesse trabalho, os substratos foram banhados com uma suspensão de acetona com partículas de diamante com menos de 1μm, sendo a acetona sujeita a uma posterior evaporação. A concentração de partículas de diamante na superfície

foi de tal forma intensa, que este processo resultou numa película de sementes muito pequenas, que quase cobriram totalmente a superfície. A deposição de soluções salinas tais como NaCl, NaF [224] ou a semeação de diferentes sais, tais como o ZnS, LiCl, NaCl, KCl, CsCl e NaF, mostraram incrementar a nucleação, sendo no entanto notada uma fraca adesão dos filmes formados aos substratos [225].

Nos substratos WC-Co, foi referida uma melhoria da adesão dos filmes aos substratos através do preenchimento das crateras deixadas pela remoção do Co com diamante [226], sendo a adesão tanto melhor, quanto maior fosse a proximidade da dimensão dos poros, relativamente ao tamanho dos cristais de diamante.

Após qualquer uma das preparações atrás indicadas, as amostras são normalmente limpas em metanol, tetracloreto de carbono e/ou acetona num banho de ultra-sons, durante um determinado período de tempo, sendo posteriormente secas e introduzidas na câmara de deposição, apoiadas num suporte adequado.

### 2.4.5.3 Influência do processo de síntese na nucleação e crescimento do diamante

A nucleação e crescimento de diamante foram já realizados com recurso a diversos processos de síntese. Tanto a densidade de nucleação, como a qualidade dos cristais de diamante, mostram evoluir de forma diferente, em função do processo e parâmetros utilizados na síntese [227-245]. Conforme foi já referido anteriormente, a activação dos gases necessários ao processo de síntese, pode ser realizada de diversas formas.

Nos métodos termicamente assistidos, tais como o HFCVD, plasmas térmicos e jactos de plasma de corrente contínua, a temperatura das espécies neutras e dos electrões é a mesma, sendo muito superior à temperatura dos substratos e conduzindo a taxas de deposição superiores [227-228]. Nos processos MPCVD e descarga incandescente de corrente contínua, a temperatura dos electrões é muito superior à das espécies neutras e dos substratos, sendo normalmente de 10000 a 20000K contra cerca de 1000K.

No processo MPCVD, é muito importante conseguir um óptimo compromisso entre a potência de microondas, a pressão da mistura gasosa e a temperatura dessa mesma mistura gasosa. Só um perfeito equilíbrio entre estes factores permite a obtenção de uma taxa de nucleação e crescimento aceitável, obtendo filmes de elevada pureza, cristalinidade e uniformidade [230]. Nessa mesma fonte, é referido por Bachmann que quanto maior for a densidade de potência do plasma, maior será a temperatura desenvolvida na fase gasosa, beneficiando assim a taxa de deposição. A densidade de plasma de microondas, é definida como a razão entre a potência de microondas de entrada relativamente ao volume do plasma, mantendo constante o volume de plasma esférico activo. Num trabalho realizado por F. Silva et al. [14], foram usadas três densidades de plasma diferentes, ou seja, 9, 12 e 15 $W \cdot cm^{-3}$, correspondendo a potências de entrada de microondas de 600, 800 e 1000W, as quais produziram temperaturas na superfície do substrato compreendidas entre os 700 e 950°C. Para uma dada concentração de metano e temperatura do substrato, o incremento da densidade do plasma conduziu a um incremento da taxa de crescimento do diamante e a uma melhoria da qualidade do diamante obtido. Bachmann [230] refere que a frequência de excitação do plasma não interfere no processo de deposição.

Os factores relacionados com a influência do processo de síntese na nucleação e crescimento dos filmes de diamante por HFCVD são referidos seguidamente, de uma forma sucinta:

- as taxas de crescimento máximas rondam normalmente os $10\mu m \cdot h^{-1}$ [229];
- apresenta custos cerca de 30% inferiores aos do processo MPCVD [229];
- o material do filamento influencia a nucleação [181]. A composição e reactividade da superfície do filamento varia com a temperatura e concentração de C nos gases de alimentação [231]. No período inicial de utilização de um novo filamento, parte do C é consumido na carbonização do mesmo, em detrimento da deposição na superfície do substrato [231-232];
- a utilização de polarização nos filamentos de W previamente carbonizado, favorece a emissão electrónica dos mesmos. O incremento do bombardeamento electrónico melhora a eficácia na remoção do H das ligações do diamante ou da interface, acelerando a adição de C na face do diamante [216, 233-235].

As características e factores de influência do processo MPCVD na deposição de filmes de diamante podem ser resumidas da seguinte forma:

- as taxas de crescimento máximas rondam normalmente os $15\mu m \cdot h^{-1}$ [229];
- os custos deste processo estão compreendidos entre os processos por chama e HFCVD [229];
- só um perfeito equilíbrio entre os parâmetros de deposição permite a obtenção de filmes de elevada pureza, cristalinidade e uniformidade [230]. A pureza do diamante obtido por este processo, em determinadas situações, pode ser comparável à das melhores pedras naturais;
- o incremento da densidade de plasma de microondas (definida como a razão entre a potência de microondas de entrada e o volume do plasma), para uma mesma concentração de metano e temperatura do substrato, conduz a um incremento da qualidade e taxa de crescimento do diamante;
- o controlo da distância da extremidade da bola de plasma à superfície do substrato condiciona a densidade de nucleação, qualidade e uniformidade dos filmes. Nas condições testadas por Borges et al. [32], a distância ideal situava-se nos 12mm. A colocação dos substratos numa posição remota, evita danos na deposição devidos ao bombardeamento electrónico e iónico das cristalites de diamante, limitando a incorporação de impurezas [23];
- a frequência de excitação do plasma (2.45GHz ou 915MHz) não interfere no processo de deposição [230]. Os sistemas com excitação a 915MHz permitiram a deposição em superfícies de maiores dimensões e de geometria mais complexa;
- a polarização negativa permitiu a obtenção de filmes texturados altamente orientados [234,236-237]. Segundo Banholzer et al. [238], grande parte da melhoria da nucleação com a polarização, deve-se ao aquecimento provocado na superfície do substrato pela emissão de electrões;
- descargas de plasma moduladas por impulsos resultam numa ligeira melhoria da taxa de deposição e incremento do tamanho do grão [239]. A melhoria na taxa de deposição, é explicada pela relação não-linear entre a taxa de deposição e a potência de microondas, para o plasma de descarga contínua.

Quanto ao processo por chama, jacto de plasma e plasma de arco de corrente contínua, há a referir o seguinte:

BIBLIOTECA F.E. PORTO

- as taxas de crescimento máximas rondam os $50\mu m \cdot h^{-1}$ [229] para o processo por chama e os $60\mu m \cdot h^{-1}$ [229] para os restantes;
- os custos do processo por chama são cerca do dobro dos gastos pelo HFCVD [229]. Nos restantes, os custos são moderados;
- estas técnicas induzem uma rápida e agressiva nucleação, mesmo em superfícies não preparadas [240]. Estes processos eliminam virtualmente o período de indução, verificando-se fortes nucleações em substratos de Si ao fim de 50s [241-242];
- no processo por chama, poderá verificar-se a co-deposição de DLC ricos em H e películas de C amorfo em determinados tipos de substratos [211], conduzindo à formação de defeitos na película depositada;
- no processo por chama, a própria posição da tocha oxiacetilénica pode influenciar a densidade de nucleação [243];
- foram atingidas elevadas densidades de nucleação em substratos de Si, Mo, Pt, SiC e $SiO_2$, mesmo sem preparação prévia [244]. No Si foram notadas densidades de nucleação mais elevadas, após preparação dos substratos por abrasão [245];
- a redução do período de indução com estas técnicas, resulta dos altos fluxos de C, aos quais corresponde uma rápida saturação em C do substrato, nas condições de elevada activação do plasma. Esta saturação em C dos substratos tende a gerar filmes de diamante com altas concentrações de defeitos, inclusões de grafite e C amorfo.

#### 2.4.5.4 Influência dos parâmetros de síntese no processo de nucleação e crescimento de diamante

É do conhecimento geral que a composição gasosa, temperatura e pré-tratamento da superfície dos substratos são as variáveis de maior influência na nucleação e crescimento do diamante, e que uma correcta combinação destes parâmetros, bem como a polarização dos substratos, favorecem a nucleação. A gama crítica de cada variável pode ser encontrada com recurso à consulta de relatos de experiências efectuadas, mas existe sempre a necessidade de analisar as condições de deposição mais adequadas a cada sistema MPCVD.

Neste capítulo, com o intuito de evitar a dispersão por métodos não utilizados, irá ser dado particular destaque aos parâmetros característicos do processo MPCVD, utilizado na parte experimental deste trabalho, sendo feitas, eventualmente, algumas referências comparativas aos outros processos de deposição.

##### 2.4.5.4.1 Influência da composição da mistura gasosa no processo de nucleação e crescimento de diamante pelo método MPCVD

A possibilidade de realização de filmes de diamante através de técnicas CVD, está directamente relacionada com a presença de átomos de H, os quais provêm do gás activado. É muito provável que estes átomos de H, assumam diversas funções vitais no processo CVD de síntese do diamante [103], tais como:

- sofrerem reacções de perda de H para moléculas de hidrocarbonetos estáveis, produzindo espécies altamente reactivas de radicais contendo C. Isto é

particularmente importante, pelo facto das moléculas de hidrocarbonetos estáveis não reagirem no sentido de auxiliarem o crescimento do diamante;

- permitirem completar as ligações livres do C na superfície de crescimento do diamante, e evitarem a sua interligação, a qual poderia originar uma reconstrução sob a forma de grafite;
- promoverem um ataque mais severo à grafite e mais moderado ao diamante, de forma a que, nas condições típicas de realização de deposições CVD, a grafite seja removida e o diamante seja atacado a uma taxa significativamente inferior à taxa de crescimento. É suposto que este facto esteja na base da deposição preferencial do diamante, em detrimento da grafite.

O efeito químico do H, bem como a energia dos seus iões é muito importante. A taxa de ataque químico do H a temperaturas compreendidas entre os 600 e os 800K é de $1.5x10^{-1}$ para o a-C:H, $1x10^{-1}$ para a grafite e $5x10^{-2}$ para o diamante. Estes dados indicam que a remoção preferencial dos componentes $sp^2$ é fortemente afectada pela energia dos iões de H, assim como pelo efeito do seu ataque químico [246-247].

Foi já referido que a incorporação de H assume particular importância no processo MPCVD. Foi notado por Ravi et al. [40, 215] que, aumentando a relação entre os hidrocarbonetos e o H na mistura gasosa de alimentação, se verifica uma modificação da microestrutura do diamante formado, com a evolução representada na figura 2.32.

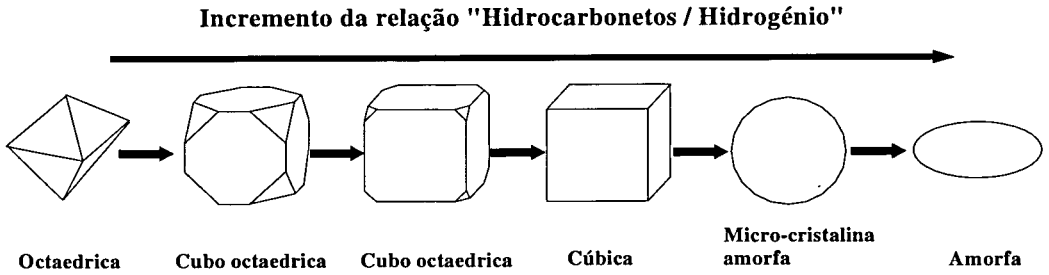



Figura 2.32 Evolução da microestrutura do diamante com o incremento da relação "Hidrocarbonetos / Hidrogénio" [228]

A concentração relativa de espécies de C monomérico tais como o CH, $CH_3$ e $CH_4$ correlacionam-se com o coeficiente de crescimento. A concentração relativa de espécies de C dimérico, tais como o $C_2$ e $C_2H_2$ está inversamente relacionada com o nível de qualidade do diamante obtido [248].

Através da análise de dados experimentais disponíveis na literatura, tendo por base sistemas MPCVD com uma frequência de excitação de 2.45GHz, Bachmann et al. [248-249] desenvolveu um diagrama ternário C-H-O, com vista à explicação da dependência da nucleação do diamante, em função da concentração de cada um dos gases utilizado na mistura gasosa de alimentação. Este diagrama, permitiu evidenciar as composições gasosas que efectivamente são mais favoráveis à nucleação e crescimento do diamante, e ainda, estimar a respectiva taxa de crescimento. Na primeira versão, apresentada na figura 2.33, o "domínio diamante" possuía uma forma triangular, com o vértice apoiado no domínio do H e a base junto à linha C-O. Em publicações posteriores [250], o "domínio diamante" foi corrigido, passando a ocupar uma área interior ao triângulo atrás referido, com a forma

aproximada de uma lente. Esta correcção tornou-se necessária face aos resultados experimentais obtidos e a cálculos termodinâmicos desenvolvidos [251-252].

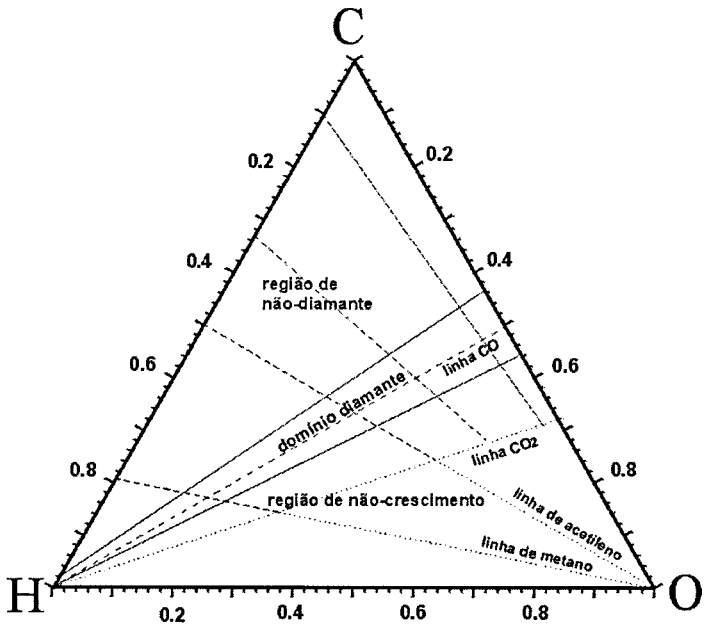



Figura 2.33 Diagrama ternário C-H-O inicialmente proposto por Bachmann et al. para as misturas gasosas utilizadas no processo MPCVD [248]

Foi ainda referido por Bachmann [230] que a taxa de deposição diminui, na direcção do bordo rico em C para o bordo rico em O, e que a pureza do filme aumenta na mesma direcção. Para aplicações em que é necessária uma alta pureza e grandes dimensões dos grãos de diamante, tais como dissipadores de calor, torna-se necessária uma composição gasosa próxima da linha rica em O, dentro do "domínio diamante". Para aplicações em que é exigido um grão fino e superfícies pouco rugosas, tais como aplicações mecânicas para diminuição do atrito e do desgaste, são conseguidas taxas de deposição mais elevadas com misturas gasosas situadas próximo do bordo rico em C. A adição de porções adequadas de $O_2$ à mistura gasosa no processo MPCVD, conduz a uma redução na temperatura do substrato de cerca de 100 a 150°C, mantendo a taxa de crescimento e a qualidade do diamante obtido. Estudos efectuados com misturas gasosas contendo $O_2$ em sistemas MPCVD, permitiram a obtenção de filmes de diamante com uma taxa de deposição mais elevada, a partir de uma maior concentração de metano, evitando uma morfologia tipo bola, enquanto as misturas isentas de $O_2$, para uma mesma concentração de metano em $H_2$, resultaram numa microestrutura tipo bola [23,253]. Um trabalho desenvolvido por Muranaka et al. [247] permitiu concluir que adições de $O_2$ à mistura gasosa $CO+H_2$ foram eficazes no crescimento a baixa temperatura de filmes de diamante de alta qualidade, dado que asseguram: (a) uma elevada concentração de H atómico na fase gasosa, (b) uma baixa concentração de acetileno na fase gasosa e (c) um eficiente ataque químico do C hidrogenado amorfo. A adição de concentrações na ordem dos 2.2% de $O_2$ permite a deposição de filmes de diamante em sistemas MPCVD a temperaturas na ordem dos 400°C, embora com taxas de crescimento muito reduzidas, mas apresentando uma óptima qualidade.

Fazendo aumentar a concentração de metano na mistura gasosa de alimentação, verificou-se que o tamanho do grão aumentou até a concentração de metano em $H_2$ atingir 2%, invertendo a tendência para concentrações superiores, o que promove uma subida da área de contacto, conduzindo assim a uma melhoria da adesão do filme [32, 254]. Conforme foi observado por estes autores, um incremento na concentração de metano conduz a uma subida da densidade de nucleação, com prejuízo da qualidade do diamante obtido. Uma subida da concentração de metano na mistura gasosa de alimentação conduz geralmente ao incremento da quantidade de fases não-diamante no filme, situação que foi confirmada por vários investigadores [39, 255] através de espectroscopia Raman. Por sua vez, uma grande concentração de fases não-diamante no filme, diminui fortemente a adesão do mesmo, que fica dependente de algumas ligações frágeis, pelo que se torna necessário estabelecer um ponto de equilíbrio na concentração de metano utilizada. Foi ainda constatado [255] que o incremento no C não-diamante gerado nos filmes pelo aumento da concentração de metano, conduziu a um decréscimo do nível total de tensões residuais e das tensões intrínsecas.

Schafer et al. [256] referiram que filmes produzidos com $CO_2$ apresentam baixas densidades de nucleação, verificando que não há formação de diamante sem a adição de metano. Em contraste com o $CO_2$, a adição de metano não é necessária para desenvolver diamante a partir de $CO+H_2$, mas a adição de pequenas quantidades de metano resulta em taxas de crescimento bastante superiores. Foi também referido o uso de misturas gasosas do tipo $CH_4+CO_2$ nos mesmos sistemas MPCVD, em substratos de Si [257]. Para a obtenção de diamante de alta qualidade, foram usados rácios de $[CH_4]$ /$[CO_2]$ em volume de 60.1 e 57.3%, os quais conduziram a temperaturas na superfície do substrato de 340 e 220°C, com taxas de crescimento de 0.31 e 0.18$\mu m \cdot h^{-1}$,respectivamente. Outros autores indicaram como aconselhável a redução do rácio $[CH_4]$ /$[CO_2]$ e da pressão de deposição, para a obtenção de filmes de diamante de boa qualidade com baixas temperaturas do substrato [253].

A adição de O, F, Cl ou outros gases reactivos pode, em determinados casos, favorecer o processo de nucleação, mas cria normalmente dificuldades acrescidas no controlo do processo [230]. Trabalhos efectuados a partir de 1991 [258-261] têm relatado taxas de crescimento superiores a $1\mu m \cdot h^{-1}$ a temperaturas inferiores a 300°C, obtidas com recurso a misturas gasosas de C-H-Halogéneos. Bachmann et al. [250,258] fez também experiências com misturas C-H-Cl e C-H-F em sistemas MPCVD. O uso de pequenas concentrações de F não constituiu problema para os sistemas MPCVD. No entanto, o uso de compostos que contenham Cl, resulta na formação de radicais que rapidamente corroem a câmara de aço inoxidável do reactor MPCVD. Este autor não encontrou vantagens significativas no uso destas misturas, relativamente ao incremento das taxas de deposição, diminuição da temperatura do substrato ou pureza do diamante formado.

#### 2.4.5.4.2 Influência da pressão dentro do reactor na nucleação e crescimento do diamante

A influência da pressão como parâmetro isolado é complexa [32]. Apesar de ser consensual que a temperatura do electrão – ou energia média do electrão – decresce com a pressão, a quantificação da concentração das várias espécies no plasma não é directa. Mesmo assim, confiando neste decréscimo da temperatura do electrão com a pressão, seria de esperar que a dissociação electrónica produzida pelas moléculas da mistura gasosa de alimentação, assim como a taxa de ionização, decrescessem com a pressão. Por outro lado, e simultaneamente, as moléculas de $H_2$ e $CH_4$ disponíveis para o impacto electrónico aumentam.

Adicionalmente, a dissociação térmica, oposta à dissociação por impacto electrónico, aumenta com a pressão, devido a uma crescente temperatura da mistura gasosa. Considerando então todos estes mecanismos, poder-se-á concluir que subsiste a possibilidade de existir uma pressão óptima, para a qual a concentração de átomos, radicais e iões necessários à deposição de diamante, produza uma taxa de nucleação e crescimento máxima. Um outro problema que advém do facto de estudar a influência da pressão como um parâmetro isolado, está no decréscimo do volume do plasma com a pressão: o raio do hemisfério de plasma decresce, e a sua extremidade retrai-se relativamente ao suporte de substratos, à medida que a pressão sobe.

Atendendo a que a pressão é um parâmetro que se encontra inter-relacionado com os outros parâmetros de regulação do processo, é quase consensual que o aumento da pressão no reactor, mantendo inalterados todos os outros parâmetros de regulação dos sistemas MPCVD, provoca uma subida da temperatura do plasma, influenciando assim a temperatura do substrato [262]. A subida da temperatura na superfície dos substratos, conduz a um incremento na nucleação e taxa de crescimento do diamante, a qual passa de $0.3\mu m \cdot h^{-1}$ a 27.5Torr para cerca de $3\mu m \cdot h^{-1}$ a 250Torr [262]. No entanto, surgem relatos contraditórios [263] que referem uma diminuição da nucleação com o aumento da pressão no reactor, justificada pelo facto de um incremento na pressão no interior do reactor conduzir a uma diminuição na quantidade de espécies excitadas no plasma, o que, por sua vez, se traduziria numa diminuição de núcleos de diamante formados na superfície do substrato. Estes autores referiram ainda, que a passagem de um fluxo gasoso de 200 para 350sccm, e da temperatura de 780 para 885°C, tiveram uma influência muito reduzida na melhoria da nucleação do diamante.

Com base em experiências realizadas com sistemas MPCVD sobre substratos de Si [40], foi constatado que, à medida que a pressão dentro do reactor era incrementada de 10 até 30Torr, a velocidade de crescimento do filme de diamante aumentava, mantendo uma textura (100) dentro desses valores de pressão. Acima dos 45Torr, verificou-se que a textura passou a ser do tipo (111). Estes autores verificaram que a velocidade de crescimento dos filmes texturados (100) é mais sensível aos parâmetros de temperatura do substrato, pressão no reactor e concentração de metano, do que à potência de microondas, e que essa mesma velocidade de crescimento é melhorada com a subida da temperatura do substrato, pressão e concentração de metano, verificando-se uma perda de qualidade nos filmes com o incremento da velocidade de crescimento.

A variação de pressão conjugada com a polarização dos substratos pode também dar origem a variações na taxa de nucleação do diamante. Foi referido num trabalho efectuado por Beckmann et al. [264], uma variação significativa da quantidade de H atómico gerado no reactor em função da pressão imposta. Assim, uma subida de pressão de 26 para 38Torr conduziu a um incremento de 25% no H atómico produzido no interior do reactor. Estas medições, efectuadas a partir dos 20Torr, demonstraram uma certa dependência do H atómico relativamente à pressão, principalmente quando os substratos são sujeitos a polarização. Conforme foi referido anteriormente, a nucleação e crescimento do diamante dependem fortemente do H atómico gerado durante o processo.

Nos sistemas MPCVD, a pressão base é normalmente atingida com o auxílio de uma bomba de difusão hidráulica para a câmara principal e uma bomba turbo-molecular para a carga de fecho. Durante a deposição, a câmara principal é evacuada através de uma bomba mecânica do tipo *Roots*, em conjunto com uma válvula controladora, que permite o controlo

independente dos fluxos de gases de alimentação, e assegura a pressão do conjunto no interior da câmara. A pressão é normalmente medida por transdutores capacitivos [265].

2.4.5.4.3 Influência da potência de microondas na nucleação e crescimento do diamante

A potência de microondas é outro dos parâmetros reguláveis num processo de síntese de diamante por MPCVD. Vários estudos, centrados na importância dos diversos parâmetros de regulação nos sistemas de síntese de diamante, têm verificado que, além da composição da mistura gasosa de alimentação, e da pressão no interior do reactor, a potência de microondas utilizada influi de diversas formas no processo de nucleação e crescimento do diamante.

Yuefei Ma et al. [266] referiram que a densidade de nucleação do diamante aumentou com a potência de microondas, tendo sido necessária uma potência relativamente alta para obter uma densidade de nucleação elevada. A decomposição do metano foi melhorada à medida que a potência de microondas foi incrementada, o que provocou um acréscimo no número de iões positivos acelerados na direcção do substrato, provocado pela diferença de potencial negativa devida à polarização, resultando num aumento da densidade de nucleação.

Relativamente às taxas de crescimento, um estudo efectuado por Y. – K. Kim et al. [40] realizado a uma temperatura constante e com uma concentração de metano de 2% em $H_2$, permitiu concluir que à medida que a potência de microondas é reduzida de 1300W para 900W, a velocidade de crescimento é aumentada. Porém, o mesmo estudo efectuado com os mesmos parâmetros e com uma concentração de metano de apenas 1% em $H_2$, permitiu verificar que a velocidade de crescimento não é melhorada com a diminuição da potência de microondas, mostrando alguma insensibilidade à variação da potência como parâmetro isolado do processo MPCVD.

2.4.5.4.4 Influência da temperatura do substrato na nucleação e crescimento do diamante

A utilização de um suporte de substratos adequado, um sistema de refrigeração eficaz aplicado ao sistema de elevação do suporte de substratos, e um medidor eficaz da temperatura na superfície do substrato através de um pirómetro, poderão permitir a regulação da temperatura como um parâmetro isolado. Porém, nem todos os sistemas MPCVD possuem os acessórios atrás referidos, o que inviabiliza a regulação da temperatura de uma forma directa.

Ao longo dos últimos anos, vários investigadores têm procurado estudar a influência da temperatura na densidade de nucleação, e na orientação e taxa de crescimento do diamante. Para tal, a composição gasosa permanece inalterável, sendo ajustados os restantes parâmetros, de forma a que se realizem várias deposições a temperaturas diferentes, analisando posteriormente a densidade de nucleação na fase inicial do processo, e a forma como o crescimento se efectuou. No entanto, não existe um consenso absoluto na indicação de um intervalo de temperaturas de substrato, ao qual correspondam as melhores taxas de nucleação e/ou crescimento de diamante.

Fayette et al. [223] estudaram a variação observada na densidade de nucleação de diamante, num intervalo de temperaturas do substrato compreendido entre os 500 e os 1000°C, mantendo constante a concentração de metano em 1%. Foram também mantidos constantes o fluxo gasoso total, pressão e potência, assegurando desta forma que o processo químico e a diferença de concentração de radicais na fase gasosa é assumida como constante, independentemente da temperatura do substrato. Pela análise da figura 2.34 (a), retirada desse trabalho, poderá observar-se que a densidade de nucleação é incrementada com a subida da temperatura do substrato, notando-se ainda que a nucleação é fraca entre os 600 e 700°C, e que cresce abruptamente entre os 700 e os 750°C, antes de se aproximar da saturação, a qual ocorre com uma densidade de nucleação de $8x10^8$ partículas·cm$^{-2}$. Para temperaturas do substrato inferiores a 600°C, a densidade de nucleação é muito fraca, retardando a formação de filmes densos. Para analisar o crescimento, a temperatura foi mantida constante aos 750°C durante 30 minutos, sendo posteriormente reduzida para 550°C, com vista a favorecer a formação de um largo número de núcleos na primeira fase. O filme assim obtido possuía uma óptima qualidade, conforme foi observado pelos autores, através de análises SEM e Raman. Na figura 2.34 (b), retirada do mesmo trabalho, é apresentada a evolução da taxa de crescimento com a subida da temperatura do substrato. Foi ainda observado pelos autores, que a dispersão no tamanho das partículas de diamante diminuiu quando a temperatura no substrato foi incrementada. Esta dispersão de tamanhos é muito importante para temperaturas abaixo dos 750°C, já que a temperaturas acima dos 900°C, o tamanho das partículas parece ser muito mais homogéneo. Os autores notaram também que a taxa de crescimento subiu linearmente com a subida da temperatura do substrato. Este resultado está de acordo com a evolução da taxa de crescimento medida em filmes finos sintetizados sob as mesmas condições de deposição, para tempos de deposição superiores a 10 horas.

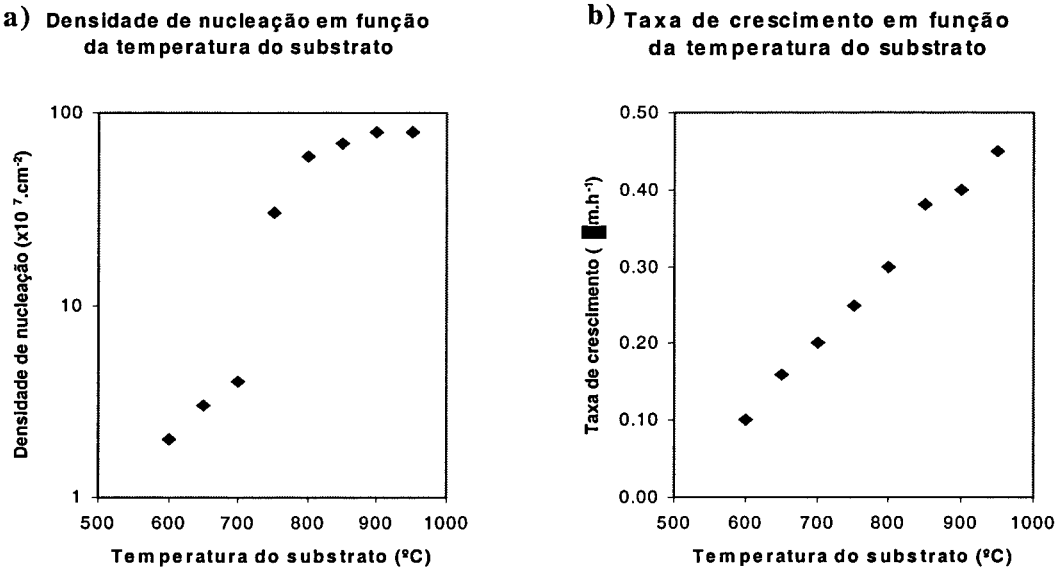



Figura 2.34 Variação da (a) densidade de nucleação e da (b) taxa de crescimento dos filmes de diamante em sistemas MPCVD, em função da temperatura do substrato [223]

Hayashi et al. [267], confirmaram a dependência da densidade de nucleação em relação à temperatura do substrato, no intervalo compreendido entre os 750 e os 950°C, com um

súbito crescimento por volta dos 860ºC, atribuindo a variação observada a uma mudança no estado de adsorção física do precursor químico. Esta mudança, foi atribuída à remoção do H da superfície a estas temperaturas, resultando numa alteração da área de captação do precursor de núcleos de diamante. Todavia, também foi demonstrado que o crescimento de diamante, necessita de um período de indução antes de se iniciar, e foi mostrado através de estudos SEM que a quantidade de C presente inicialmente na superfície, diminui no início da formação do filme.

Borges et al. [32], estudaram também a densidade de nucleação e taxa de crescimento num intervalo de temperaturas semelhante ao anterior, verificando que, para concentrações de metano compreendidas entre 0.5 e 1.5%, a taxa de nucleação atinge o seu máximo para temperaturas próximas dos 900ºC. A existência deste máximo, poderá resultar de um compromisso entre a nucleação termodinamicamente favorecida de cristais a temperaturas superiores aos 900ºC, e a melhoria da adsorção de precursores de diamante, à medida que a temperatura do substrato é incrementada. A análise Raman dos filmes assim sintetizados, permitiu constatar que a qualidade dos filmes aumenta com o incremento da temperatura, diminuindo a presença de fases de C não-diamante.

Apesar das vantagens anteriormente apresentadas pela utilização de temperaturas do substrato mais elevadas, existem normalmente limitações impostas pelo material do substrato, o qual pode ser susceptível a transformações significativas, à temperatura utilizada no processo. Assim, têm sido efectuados inúmeros esforços no sentido de conseguir uma óptima nucleação e qualidade de diamante com temperaturas no substrato relativamente baixas. Apesar de alguns relatos que referem algum êxito neste campo, Muranaka et al. [268] sumariou as observações realizadas sobre filmes de diamante realizados a baixas temperaturas da seguinte forma: a presença de fases não-diamante nos filmes aumenta consideravelmente, a qualidade cristalográfica deteriora-se, e a taxa de crescimento decresce. A formação de fases não-diamante, provém da facilidade com que o átomo de C forma diferentes coordenações, ligando-se localmente segundo ângulos e comprimentos diferentes. Isto possibilita a mudança de estruturas cristalinas para amorfas. Além disso, a presença de impurezas tem implicações importantes na configuração local das ligações. Investigações que visavam o estudo da formação de defeitos estruturais, e a incorporação de impurezas durante o crescimento de filmes de diamante a baixas temperaturas, mostraram que se forma um número crescente de defeitos estruturais, com a diminuição da temperatura utilizada no processo de síntese.

Também já foi estudada a influência da temperatura na nucleação sobre filmes intermédios à base de nitretos. Endler et al. [269] verificaram que abaixo dos 1000K, o tamanho do grão de diamante não excedeu os 1.5μm para qualquer um dos filmes intermédios do tipo $SiTi_xN_y$ estudados nesse trabalho. Temperaturas de substrato superiores a 1080K resultaram em tamanhos de grão do diamante compreendidos entre 4 e 7μm, quando sintetizados sobre os mesmos filmes intermédios. Os filmes de diamante realizados sobre películas intermédias de TiN, apresentavam bastantes maclas. Sobre estes mesmos filmes intermédios, a 1140K, foi observada a formação de um filme de diamante com grão grosseiro.

Também Kim et al. [40] elaboraram um trabalho de comparação de taxas de crescimento do diamante, em função da potência de microondas, concentração de metano na mistura gasosa de alimentação, pressão no interior do reactor e temperatura do substrato, concluindo que a taxa de crescimento sobe até cerca de 800-850ºC, decrescendo depois dessa gama de temperaturas. Este estudo foi elaborado com base em duas concentrações de metano em $H_2$

distintas: 1 e 2%. Os resultados foram idênticos em ambos os casos. Paralelamente à inversão na tendência de subida da taxa de crescimento entre os 800 e 850ºC, foi também observada uma transição nos hábitos de crescimento, de uma estrutura do tipo (100), para uma estrutura do tipo (111).

## 2.5 Propriedades dos filmes de diamante

As propriedades apresentadas no capítulo 2.4.2. para o diamante, contêm já informação respeitante ao diamante natural e ao diamante sintético realizado por CVD. Neste capítulo, pretende fazer-se uma análise mais detalhada das propriedades mais relevantes dos filmes de diamante obtidos por CVD, motivo pelo qual é apresentada a tabela 2.2, na qual é feita a comparação entre as propriedades inerentes aos filmes de diamante realizados por CVD e o diamante de cristal único. Como já foi referido anteriormente, o processo e a regulação dos parâmetros de deposição são factores que têm uma importância vital na nucleação e crescimento dos filmes, bem como nas suas propriedades.

A optimização das propriedades dos filmes CVD com vista a determinadas aplicações, deve ser realizada em três níveis distintos. Numa primeira fase, deve ser testada a apetência do processo para sintetizar o C segundo a forma de diamante e não segundo outras formas já anteriormente referidas. Numa segunda fase, torna-se necessário explorar o processo de deposição e a conjugação dos respectivos parâmetros, de forma a garantir que o sistema permita sintetizar diamante com as propriedades adequadas à aplicação em vista. Por último, torna-se necessário um esforço conjunto da ciência e engenharia no sentido de tornar o processo não só exequível, mas também rentável.

Nas últimas duas décadas, foram desenvolvidos vários processos de deposição e, dentro destes, foram apresentadas diversas variantes, as quais permitiram melhorar as taxas de deposição e contornar os obstáculos que se colocavam à síntese de diamante em superfícies de geometria complexa ou com maiores dimensões. Assim, poderemos considerar que a primeira fase se encontra num estado de desenvolvimento que permite concentrar atenções nas fases restantes. Para a optimização das fases seguintes, torna-se necessário, na maior parte dos casos, recorrer a um processo interactivo de procura das melhores soluções, tendo em vista uma aplicação concreta. A especificidade do conjunto de propriedades que cada tipo de aplicação requer, e a necessidade de realização de amostras para ensaio, obriga a um processo experimental de procura do melhor conjunto de parâmetros, o qual é normalmente muito trabalhoso, e implica um trabalho de pesquisa bibliográfica das melhores condições já encontradas e relatadas, para aplicações que exijam um conjunto de propriedades semelhante.

Muitas aplicações requerem espessuras de filmes superiores a 50μm. Estes filmes exibem muitas vezes heterogeneidades química e estrutural significativas, devido à transição para uma estrutura colunar. Assim, será de esperar alguma anisotropia em determinadas propriedades [93].

Tabela 2.2 Propriedades do diamante CVD e de cristal único [42]

| Propriedades | Diamante CVD | Diamante de cristal único |
|---|---|---|
| Densidade ($g \cdot cm^{-3}$) | 2.8 – 3.51 | 3.515 |
| Capacidade térmica a 27°C ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) | 6.12 | 6.195 |
| Entropia a 27°C ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) | | 2.428 |
| Entalpia de formação a 27°C ($J \cdot mol^{-1}$) | | 1.884 |
| Temperatura *Debye* efectiva entre 0-827°C (K) | | 1860 ± 10 |
| Condutividade térmica a 25°C ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) | 2100 | 2200 |
| Coef. de expansão térmica entre 25-200°C ($x10^{-6} \cdot °C^{-1}$) | ~ 2.0 | 0.8 – 1.2 |
| Intervalo de banda (*Band gap*) (eV) | 5.45 | 5.45 |
| Resistividade eléctrica ($\Omega \cdot cm$) | $10^{12}$ - $10^{16}$ | $10^{16}$ |
| Constante dieléctrica de 45 MHz até 20 GHz | 5.6 | 5.7 |
| Resistência dieléctrica ($V \cdot cm^{-1}$) | $10^6$ | $10^6$ |
| Tangente perdida entre 45 MHz e 20 GHz | < 0.0001 | |
| Mobilidade de condução ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)<br>• electrão (n)<br>• lacuna (p) | <br>1350 – 1500<br>480 | <br>2200<br>1600 |
| Velocidade de saturação electrónica ($x10^7 \cdot cm \cdot s^{-1}$) | 2.7 | 2.7 |
| Módulo de Young (GPa) | 820 – 900<br>entre 0 – 800°C | 910 – 1250 |
| Resistência à compressão (GPa) | | 8.68 – 16.53 |
| Coeficiente de Poisson | | 0.10 – 0.16 |
| Coeficiente de atrito no ar | 0.035 – 0.3 | 0.05 – 0.15 |
| Dureza Vickers (GPa) [varia com a orientação cristalina] | 50 - 100 | 57 – 104 |
| Índice de refracção a 10μm | 2.34 – 2.42 | 2.40 |

Tendo em linha de conta os três campos de aplicação mais relevantes para os filmes de diamante obtidos por CVD, isto é, a óptica, a electrónica e a mecânica, poderemos desde logo perceber que as propriedades que cada um destes campos de aplicação requer dos filmes de diamante será concerteza diferente. Tendo em atenção que os objectivos deste trabalho visam essencialmente as aplicações ligadas à mecânica, o texto que se segue irá ser orientado nesse sentido, não deixando no entanto de fazer uma breve referência às propriedades requeridas pelas aplicações consideradas secundárias para este trabalho.

### 2.5.1 Morfologia e microestrutura dos filmes de diamante

A morfologia dos filmes e a orientação do grão assumem particular importância para aplicações ópticas e mecânicas. Os revestimentos de diamante, normalmente caracterizados por uma rugosidade relativamente elevada, constituem um sério obstáculo à sua utilização em aplicações ópticas e tribológicas. Filmes com um grão menor, devido essencialmente a uma densidade de nucleação mais elevada, e menos facetados, poderão constituir uma

solução para aplicações ópticas e mecânicas. Em deposições mais longas, podem ser desenvolvidas técnicas que promovam a formação de superfícies do revestimento mais lisas. Investigações preliminares efectuadas "*in situ*" [270] permitiram constatar que o ataque pelo plasma de H dos filmes de diamante, seguido da renucleação e crescimento, tem um ligeiro efeito na melhoria da rugosidade superficial.

Outras propriedades dos filmes, tais como a condutividade térmica, podem eventualmente manifestar-se de uma forma anisotrópica, ou altamente dependente da perfeição cristalográfica. Nestes casos, a orientação preferencial dos cristais, combinada com um adequado desenvolvimento tecnológico da engenharia de projecto e produção, podem maximizar a eficiência do material para as características requeridas pela aplicação em vista.

Para que a qualidade dos filmes de diamante seja a mais adequada, é desejável que haja uniformidade na sua morfologia, tamanho dos cristais, grande densidade e uniformidade de nucleação e uniformidade na espessura. Uma morfologia constituída essencialmente por cristais cúbicos, é desejável em aplicações tribológicas, desde que esse filme apresente uma superfície relativamente lisa [7].

Os filmes são normalmente compostos por estruturas colunares, com uma alta concentração de defeitos, tais como deslocações em espiral e falhas de empilhamento, o que pode comprometer as suas propriedades mecânicas. A sua superfície é, na maioria dos casos, extremamente facetada. A rugosidade associada ao facetamento da superfície, acaba por afectar fortemente o comportamento tribológico do revestimento. A rugosidade superficial dos filmes aumenta normalmente com a espessura [271].

Em filmes orientados do tipo (100), em que o parâmetro de crescimento $\alpha$ assume valores na ordem dos 2.5, verifica-se a supressão da formação de maclas, enquanto para valores de $\alpha$ próximos de 1.5, se regista uma tendência para a sua formação [169], o que afecta severamente a microestrutura e morfologia dos filmes.

Em deposições por MPCVD com concentrações de metano na ordem dos 3%, a morfologia dos filmes mostra cristais com faces (111) bem definidas, os quais podem ser observados sob a forma de placas triangulares. Quando as concentrações de metano são mais elevadas, os cristais na superfície dos filmes mostram faces (100) bem definidas, as quais apresentam uma face visível com formato quadrado. Elevando ainda mais a concentração de metano, os filmes deixam de apresentar faces cristalográficas perfeitamente definidas e passam a conter partículas coaguladas extremamente finas, levando assim a que as superfícies dos filmes apresentem uma textura muito mais plana [169]. Esta dualidade de estruturas já tinha sido observada por Wild et al. [170] mas, no seu trabalho, a textura <110> desapareceu para uma concentração de metano de cerca de 0.6%. Outros autores referiram que, à medida que a concentração de metano é incrementada, a morfologia da superfície dos filmes se altera de facetas {100}, para agregados monocristalinos do tipo "couve-flor", alteração esta que é acompanhada de um aumento da quantidade dos componentes não-diamante, e dos defeitos presentes nos filmes. Foi sugerido que a qualidade do filme texturado <100> é melhor do que a dos filmes texturados <110> ou <111> [40]. Foi também referido [272] que a adição de baixas concentrações de N na mistura gasosa de alimentação, altera a morfologia do filme para facetas {100}, resultando numa qualidade melhorada dos filmes assim obtidos.

A morfologia dos filmes desenvolvidos por MPCVD é drasticamente influenciada pela adição de $O_2$ à mistura gasosa de alimentação. Sem $O_2$, as partículas de diamante exibem faces arredondadas, verificando-se que uma pequena adição de $O_2$, compreendida entre os 0.25 e os 0.7%, torna as partículas de diamante claramente facetadas [32].

A potência de microondas, nos processos MPCVD, também pode ser determinante para a morfologia dos filmes. A utilização de potências de microondas relativamente baixas poderá conduzir à decomposição incompleta do metano e do H atómico introduzidos no reactor, havendo assim bastantes espécies de C a formar componentes não-diamante, devido à insuficiente presença de H atómico [40], verificando-se uma degradação do FWHM e da relação $I_G/I_D$ (intensidade do pico da grafite sobre a intensidade do pico de diamante) à medida que a potência de microondas era reduzida.

Alguns investigadores [23,40] estudaram a influência da temperatura na morfologia dos filmes. Um incremento na temperatura do substrato de 820 para 920°C, provocou uma mudança na superfície dos filmes de facetas {100} para facetas {111}[40]. Também a subida de 675 para 880°C, com as amostras imersas no plasma, provocou um incremento no diâmetro médio das cristalites de diamante de 1.5 para 6.5μm [23]. Nas mesmas condições, e com as amostras colocadas fora do alcance do plasma, os mesmos autores verificaram que entre os 825 e os 875°C se formaram alguns cristalites secundários, os quais não se tinham formado a temperaturas mais baixas. Todos os filmes formados com as amostras fora do alcance do plasma eram descontínuos, tendo a maior parte dos cristalites um formato cubo-octaédrico. O diâmetro dos cristalites mantém-se a cerca de 1.5μm até aos 725°C, aumentando então lentamente até 3μm quando atinge os 880°C. Conforme Bachmann et al. [245] sublinhou, não é suficiente uma correcta composição da mistura gasosa de alimentação para a deposição de diamante de elevada pureza, sendo necessário também o ajuste adequado da temperatura do substrato. Quando o equilíbrio entre estes parâmetros é conseguido, para temperaturas semelhantes, os cristalites possuem uma melhor qualidade, utilizando uma maior concentração de metano em $H_2$ com a adição de $O_2$, do que com a mistura contendo apenas uma pequena concentração de metano em $H_2$ [23].

Também a pressão influencia a morfologia dos filmes de diamante obtidos por MPCVD. A pressões mais baixas, são predominantes na superfície dos filmes as faces triangulares, correspondentes aos planos {111}. Com o aumento da pressão até 200Torr, pôde ser observado o desenvolvimento de faces quadradas, correspondentes a planos {100}. À medida que a pressão é incrementada acima dos 200Torr, pode ainda ser observada uma combinação de planos {111} e {100} na superfície dos filmes. Aos 250Torr, o filme é essencialmente constituído por planos {100} bem desenvolvidos. Poderemos então concluir que as pressões mais baixas são favoráveis à formação de cristais com facetas (111), enquanto as pressões mais altas favorecem a formação de cristais com facetas (100) [262].

A variação do fluxo de alimentação da mistura gasosa, também influencia a morfologia dos filmes. Amostras produzidas com fluxos compreendidos entre 100 e 1000sccm, e com uma concentração de metano de 2.5% em $H_2$, mostraram que a orientação dominante do grão para o fluxo de 1000sccm é (110) misturada com (111), mudando para facetas quadradas (100) com um fluxo de 100sccm, enquanto para fluxos intermédios eram visíveis vários tipos de facetas, com predominância para a orientação (110) [273].

### 2.5.2 O atrito e o desgaste nos filmes de diamante

Nos revestimentos de diamante efectuados por CVD, o coeficiente de atrito e o desgaste são influenciados pela orientação cristalina, espessura do revestimento e qualidade do diamante [170]. Em condições de deslizamento grosseiro, o coeficiente de atrito depende também das partículas de desgaste, e da interacção entre as superfícies em contacto, enquanto a morfologia e rugosidade da superfície têm uma menor influência em condições de ensaio estáveis. Todavia, a rugosidade e orientação cristalográfica da superfície mostram possuir uma influência mais marcante no início dos ensaios.

As propriedades de atrito do diamante CVD não são tão anisotrópicas como as do diamante natural, o que é uma vantagem [274]. Se os filmes possuírem superfícies rugosas, os valores de atrito e desgaste podem ser elevados. Porém, o deslizamento repetido sobre uma mesma pista igualmente dura, que conduz ao seu polimento, permite obter superfícies com um melhor perfil, podendo assim competir com os baixos coeficientes de atrito apresentados pelo diamante natural, os quais também dependem da face do cristal considerada, da direcção de deslizamento, e do número de passagens efectuado. Ensaios levados a efeito por Casey et al. [275] provaram que, fazendo variar a direcção de deslizamento ao longo de uma rotação completa de 360°, se verificaram variações no coeficiente de atrito compreendidas entre 0.05 e 0.10, para o deslizamento de diamante sobre diamante. Um filme de diamante nanocristalino, sujeito a um contacto de deslizamento uniforme com outro corpo, exibe um coeficiente de atrito menor do que um filme altamente facetado. Todavia, após polimento das superfícies facetadas, estes filmes apresentam um menor coeficiente de atrito porque contêm uma menor proporção de fases não-diamante [106].

Para indentadores deslizantes não-diamante, o atrito depende da formação de uma película na interface durante as primeiras passagens. No trabalho desenvolvido por S. J. Bull [106], foi constatado que o coeficiente de atrito inicial entre um filme de diamante e um indentador deslizante de safira, apresenta um valor de 0.2, o qual cresce rapidamente para 0.6 quando se forma uma película espessa na interface. O atrito é dominado pela película de safira, que se transfere para a interface. Quando a rugosidade dos filmes aumenta, a taxa de formação da película também aumenta. É por esta razão que o atrito dos filmes de diamante, quando deslizam contra diversos materiais é grande, enquanto os filmes DLC (*Diamond-Like Carbon*) exibem baixos coeficientes de atrito no deslizamento contra esses mesmos materiais. Na ausência do efeito da rugosidade, é o fim das ligações terminadas com H que conduzem a um baixo atrito, de forma idêntica ao que acontece com os filmes DLC em contacto seco.

É previsível que superfícies de diamante rugosas, com topografias piramidais, originem um elevado atrito e desgaste, devido ao efeito da abrasão e consequente abertura de sulcos. Nas superfícies microcristalinas lisas, pelo contrário, são mais pronunciados os efeitos de libertação de partículas de desgaste e transferências de material. As superfícies de diamante mais planas são tribológicamente mais favoráveis, pois os efeitos da abrasão são muito menores.

Na maior parte dos casos, os filmes de diamante apresentam um coeficiente de atrito inicial mais elevado (entre 0.4 e 0.8), o qual vai decrescendo à medida que o deslizamento decorre, vindo a estabilizar em valores bastante inferiores (entre 0.15 e 0.27 para filmes comuns e 0.04 a 0.08 para filmes muito lisos) [21-22,276-278]. Verifica-se também que o

comportamento ao atrito dos filmes de diamante, quando em contacto com uma variada gama de contrafaces, é dominado essencialmente pela rugosidade. Zuiker et al. [22] acreditam que as grandes flutuações no coeficiente de atrito ocorridas durante os ensaios, bem como os elevados valores registados no início dos mesmos, são devidos em grande parte à abertura de sulcos na superfície mais macia, e ao contacto das asperezas ao longo da superfície de deslizamento. As extremidades aguçadas das asperezas dos cristais de diamante, podem furar e cortar a superfície do material da contraface, normalmente mais macio, causando assim uma forte abrasão e abertura de sulcos [278]. Durante sucessivas passagens de deslizamento, as extremidades aguçadas das asperezas são progressivamente arredondadas, e os vales situados entre as asperezas preenchidos com um manto de partículas de desgaste. A combinação destes dois fenómenos físicos, produz uma modificação do estado de rugosidade da superfície, tornando-a mais lisa, o que resulta numa diminuição do coeficiente de atrito. Foi também sugerido que as minúsculas partículas de diamante que se soltam da superfície devido a micro-fracturas das asperezas, possuem uma alta energia, que pode provocar uma transformação do diamante numa fase grafítica, a qual pode então constituir uma fonte de lubrificação sólida para o sistema [21]. Para os filmes de diamante nanocristalinos, com $R_a \approx 7nm$, foi notado que durante um longo período inicial, o coeficiente de atrito se manteve em valores elevados, descendo posteriormente para valores na ordem dos 0.1. Segundo os autores [270], a transferência de material resultante do desgaste por abrasão da esfera de rubi para o filme, produziu uma película de detritos na interface, a qual reduziu o coeficiente de atrito.

Na perspectiva clássica do atrito [279], a perda de energia fica a dever-se à adesão, a qual é provocada pela junção de asperezas e pela abertura de sulcos, a qual só é significativa se uma das superfícies em contacto for mais lisa do que a outra. Existem no entanto dois problemas na aplicação de um modelo simples de adesão aos filmes de diamante: (i) a dificuldade em explicar a anisotropia sentida em repetidas passagens sobre o mesmo percurso com a mesma carga, e (ii) o facto dos lubrificantes típicos terem um efeito muito reduzido no comportamento das superfícies em contacto. Isto levou a que Wilks et al. [280] enfatizassem as ideias de Tolkowsky [281], o qual explicou com sucesso os efeitos anisotrópicos no desgaste e polimento do diamante, invocando um processo de microclivagem dominado pelos planos {111} de fácil clivagem e a sua orientação para a direcção de deslizamento. No entanto, o processo de microclivagem por si só não é capaz de explicar (i) a razão das superfícies de desgaste não terem a aparência geométrica esperada, (ii) o facto dos detritos de desgaste conterem muito poucas partículas de diamante arrancadas das superfícies, e (iii) o facto das perdas de energia previstas serem demasiado pequenas [274].

Segundo Liu et al. [276], o coeficiente de atrito em condições de escorregamento grosseiro (*"gross-slip"*) nos testes de *"fretting"* realizados com filmes de diamante CVD, mostrou depender mais fortemente da qualidade do diamante, partículas de desgaste e interacção das superfícies em contacto, do que da morfologia e rugosidade da superfície de diamante. No entanto, no início dos testes de *"fretting"*, a rugosidade e orientação cristalográfica das amostras revestidas a diamante, influíram nos valores do coeficiente de atrito registados.

Estudos tribológicos de deslizamento de diamante sobre diamante a velocidades moderadas, permitiram concluir o seguinte:

- devido à estrutura tetraedrica do diamante, existem na superfície átomos de C com ligações pendentes [282], sendo assim vulneráveis à presença de átomos de H, com

os quais formarão uma ligação covalente de dois electrões, quando na sua presença. Quando duas superfícies lisas providas de uma película de átomos de H a terminar a estrutura do diamante, deslizarem uma sobre a outra, verificam-se fenómenos de corte entre os átomos de H. Este mecanismo explica o coeficiente de atrito extremamente baixo registado no deslizamento entre superfícies de diamante polidas, e a constatação de que a adição de óleos lubrificantes não produz o efeito desejado, devido ao facto de não existirem ligações disponíveis para átomos de H adicionais. A temperaturas superiores a 850ºC, o H deixa as superfícies em contacto e as ligações pendentes ficam novamente por preencher, resultando em alta adesão e coeficientes de atrito superiores a 0.7 [283]. Este fenómeno pode, no entanto, ser atenuado. Holmberg et al. [1] referiram que a altas temperaturas, no ar, o atrito é substancialmente inferior ao registado no vácuo. O autor explica esta constatação através da presença de produtos resultantes de oxidações, os quais, em conjunto com a temperatura e as solicitações de corte, induzem a transformação do diamante em grafite. No ar, a altas temperaturas, podem ocorrer reconstrução e grafitização da superfície de diamante, conduzindo à redução dos valores do coeficiente de atrito [1,254];

- a taxa de desgaste do diamante deslizando sobre diamante é extremamente baixa mas, após um longo período de deslizamento, poderão ser observadas pequenas partículas de desgaste junto ao trilho de deslizamento. Estas partículas de desgaste, depois de analisadas através de diversas técnicas, indicaram ser constituídas essencialmente por hidrocarbonetos, com alguma grafite, mas sem diamante [283,284];
- o coeficiente de atrito, no ar e à temperatura ambiente, mantém-se normalmente compreendido entre 0.05 e 0.15 em condições de deslizamento estáveis, raramente ultrapassando os 0.2. No vácuo, o coeficiente de atrito poderá aproximar-se de 0.9 à temperatura ambiente [285] descendo para 0.7 acima de 850ºC [1,276,277]. As taxas de desgaste rondam $0.1 \times 10^{-6}$ $mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$ no vácuo, e um pouco superiores no ar, isto é, de $1 \times 10^{-6}$ $mm^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$ [279,286-287];
- o atrito depende da face e orientação cristalográfica [1,278,284]. A influência da rugosidade superficial é crucial [278];
- sob cargas suaves, a influência da velocidade de deslizamento é muito fraca. Todavia, com cargas mais elevadas (pressão de contacto $\geq$ 21GPa), foram registados danos apreciáveis na superfície, bem como elevados coeficientes de atrito [1, 283];
- a água ou humidade, poderão provocar uma diminuição do coeficiente de atrito neste tipo de contacto [283,288].

Com superfícies rugosas, deverá ser considerada a influência de outros mecanismos. Quando duas superfícies rugosas deslizam uma sobre a outra, é necessária energia para que as asperezas de uma sobreponham as asperezas da outra, durante o movimento de deslizamento, a qual é transformada em calor devido ao contacto abrupto e irreversível das asperezas, durante o movimento de deslizamento. Estudos levados a efeito por Hayward et al. [289], Samuels et al. [290] e Hayward [284], revelaram que existem indícios de deformação plástica microscópica nos contactos entre superfícies de diamante, não sendo claro se esses efeitos são levados em consideração nos modelos de análise do atrito desenvolvidos por Feng et al. [283]. Foi especulado que pode acontecer grafitização nas extremidades dos picos em contacto, mas a sua influência dominante no atrito não está de acordo com a mudança verificada no coeficiente de desgaste com a variação da velocidade de deslizamento [1].

B. Samuels et al. [290], desenvolvendo modelos que tinham por base a teoria da rugosidade anteriormente apresentados, consideraram o deslizamento sobre uma face (100), provida de asperezas com uma altura de 5nm. Estas estavam ligadas através das asperezas da superfície contrária, sendo deflectidas elasticamente até que fosse atingida a instabilidade necessária à separação das asperezas. As pirâmides relaxam, então, com uma frequência de aproximadamente $10^{12}$Hz. Quase toda a energia elástica será perdida antes do próximo encontro entre asperezas. Apesar de as tensões desenvolvidas serem supostamente superiores aos valores suportáveis pelo diamante natural, poderão no entanto ser admissíveis dado os volumes afectados serem reduzidos, podendo acomodar tensões superiores ao seu limite teórico sem que haja fractura das asperezas. Deste modo, as superfícies são capazes de dissipar energia de atrito sem sofrerem necessariamente danos permanentes. Sob este ponto de vista, a fractura associada ao desgaste tem apenas uma pequena quota de responsabilidade no atrito: a contribuição principal advém da interacção vibracional.

Esta interacção poderá explicar o efeito da pressão de contacto e direcção de deslizamento. Com pressões de contacto inferiores a 5GPa, supõe-se que apenas as asperezas mais altas entram em contacto com a superfície contrária. Estas estão distribuídas ao acaso, sendo o número de colisões das asperezas independente da direcção de deslizamento. Verifica-se assim pouca anisotropia no atrito. À medida que a pressão vai aumentando para valores compreendidos entre 7 e 14GPa, entra um maior número de asperezas em contacto, mas a sua distribuição já não é aleatória, dado que as asperezas nas saliências situadas entre as estrias de polimento têm mais probabilidades de entrarem em contacto. Finalmente, acima dos 20GPa, é suposto estarem envolvidas todas as asperezas dentro da área nominal de contacto. A quantidade de energia dissipada pelos mecanismos vibracionais é limitada pela resistência das asperezas, dado que este factor controla a quantidade de energia elástica armazenada. A maior tensão de tracção, resolvida ao longo dos planos de clivagem (111), ocorre para deslizamentos efectuados segundo a direcção <110>. Os defeitos apresentados pela teoria de Wilks et al. [280], residiam essencialmente no facto de não ter sido levada em consideração a possibilidade da existência de deformação plástica à temperatura ambiente, e de não ter sido considerado nenhum termo relativo à adesão.

Quando uma superfície de diamante desliza sobre um metal, a topografia da superfície de diamante tem uma influência significativa no atrito e desgaste. Isto indica que a abertura de sulcos ou os efeitos abrasivos causados pelas asperezas das superfícies de diamante e partículas de desgaste perdidas, têm uma função importante nos mecanismos de contacto, juntamente com os efeitos adesivos. Neste tipo de contacto, as superfícies de diamante não apresentam um desgaste significativo, excepto para pequenas áreas polidas ou sulcos finos. O desgaste das superfícies metálicas é normalmente inferior, e o coeficiente de atrito menor, quando as superfícies de diamante são mais lisas. Nos casos em que estas possuem uma rugosidade $R_a$>0.3μm, verificam-se coeficientes de atrito superiores a 0.7, e desgaste severo. Mehan et al. [291] verificaram a formação de partículas de $Fe_2O_3$ no contacto entre o diamante e superfícies metálicas, partículas essas que dominaram o processo de desgaste. Quando inibiram a formação de óxidos na superfície, realizando os ensaios em atmosfera de N, o atrito e o desgaste diminuíram consideravelmente. Estes e outros estudos [98], permitiram também concluir que o diamante possui melhores propriedades tribológicas do que o WC, $Al_2O_3$, SiN, AlN e metais duros.

A resistência à erosão dos revestimentos de diamante foi também estudada por Hayward et al. [289], os quais constataram que é bastante elevada, até quando comparada com os materiais cerâmicos.

### 2.5.3 As propriedades mecânicas e elásticas dos filmes de diamante

As propriedades mecânicas dos filmes de diamante CVD dependem de factores tais como o tamanho do grão, resistência de interligação, defeitos da malha, presença de fases não-diamante e adesão do filme ao substrato. Todos estes factores podem ser influenciados pela escolha do processo de deposição e respectivos parâmetros de operação. Devido à sua natureza policristalina e à coexistência de C não-diamante nas fronteiras de grão, as propriedades dos filmes de diamante CVD não são coincidentes com as do diamante natural [197,292]. São frequentemente feitas comparações entre estes dois tipos de diamante, sendo frequente encontrar em testes de indentação, valores 3 a 4 vezes superiores para o diamante CVD relativamente ao diamante natural. Esta discrepância é normalmente atribuída ao maior número de defeitos e tensões de tracção residuais que os filmes realizados por CVD normalmente contêm.

Muitas das aplicações dos revestimentos CVD envolvem uma cuidada análise das tensões térmicas e mecânicas dos filmes, o que requer uma caracterização apropriada das propriedades elásticas, tais como o módulo de Young e o coeficiente de Poisson. Um mesmo material, quando sujeito a testes mecânicos directos de tensão ou flexão, conduz a valores do módulo de Young inferiores aos obtidos através de métodos de ressonância ou de velocidade do som [34]. Segundo Szuecs et al. [33], não existe uma correlação geral entre o módulo de Young e o tamanho do grão ou espessura do filme, mesmo que a densidade de defeitos se mantenha constante. O módulo de Young efectivo é um parâmetro basicamente relacionado com o comportamento tensão/deformação, tensões residuais, delaminação, fractura, flexão e tipo de tensões de contacto. É também referido com frequência que os defeitos estruturais, tais como impurezas, poros e micro-fissuras, normalmente concentrados nas fronteiras de grão, têm uma forte influência sobre o módulo de Young. Nos testes mecânicos, tais defeitos reduzem a secção efectiva da amostra, conduzindo a uma redução aparente do módulo de Young. As superfícies facetadas {100} são conhecidas por conterem muito menos defeitos do que as facetadas segundo {111}, o que pode ser explicado pela formação de maclas durante o crescimento [33]. A presença de fases de C não-diamante, bem como o seu tamanho e distribuição, são também decisivas na redução do módulo de Young. A redução do módulo de Young poderá ficar a dever-se também ao incremento da concentração de H, devido às formas de ligação $sp^2$ e $sp^3$, cujo constante desenvolvimento é inferior ao da matriz de diamante adjacente. Portanto, o conteúdo de H deve ser reduzido, normalmente abaixo dos 300sccm, para que seja obtida uma alta rigidez. O módulo de Young dos filmes de diamante pode sofrer reduções do seu valor até 50%, dependendo da concentração de metano utilizada. Esta diminuição de valor em função do incremento da concentração de metano é atribuída a uma redução no número de coordenação ideal para a ligação, à evolução da presença de componentes não-diamante, e ao incremento da área de fronteira do grão devida à diminuição do tamanho do grão [93].

Têm sido referidos por diversos autores [33,68,107-110] valores tanto para o módulo de Young como para o coeficiente de Poisson. Os valores foram recolhidos utilizando diferentes técnicas. A síntese desses valores poderá ser observada na tabela seguinte:

Tabela 2.3 Valores do módulo de Young e coeficiente de Poisson referidos na bibliografia

| Referência | E (GPa) | ν | Particularidades |
|---|---|---|---|
| 33 | 242-1235 | | |
| 68 | 325 | | |
| 107 | 1180 | 0.148 | |
| 108 | 1280 | 0.0718 | Variação de E com a concentração de H |
| 109 | 1143 | 0.069 | Trabalho teórico / Método dos elementos finitos |
| 110 | 1050-1207 | 0.008-0.104 | |

O valor do módulo de Young parece variar, embora ligeiramente, em função da textura dos filmes. Valores calculados por Szuecs et al. [33] para uma direcção aleatória do diamante, apontam para os 1143GPa. No caso de estruturas fibrosas, o módulo de Young para uma textura <111> apresentou o valor de 1166GPa, enquanto para texturas <110> e <100> apresentou os valores de 1151 e 1107GPa, respectivamente. No trabalho desenvolvido por Klein et al. [108], com recurso às expressões desenvolvidas por Turley e Sines, obtiveram para o módulo de Young no plano (111) o valor de $E_{(111)}$ = 1164GPa, e para o coeficiente de Poisson longitudinal e transversal, os valores de $\nu_{(111)}$ = 0.0791 e $\nu'_{(111)}$ = 0.0435, respectivamente. O valor normalmente adoptado de E = 1050GPa é válido apenas para as direcções principais, e representa um valor mínimo. Os dois coeficientes de Poisson diferem substancialmente um do outro, excepto para as direcções das tensões principais, e mostram uma maior dependência angular do que o módulo de Young. O coeficiente de Poisson apresenta um valor máximo de 0.115 para uma geometria [011]-[100] e um valor mínimo de 0.00786 para uma configuração [011]-[110], dando ênfase desta forma à alta anisotropia do comportamento elástico do diamante. Através do controlo das condições de deposição, podem ser obtidas estruturas altamente orientadas, com texturas segundo eixos paralelos às direcções <100>, <110> e <111>.

A dependência do módulo de Young relativamente à temperatura pode ser expressa da seguinte forma:

$$E = E_{RT} \cdot [1 + c \cdot (T - 20)] \qquad (39)$$

onde $E_{RT}$ representa o módulo de Young à temperatura ambiente, expresso em GPa, $c$ representa o coeficiente de temperatura, expresso em $K^{-1}$, e $T$ representa a temperatura expressa em ºC [33]. Uma análise de regressão linear resulta num valor médio de $c$ = $-1.027 \cdot 10^{-4}$ $K^{-1}$. Este valor é comparável aos resultados experimentais provenientes de medições de vibração de palhetas, em filmes de diamante relativamente finos, com 1.4μm de espessura, ligados a substratos de Si, os quais apresentaram um c = $-1.040 \cdot 10^{-4} K^{-1}$. A partir de certa temperatura, verificou-se um decréscimo irreversível do módulo de Young. Este fenómeno de degradação iniciou-se aos 600ºC para o diamante escuro, utilizado normalmente em aplicações mecânicas, e a 700ºC para o diamante transparente, conotado geralmente com aplicações ópticas. Estudos de perda de massa efectuados em ar e em atmosfera de N [33], com exposição dos filmes a altas temperaturas, mostraram que o decréscimo do módulo de Young só se verificava no ar, o que permitiu aos autores concluir que o fenómeno de degradação é causado por oxidação, e que a temperatura à qual se verifica uma variação irreversível do módulo de Young, é uma característica da estabilidade térmica do diamante.

A medição da dureza nos filmes de diamante é difícil de realizar com precisão, devido ao efeito do tamanho de indentação, distorção/dano do indentador e rugosidade dos filmes. Todavia, está estabelecido que filmes finos obtidos por HFCVD, com um tamanho de grão pequeno, têm maior dureza do que filmes espessos obtidos por MPCVD, em que os grãos são maiores [106]. Além disso, como a temperatura de deposição é reduzida e a proporção de fases não-diamante é incrementada, a dureza decresce. Filmes porosos de diamante de alta qualidade, apresentam normalmente durezas relativamente baixas. Os mesmos autores mediram a dureza de filmes de diamante com 35μm obtidos sobre substratos de Si por HFCVD, tendo obtido valores de 31GPa e 65GPa, dependendo das condições de deposição.

Para a avaliação da resistência dos filmes de diamante, são normalmente realizados testes de indentação. No entanto, estes testes poderão apresentar valores que não correspondam aos valores efectivos da resistência do material. Os indentadores utilizados, poderão ter uma extremidade aguçada ou arredondada. Os dados obtidos sobre a fractura dos filmes de diamante, têm sido obtidos com recurso a indentadores de extremidade arredondada, dado que os outros possuem uma taxa de insucesso muito elevada. J. E. Field [293-295] recalculou uma grande quantidade de dados sobre a resistência de filmes de diamante, com base em testes de indentação, usando valores consistentes do módulo de Young e do coeficiente de Poisson. A maior parte dos investigadores concorda que a área observada, e a área calculada a partir da teoria de Hertz, estão perfeitamente de acordo. Um penetrador esférico, operando em regime elástico, produz um campo de tensões Hertziano. Este, é muito localizado e decresce rapidamente com a profundidade. Em geral, um material frágil apresenta uma determinada distribuição de falhas. Uma falha, irá propagar-se apenas se o campo de tensões integrado sobre o comprimento produzir uma intensidade crítica de tensão na extremidade da falha. Então, o tipo de falhas que pode ser activado, depende do tamanho do penetrador e da carga aplicada sobre ele. Surge no entanto um problema: poderão não ser activados grandes defeitos, simplesmente porque apenas parte do seu comprimento sofre tensão, e as suas extremidades estão bem afastadas das tensões de tracção criadas pelo penetrador. Em geral, quanto menor for o raio de curvatura do penetrador, mais aproximados estão os valores registados dos limites teóricos para a ocorrência de fractura. Um trabalho de Warren et al. [296] quantifica estes efeitos, para a penetração Hertziana em vidros. Estes autores, calcularam factores de intensidade de tensão $K_{IC}$ para falhas num campo de tensões Hertziano. O valor máximo detectado para $K_{IC}$ correspondia a uma fissura com uma relação $d/a = 0.046$, localizado a $s/a = 1.18$, onde $d$ representa a profundidade de uma fissura superficial, $a$ representa o raio de contacto e $s$ corresponde à distância radial a partir da origem. Estes valores tiveram por base um coeficiente de Poisson de $\nu = 0.24$. É normalmente assumida para o diamante uma relação $d/a \approx 0.046$, apesar do coeficiente de Poisson do diamante ser diferente [274].

Conforme foi demonstrado por Howes e Berman [292], a sensibilidade das diferentes faces do diamante à fissuração depende da orientação dos planos (111) de fácil clivagem, apesar do plano dodecaedrico ser complexo, pois tem duas séries de planos (111) intersectando-o. Os planos cúbicos e dodecaedricos têm uma resistência à fissuração ligeiramente superior à registada para os planos octaedricos. Como é já sabido, nos testes hertzianos a origem da fissura depende do local onde ocorre a maior concentração de tensões, e situa-se normalmente num defeito cujo raio é superior ao raio da zona de contacto. De acordo com Howes e Berman [292], a equação de Hertz tem de ser multiplicada pelo factor de orientação $(sen^2\theta)$. Assim, a resistência à tracção pode ser expressa da seguinte forma:

$$\sigma_c = \frac{1}{2} \cdot (1 - 2\upsilon) \cdot p_c \cdot sen^2\Phi \qquad (40)$$

onde $\phi$ representa o ângulo do plano (111) até à superfície do topo, $\upsilon$ representa o coeficiente de Poisson, e $p_c$ representa a tensão média, considerando o quociente entre a carga e a área de fractura. Usando os valores de 10.79 e 13.73GPa para os planos octaedricos e cúbicos, respectivamente, e os correspondentes valores $\theta$ de 70°32' e 54°44', a expressão anterior resulta nos valores de $\sigma_c$=3.8GPa e 3.7GPa, respectivamente, e uma média de 3.75GPa para $\nu$=0.1 e de 4.0GPa para $\nu$=0.07. Este valor é equivalente a, aproximadamente, 1/50 da resistência teórica e corresponde a defeitos terminados em pontas aguçadas, com um raio de cerca de 1μm. Se for considerado para a tensão média $p'_c$, correspondente ao quociente entre a carga e a área de contacto calculada ou observada, o valor de 100GPa, com indentadores de 2.5μm de raio de curvatura, obter-se-ia um valor de $\sigma_c \approx$30GPa, correspondendo a falhas de aproximadamente 0.06mm.

A tenacidade de qualquer material, é calculada através da seguinte expressão:

$$K_{IC} = {0.16 \cdot E \cdot P_i} \Big/ {H \cdot c_f^{3/2}} \qquad (41)$$

onde $E$ representa o módulo de Young, $H$ a dureza, $P_i$ a carga de indentação e $c_f$ o comprimento da fissura. O diamante natural, à temperatura ambiente, é um material frágil por excelência, no qual a energia de fractura na superfície é igual à energia termodinâmica da mesma superfície. O valor de $K_{IC}$ para o diamante CVD é ligeiramente mais elevado do que o do diamante natural, provavelmente devido às fronteiras de grão [274].

Tabela 2.4 Dados sobre resistência à tracção dos filmes de diamante [274]

| **Referência** (dos autores) | **Material** | **Tipo de teste** | **Resistência à Tracção (GPa)** |
|---|---|---|---|
| [14] | Filme de diamante obtido por MPCVD | Teste de membrana *(bulge test)* | 0.5 - 5.0 |
| [15] | Filme de diamante obtido por HFCVD | Teste de indentação (WC com $r$ = 0.39mm) | 1.4 |
| [16] | Filme de diamante obtido por HFCVD | Teste de ruptura *(bursting film)* | 0.34 - 1.38 |

Os valores de $K_{IC}$ obtidos com base nas técnicas de penetração mostram-se coerentes, considerando as dificuldades experimentais e as incertezas na análise da mecânica da fractura, para as geometrias dos indentadores Vickers, Knoop e Berkovich. O valor de $K_{IC}$ do diamante natural – aproximadamente 5MN·m$^{-3/2}$ – deve ser comparado com o valor de 0.75MN·m$^{-3/2}$ normalmente atribuído ao vidro, e de 3 a 5MN·m$^{-3/2}$ atribuído à safira, carboneto de silício e nitretos de silício. Alguns autores citados por Field et al. [274], após testes e cálculos, atribuíram ao $K_{IC}$ do diamante CVD valores compreendidos entre 5.3 e 6MN·m$^{-3/2}$. O facto dos valores obtidos para o diamante CVD serem superiores aos atribuídos ao diamante natural, é atribuído às fronteiras de grão existentes no primeiro. Deve

no entanto ser frisado, que nenhum dos autores atrás referidos levou em consideração o efeito das tensões residuais, as quais, quando presentes, iriam promover variações dos valores de $K_{IC}$. Ainda segundo Field et al. [274], o comportamento à fractura do diamante em situações de carregamento normal, é dominado pela rotura nos planos {111}. Porém, perante outros tipos de solicitação, tais como a tracção por flexão entre dois pontos, a rotura pode acontecer noutros planos.

Testes de rebentamento de membrana ("*bulge-tests*") realizados por Cardinale e Robinson, e referidos por Field et al. [274], permitiram recolher valores crescentes da resistência dos filmes, à medida que o raio de curvatura das amostras diminuía, isto é, acompanhando o decréscimo da área da amostra. Nesse mesmo trabalho, foram também obtidas resistências mais elevadas, quando a face do filme que continha um tamanho de grão menor foi colocado em tracção. Segundo os autores desse trabalho, ficou claro que quanto maior for o volume colocado sob tensão, menor será a resistência observada. Sendo normalmente atribuído ao diamante CVD um $K_{IC} = 6MN \cdot m^{-3/2}$, e assumindo que as falhas na superfície têm uma forma semicircular, é possível estimar um tamanho de falha "equivalente" a partir de dados sobre a resistência, para os quais estão previstos valores compreendidos entre 50 e 140μm. Existe, claramente, uma necessidade de maior investigação sobre a identificação e controlo dos defeitos que determinam a resistência do diamante CVD [274].

Tal como para o módulo de Young, verificou-se que a resistência à fractura é incrementada à medida que a qualidade do diamante é melhorada. Em materiais cerâmicos, a tensão de fractura $\sigma_f$ é normalmente controlada pelos defeitos mais relevantes presentes no material, podendo ser expressa da seguinte forma:

$$\sigma_f = {K_{IC}}/{Y \cdot d^{1/2}} \qquad (42)$$

onde $d$ representa a dimensão dos defeitos maiores, $Y$ representa uma constante que depende da geometria dos defeitos e $K_{IC}$ a tenacidade [84]. Para um defeito superficial semi-elíptico com uma profundidade de 0.5μm e um comprimento de 2μm, numa superfície plana sujeita a um esforço combinado de flexão e compressão, a constante $Y$ assume normalmente o valor de 2.04, o qual, inserido na expressão anterior, resulta num $K_{IC} = 2.6MN \cdot m^{-3/2}$. Os autores deste trabalho, verificaram que a resistência à fractura decresceu de 1.8GPa para 0.8GPa, quando a qualidade do diamante diminuiu. Estes valores estão de acordo com dados anteriormente publicados para estas propriedades. A tenacidade apresentou valores médios de $8MPa \cdot m^{1/2}$, os quais são bastante superiores aos registados em iguais estudos efectuados sobre pedras de diamante natural, que apresentaram valores de $3.4MPa \cdot m^{1/2}$ [106].

Foi demonstrado que, tanto a carga de fractura como o tipo de fractura, são fortemente influenciados pelo eventual desequilíbrio entre as propriedades elásticas do filme e do substrato. Variações nas propriedades e espessura do revestimento, podem alterar as cargas de fractura até valores cerca de dez vezes superiores [297].

### 2.5.4 A qualidade dos filmes de diamante CVD

A vibração envolvendo átomos de C é fácil de detectar por espectroscopia Raman. Além disso, a diferente simetria das várias estruturas cristalinas do C conduz a espectros Raman

distintos [19]. Verifica-se que, quanto maior for o desvio da frequência registada relativamente à frequência padrão do diamante, mais a estrutura se encontra distorcida em relação à sua forma cúbica. Esta ligeira distorção, também pode ser verificada medindo a largura de pico a meia altura (*FWHM*), a qual varia de $1.7cm^{-1}$ para o diamante cúbico perfeito, a $14cm^{-1}$ ou mais, para o diamante cúbico desordenado [298-299].

A espectroscopia Raman, serve ainda para analisar o tipo e nível de tensões instaladas nos filmes de diamante, pois, quando as amostras fornecem um pico deslocado superiormente, em relação ao pico característico dos $1332cm^{-1}$, permite-nos identificar o nível de tensões compressivas a que o filme está sujeito, devido à sua adesão ao substrato [29]. Vários grupos de trabalho, mediram o desvio do número de onda do diamante de cristal único, em função da tensão hidrostática, tendo revelado o valor de $2.58cm^{-1}$ por cada GPa de tensão compressiva, como factor de conversão médio da tensão hidrostática. Dado que a componente da tensão hidrostática é apenas 2/3 da tensão biaxial, a tensão calculada baseada no factor de conversão da tensão hidrostática deve ser multiplicado por 3/2 para se obter a tensão biaxial. Devemos notar, no entanto, que os resultados obtidos irão depender sempre da orientação cristalográfica. No entanto, a interpretação dos resultados da espectroscopia Raman pode ser problemática. Um filme sobre um substrato, está num estado biaxial de tensão, e, sob condições não hidrostáticas, a simetria cúbica da malha é destruída, resultando no desdobramento do pico Raman, que surge triplamente degenerado para tensões residuais elevadas. Podem também aparecer picos múltiplos, como resultado da não homogeneidade da tensão. Deve ainda ser dada a devida atenção ao desvio do pico induzido pela temperatura, e ao efeito "*domain size*" na posição do pico [93]. É também sabido que a divisão da linha Raman no diamante natural em dois componentes, é normalmente induzida por tensões compressivas aplicadas ao longo da direcção <111> [26]. Sabe-se também que existe uma correlação entre a tensão e a quantidade de C não-diamante existente no filme, sendo a tensão tanto mais elevada quanto maior for a quantidade de C não-diamante presente, verificando-se a diminuição ou mesmo supressão da banda larga aos $1580cm^{-1}$, nos filmes sujeitos a tensões compressivas muito baixas [100].

De uma forma sucinta, poderá afirmar-se que a qualidade dos filmes de diamante melhora com:

- o aumento da potência de microondas [263]:
- a utilização de baixas concentrações de metano, devido à menor presença de espécies de C não-diamante [271];
- a subida da temperatura de deposição, devido ao desenvolvimento de cristais de maiores dimensões [40,65];
- filmes compostos predominantemente por facetas {100}, em detrimento de facetas {111}[40];
- pressões no interior do reactor menores [40];
- o decréscimo do fluxo gasoso, provavelmente devido à mudança das concentrações de H atómico e radicais de metilo no plasma [273].

Foi ainda constatado que a componente a $1440cm^{-1}$ muda de comprimento de onda com a alteração da frequência de excitação do laser: para 514.5nm, o pico passa a fazer-se notar aos $1415cm^{-1}$. O eventual aparecimento de um pico intenso aos $1500cm^{-1}$, poderá ser explicado pela eventual presença de uma componente acetilénica nos filmes [39].

## 2.6 Problemas relacionados com os filmes de diamante CVD

### 2.6.1 Defeitos nos filmes de diamante CVD

Os filmes de diamante produzidos por CVD, poderão estar sujeitos a uma maior ou menor concentração de defeitos, dependendo de diversos factores, tais como o método de deposição utilizado, regulação dos parâmetros de deposição e material do substrato. Alguns autores especulam que os defeitos se poderão agrupar por direcções cristalográficas [42]. Enquanto as lacunas se deslocam preferencialmente segundo a direcção {100}, defeitos como aglomerados de H e outras impurezas, agrupam-se preferencialmente segundo a direcção {111}. Uma distribuição não homogénea de impurezas pode ser gerada pelo aparecimento de facetas de crescimento de ordem elevada, durante o processo de desenvolvimento do cristal, gerando segregação diferencial de impurezas entre os sectores de crescimento do cristal, de alta e de baixa ordem que, devido às variações temporais nas condições de crescimento, geram gradientes radiais de impurezas [299].

É suposto que, quando o C ligado na forma $sp^2$ se deposita na superfície do substrato, é rapidamente transformado em C ligado ao H segundo a forma $sp^3$, pela acção da fase gasosa do H atómico. Contudo, se o tempo não for suficiente para uma posterior transformação de todas as espécies em ligações C-C antes de começar uma segunda fase de crescimento, será perdida a ligação da malha. Pelo contrário, a formação de defeitos nas ligações $sp^2$ poderá dever-se a diferentes reacções da superfície. Este último tipo de defeitos está na origem do espectro Raman característico das ligações $sp^2$, sendo mais evidente quando são atingidas temperaturas no substrato mais elevadas. O forte crescimento da concentração de defeitos em ligações $sp^3$, observado a baixas temperaturas, pode ser uma consequência do decréscimo de mobilidade das diversas espécies presentes na superfície [39].

Os resultados de uma análise efectuada por HRTEM, aos defeitos estruturais de filmes obtidos a diferentes temperaturas do substrato, ou com diferentes concentrações de C na mistura gasosa, foram publicados por Michler et al. [300]. Nesse estudo, os autores mostraram que um decréscimo na temperatura do substrato causa uma forte subida na formação de micro-maclas, facto que é considerado como uma característica do crescimento de diamante a baixas temperaturas, criando uma alta densidade de fronteiras incoerentes, bem como de inclusões amorfas. Tais defeitos estruturais representam, supostamente, locais preferenciais de concentração do C não-diamante nos filmes [39]. Um trabalho referido por Ma et al. [301] refere também que a densidade de defeitos pode ser drasticamente reduzida, se forem utilizadas temperaturas no substrato mais elevadas em ambientes de acetileno.

A redução da concentração de metano no $H_2$, provoca uma diminuição da acumulação de defeitos na película depositada por MPCVD. Isto também poderá ser tomado como uma indicação de que a componente de ligações $sp^2$ será também inferior, para concentrações de metano menores [301]. Foi também provado por Stiegler et al. [39] que o incremento da concentração de N promove o desenvolvimento de defeitos e impurezas nos filmes. Foi no entanto referido por T. R. Anthony [299], que a faceta de crescimento do diamante (110) rejeita o N, enquanto o B é preferencialmente incorporado em sectores de crescimento (111), causando a expansão da malha em 33.7%, e possuindo uma solubilidade no diamante que pode atingir os 0.9%.

Foi referido por Philip Fabis [302], que a têmpera em vácuo dos filmes de diamante, demonstrou provocar um efeito de refinamento colectivo dos defeitos, induzindo ligeiras deslocações das lacunas existentes nos agregados cristalinos, e promovendo a mudança de um estado de largo espectro de pequenos defeitos, para uma baixa concentração de grandes defeitos, induzindo também uma transformação do C amorfo em C grafítico, nas juntas de grão.

### 2.6.2 Tensões nos filmes de diamante CVD

O comportamento tribológico dos revestimentos de diamante é fortemente influenciado pelas tensões residuais presentes nos filmes. Estas são constituídas essencialmente por duas componentes principais: as tensões intrínsecas ao crescimento, e as tensões térmicas. O crescimento do diamante pelos diversos métodos CVD, gera normalmente tensões devidas a inclusões de grafite, aglomerados de H, lacunas, incompatibilidades entre a malha do diamante e a malha do substrato, podendo ser induzidas por diferentes velocidades de crescimento segundo os diferentes eixos cristalográficos [303]. Estas tensões são normalmente designadas por "intrínsecas". Por outro lado, são geradas tensões de origem térmica, provocadas essencialmente pela diferença de coeficientes de expansão térmica relativos ao diamante e aos substratos. O coeficiente de expansão térmica do diamante, compreendido normalmente entre os 0.8 e os $4.8x10^{-6}\cdot K^{-1}$, é baixo quando comparado com a maior parte dos materiais cerâmicos, e extremamente baixo, quando comparado com a maioria dos materiais metálicos. Desta forma, são geradas tensões compressivas durante o processo de redução da temperatura no substrato, desde o momento em que é cortada a alimentação de metano ao processo, até o substrato atingir a temperatura ambiente e poder ser retirado da câmara de deposição. Estas tensões serão tanto mais relevantes, quanto maior for a temperatura atingida pela superfície do substrato, durante o processo de deposição. O coeficiente de expansão térmica do WC é idêntico ao do diamante, o que torna esse material particularmente adequado - tendo em consideração apenas esta característica - para ser utilizado como substrato, já que os filmes de diamante poderão ser depositados praticamente livres de tensões térmicas compressivas [304, 305]. Por outro lado, foi observado que as tensões intrínsecas, na maior parte dos filmes de diamante são de tracção, as quais contrariam o efeito das tensões de origem térmica [306]. A origem das tensões intrínsecas de tracção é normalmente explicada pelas forças atractivas interatómicas que actuam através das fronteiras de grão, ou por fendas microscópicas.

Os vários graus de desvio obtidos no estudo de cristais de diamante obtidos por CVD, indica que a distribuição das tensões residuais nos cristais é muito pouco homogénea, e que estes são muito anisotrópicos. Sob condições de crescimento heteroepitaxial, os parâmetros de malha do diamante não são coincidentes, por exemplo, com os do Si, provocando a instalação de tensões [41].

Segundo Hollman et al. [84], as tensões intrínsecas encontradas no caso da síntese do diamante variam entre 0 e 0.75GPa para o processo MPCVD e entre 0 e 1.4GPa para o processo HFCVD. Neste mesmo trabalho, os autores constataram que as tensões intrínsecas de tracção subiram com o decréscimo da qualidade do diamante, verificando que, simultaneamente, as tensões residuais decresceram de –2 GPa para –1.3GPa, no conjunto de experiências efectuado. A causa provável para esta redução do nível de tensões residuais,

estará no facto do módulo de Young também decrescer com a diminuição da qualidade do diamante, tendo sido registada uma queda dos 1100GPa para 600GPa, com essa mesma degradação de qualidade.

Tabela 2.5 Coeficientes de expansão térmica de alguns materiais, a diferentes temperaturas [307-308]

| *COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICA ( $x10^{-6}.{}^{o}C^{-1}$ )* | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Material / Elemento** | **20°C** | **500°C** | **900°C** | **20-100°C** | **20-900°C** | **20-1100°C** |
| Diamante | 1.2 | | 3.7 | | | |
| Aço | 11 | | | | | |
| Cádmio | 31.3 | | | | | |
| Crómio | 6.2 | | | | | |
| Cobre | 16.5 | 20.4 | 24.8 | | | |
| Ferro | 12 | | | 12.6 | 13.8 | 14 |
| Molibdénio | | 5.8 | | | | |
| Níquel | 13.3 | | | 13.3 | | |
| Ouro | 14.2 | | | | | |
| Prata | 18 | | | | | |
| Silício | 2.616 | 4.151 | 4.384 | | | |
| Titânio | 8.41 | | 10.1 | | | |
| Tungsténio | 4.3 | 4.8 | | | | |
| Vanádio | 8.3 | | | 8.3 | 10.4 | 10.9 |

A causa, género, e nível de tensões residuais totais presentes nos filmes, não reúne um total consenso no grupo de investigadores que se dedicaram a este assunto. Seguidamente, são apresentadas algumas das conclusões recolhidas:

- Zhu et al. [64] referiram que a preparação dos substratos afecta o nível de tensões residuais totais, mas a concentração de metano parece não ter qualquer efeito nesse aspecto. O trabalho experimental desenvolvido pelos mesmos autores, permitiu constatar que a elevação da temperatura do substrato de 895°C para 985°C, provocou uma mudança no somatório das tensões residuais totais, passando de compressão para tracção. O ponto de equilíbrio entre as tensões de tracção e de compressão é função da pressão total do gás e potência de microondas. A transição de um somatório de tensões residuais de compressão para tracção, foi atribuída ao incremento das tensões intrínsecas de tracção com a subida da temperatura do substrato, sendo esta responsável por uma distorção da malha;
- Endler et al. [269], referiram que foram encontrados fortes níveis de tensões compressivas nos filmes de diamante, obtidos em substratos de metal duro, com o aumento da temperatura. Estes autores verificaram que as tensões intrínsecas variam desde a tracção até à compressão, com a diminuição do tamanho do grão;
- Windischmann et al. [93] afirmaram que os resultados em geral, mostram que a tensão intrínseca global (macroscópica) depende da concentração de metano, temperatura de deposição e orientação cristalográfica. A origem desta tensão é atribuída à incorporação de fases não-diamante nas fronteiras de grão, porosidades e

à presença de aglomerados de H. Por outro lado, Schwarzback et al. [88] referiram que as tensões de tracção aumentam com a pressão total dos gases no interior do reactor, e com a concentração de metano. Estas tensões dependem fortemente da morfologia do filme e tamanho do grão. As tensões intrínsecas no interior do próprio filme aumentam com o decréscimo do tamanho do grão, verificando-se a transição de cristalites de faces bem definidas, para corpos esféricos. Os mesmos investigadores referiram que as tensões devidas à variação da temperatura durante o processo, medidas após o arrefecimento até à temperatura ambiente, aumentam com a temperatura de deposição, o que está de acordo com o referido pela generalidade dos autores.

Tanto a análise das tensões 'in situ' como 'ex situ' mostram que a suposição de que as tensões residuais estão uniformemente distribuídas ao longo de toda a espessura dos filmes, é válida apenas para filmes finos. A transição de uma estrutura equiaxial de grão fino para uma microestrutura colunar, provoca uma distribuição diferente das tensões residuais ao longo da secção dos filmes mais espessos [93].

Análises Raman efectuadas às tensões presentes em filmes de diamante, efectuadas por Kohzaki et al. [155], referiram que um desvio do pico Raman de $16cm^{-1}$ correspondia a tensões residuais compressivas de 8GPa, estando próximo do valor de $2.58cm^{-1}$ de desvio por cada GPa, atrás referido, para os sistemas que consideram a tensão actuando de forma hidrostática. Deve no entanto ser referido, que a análise de tensões efectuada por espectroscopia Raman, ou por difracção de raios-X, possibilita apenas a avaliação do somatório das tensões intrínsecas e térmicas, à temperatura ambiente, e após terminado o processo de deposição.

Deve ainda ser referido que o nível de tensões residuais totais também influencia a adesão do revestimento ao substrato, sendo essa influência mais evidente, à medida que se verifica o incremento da espessura do filme [64].

### 2.6.3 A adesão dos filmes de diamante

A adesão é um dos principais factores que condicionam a durabilidade dos revestimentos. É suposto que a força de adesão dos filmes de diamante dependa do material do substrato, ou seja, para condições de deposição semelhantes, diferenças no material do substrato poderão resultar numa forte variação das características de adesão. Esta diferença pode muitas vezes estar relacionada com a natureza da interface substrato-diamante, a qual determina o formato, facetamento e força de adesão do diamante sintetizado sob condições metaestáveis [65].

A fraca adesão dos filmes de diamante aos substratos pode ser causada por um ou vários dos seguintes factores [67, 68]:

- nucleação extremamente baixa de partículas de diamante;
- co-deposição de grafite na interface entre o filme e o substrato, e/ou
- diferenças nos coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme.

Densidades de nucleação elevadas promovem a formação de grãos mais pequenos e, consequentemente, maior área de contacto entre o filme e o substrato, melhorando a adesão [64,65]. A melhoria da adesão pode começar por ser obtida através da melhoria da topografia do substrato e da sua rugosidade, antes de se dar início ao processo de deposição. Uma maior rugosidade do substrato, conduz a um incremento da área efectiva da superfície, e a uma maior resistência à propagação de fendas na zona da interface [64].

Tanto Zhu et al. [64] como Spinnewyn et al. [202] registaram diferenças significativas na adesão entre diversas amostras, sujeitas a preparações distintas. Só quando a dimensão dos poros na superfície do substrato é maior ou igual ao tamanho das partículas de diamante, é que esses mesmos poros contribuem para uma melhoria efectiva da adesão dos filmes de diamante. Foi observado por Zhu et al. [64] que a existência de C amorfo e grafite na interface, reduz as forças de ligação entre o filme e o substrato.

Como o diamante é quimicamente inerte, a sua adesão intrínseca a alguns substratos não é grande. As tensões de origem térmica já referidas, tendem a agravar o problema da adesão dos filmes de diamante aos substratos. Segundo S. J. Bull [106], os filmes de diamante depositados sobre WC-Co ou SiN, onde o nível de tensões residuais à temperatura ambiente é relativamente baixo, tendem a possuir uma melhor adesão do que esses mesmos revestimentos aplicados sobre outros substratos cerâmicos ou metálicos. Foi ainda constatado por Nesladek et al. [65] que a substituição do Co por Cu nas ligas WC-Co se tornou interessante, visto ter provocado uma redução das tensões desenvolvidas nas ligações da interface. Pelo contrário, Ling et al. [225] referiu uma fraca adesão dos filmes de diamante aos carbonetos cerâmicos. Lacunas na interface, fases não-diamante e tensões residuais inseridas nos filmes de diamante, foram provavelmente as principais razões da fraca adesão dos filmes de diamante aos substratos de carbonetos cerâmicos. As lacunas resultam da baixa densidade de nucleação nos carbonetos cerâmicos, e a formação de fases não-diamante está provavelmente relacionada com a presença do Co na superfície dos carbonetos cerâmicos e/ou com os parâmetros de deposição seleccionados. Foi referido por Buchkremer-Hermanns et al. [63] que os substratos de $Si_3N_4$ também apresentam problemas de adesão. O modo de falha adesiva na interface filme de diamante / substrato de $Si_3N_4$, é característico das séries com alta densidade de nucleação. A alta densidade de nucleação provoca uma interface bastante lisa, quase isenta de lacunas ou poros. Assim, a área de contacto é maior, pelo que a adesão deveria melhorar. No entanto, tal não se verifica. A razão para esse facto poderá estar na qualidade da interface. A selecção dos parâmetros com vista a uma alta densidade de nucleação, principalmente as altas concentrações de metano aliada a baixas pressões no interior do reactor, pode conduzir à formação de fases não-diamante, as quais reduzem a força de ligação entre o filme de diamante e o substrato cerâmico. Com condições de deposição diferentes, foi notado pelos mesmos autores que a melhoria da adesão pode ser atribuída à formação de uma película intermédia de SiC, durante o processo de nucleação.

A adesão dos filmes de diamante foi também estudada noutros tipos de substratos metálicos, tais como o W. Aparentemente, a carbonização dos substratos de W antes do processo de deposição do filme, gerou uma espessa película de WC na superfície, reduzindo a tensão intrínseca nos filmes e melhorando a adesão destes aos substratos. Numa análise de AES efectuada por Zhu et al. [64] nos locais onde se verificaram delaminações, foi observada apenas a presença de C e O na interface, indicando que o filme falha por não ter uma adequada adesão à película de carbonetos desenvolvida durante o processo de nucleação do filme, contrariamente ao que é defendido pelos mesmos autores, e evidenciado em muitos

outros trabalhos apresentados e já anteriormente referidos. Segundo Holmberg et al. [1], a adesão dos filmes de diamante à maioria dos substratos formadores de carbonetos como o Si, é normalmente suficiente, mesmo sem uma preparação especial da superfície do substrato, ou seja, recorrendo apenas a uma simples abrasão dos substratos com pó de diamante. Os filmes de diamante tendem a delaminar quando depositados em substratos não formadores de carbonetos, tais como o Cu, embora se verifiquem nucleação e crescimento do diamante sobre esses substratos. Existem ainda outros materiais, tais como o Ni, aço inoxidável e outras ligas ferrosas, nos quais o diamante tende a não nuclear e a ter uma má adesão aos substratos.

Como foi anteriormente referido, o Fe é um forte dissolvente do C. Durante o processo CVD, o C difunde-se rapidamente nos substratos ferrosos. Este facto causa normalmente fraca adesão dos filmes de diamante aos substratos ferrosos, devido à mudança das propriedades causadas pela difusão do C e pela formação de agregados de C não-diamante na superfície dos substratos. Acresce a tudo isto que existe uma diferença substancial entre o coeficiente de expansão térmica do diamante e dos substratos ferrosos, sendo assim criado um alto nível de tensões de origem térmica na interface, as quais contribuem para prejudicar a fraca adesão anteriormente referida [27].

Têm sido indicados diversos valores para a adesão dos filmes de diamante a vários substratos e filmes intermédios, obtidos essencialmente com recurso a técnicas de indentação e de arrancamento ("*pull-off tests*"). No entanto, as medições efectuadas tendem mais a estabelecer comparações entre a adesão obtida entre diversos filmes realizados com conjuntos de parâmetros de deposição diferentes, sobre um mesmo substrato, do que estabelecer termos comparativos entre a adesão de filmes de diamante obtidos com as mesmas condições de deposição sobre diversos substratos. Buchkremer-Hermanns et al. [63], em deposições efectuadas sobre $Si_3N_4$, registou valores de 23MPa para a adesão de filmes com um tamanho de grão médio, verificando um decréscimo para 13MPa quando a densidade de nucleação desceu, e o tamanho das cristalites aumentou. Estes valores foram obtidos através da realização de testes de arrancamento. Por outro lado, Glozman et al. [197] referiu ter obtido uma boa resistência de adesão entre filmes de diamante e filmes intermédios de Cr-N, depositados sobre substratos de aço, com valores da carga de indentação necessária à delaminação compreendidos entre 1000 e 1850N, dependendo da temperatura de nitruração do filme intermédio, tendo o valor máximo sido obtido para uma nitruração efectuada a 800°C.

Para os substratos que apresentam normalmente problemas de adesão, são geralmente utilizados filmes intermédios compatíveis com o material do substrato e com a formação de filmes de diamante, que possuam uma boa adesão tanto ao substrato como ao filme de diamante.

## 2.7 Filmes intermédios

### 2.7.1 Factores que conduzem à necessidade da aplicação de filmes intermédios

Está demonstrado que o diamante se forma facilmente em metais com forte apetência para a formação de carbonetos, enquanto a grafite e a fuligem tendem a formar-se nos metais que

não possuem esse mesma tendência. Está também demonstrado que é difícil fazer crescer diamante em substratos que contenham elementos do mesmo grupo do Fe, tais como o Co ou o Ni. A presença de Co como material aglutinador nos WC, mostrou retardar o crescimento do diamante, reduzindo a adesão [67]. Está assim justificada a preferência de muitos investigadores optarem pela utilização de filmes intermédios, dos mais variados materiais, e depositados pelos mais diversos processos, por forma a melhorar as condições de deposição e adesão dos filmes de diamante, a substratos que contenham os elementos atrás referidos.

Para aplicações em ferramentas de corte, tornava-se bastante mais atractivo depositar o diamante directamente sobre o aço, o que é manifestamente impossível. Além disso, caso durante o processo de deposição se verifique um amaciamento do aço, torna-se necessário rectificar esta situação durante o arrefecimento após deposição [196]. Por outro lado, as tensões devidas à diferença dos coeficientes de expansão térmica do aço e do diamante, promovem um decréscimo da adesão do filme ao substrato [195].

Muitos dos mais promissores substratos para o crescimento de filmes heteroepitaxiais de diamante possuem estrutura cúbica, como por exemplo o BN, BeO, SiC, Cu, W, Mo e Ni. O Ni possui apenas 4% da sua matriz disponível para se ligar, e podia ser um candidato ideal para deposição de filmes de diamante epitaxiais. Todavia, o forte efeito catalítico na decomposição dos hidrocarbonetos e formação de grafite a baixas pressões, impossibilita o crescimento do diamante. Apesar disto, muitos grupos já conseguiram fazer crescer diamante epitaxial em cristais únicos de Ni [201].

Uma tentativa de deposição directa de diamante em substratos de aço, permitiu observar que é possível nuclear diamante sobre estes substratos, embora com uma adesão muito fraca. Através de análises SEM, foi possível observar a existência de pequenas partículas de Fe na superfície do filme, as quais são provavelmente difundidas a partir do substrato. No lado contrário do filme (interface), não foram visíveis sinais de estruturas policristalinas. A superfície do substrato de onde o filme foi removido mostrou uma estrutura similar, e uma análise Raman do filme pelo lado da interface, confirmou a ideia de que antes da formação do filme de diamante é formada uma película de grafite [27].

### 2.7.2 Funções e propriedades requeridas aos filmes intermédios

De uma forma sucinta, poderemos afirmar que as funções requeridas aos filmes intermédios são as seguintes [269]:

- criar uma barreira de difusão do C nos substratos metálicos com Co, Ni ou Fe;
- promover uma redução da diferença de coeficientes de expansão térmica entre o diamante e o material do substrato;
- garantir uma elevada densidade de nucleação do diamante.

Assim, e também de uma forma sucinta, poderemos sumariar as propriedades que os filmes intermédios deverão possuir, com vista a garantir as funções a que estão destinados [27]:

- devem ser preferencialmente constituídos por um material refractário, capaz de suportar as altas temperaturas desenvolvidas durante o processo CVD;
- devem garantir uma boa adesão, tanto ao substrato como ao filme de diamante;

- devem actuar eficazmente contra a difusão do C nos substratos.

Para que um filme intermédio tenha uma boa adesão ao substrato, torna-se necessário que haja difusão mútua entre o substrato e o filme intermédio. Para que o filme de diamante tenha uma boa adesão ao filme intermédio, é fundamental que o filme intermédio seja capaz de formar carbonetos. Assim, e numa primeira fase, Fan et al. [27] procederam ao cálculo da difusão do Fe em diferentes materiais refractários, usando a seguinte expressão:

$$C(x,T) = \frac{A}{2\cdot(\pi\cdot D\cdot T)^{1/2}}\cdot\exp\left(\frac{-x^2}{4\cdot D\cdot T}\right) \qquad (43)$$

onde $A$ é uma constante, $x$ representa a profundidade de difusão, $D$ o coeficiente de difusão, $T$ o tempo de difusão e $C(x,T)$ a concentração de material difundido à profundidade $x$ no tempo $T$. Foi constatado por estes autores que o Fe possui uma baixa difusão no Cr, Ta e W, média no Cu, Au e Ag, e alta no Ti. Assim, seria de esperar uma boa adesão do diamante em filmes intermédios de Ti. Por outro lado, o Cu, Ag e Au não formam carbonetos. Estes não devem ser utilizados directamente como filmes intermédios, podendo no entanto ser usados como uma película base numa estrutura multi-camada. Os mesmos autores realizaram um estudo de difusão do C em diferentes filmes intermédios. Os resultados mostraram que o C tem uma alta difusão no Ti, média no Cr e Ta, e fraca no W. Assim, o Ti parece ser o material mais recomendável para a utilização como filme intermédio, embora a taxa de crescimento seja bastante baixa.

Tabela 2.6 Profundidade de difusão de alguns materiais, a 1100K, para diferentes tempos de difusão [27,202]

| ***Profundidade de difusão de alguns materiais*** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| **Difusão** | | **Profundidade de difusão** | | | |
| **Do** | **No** | **T = 5 min** | **T = 10 min** | **T = 30 min** | **T = 5 h** |
| Fe | Cr | 0.008 | 0.014 | 0.018-0.019 | 0.057 |
| Fe | Cu | 6.780 | 11.900 | 16.830 | |
| Fe | Au | 18.30 | 31.60 | 44.70 | |
| Fe | Ag | 18.09 | 31.30 | 44.20 | |
| Fe | Ta | 0.050 | 0.086 | 0.113-0.121 | 0.359 |
| Fe | Ti | 55.4 | 96.8 | 126.61-136.4 | 400.39 |
| Fe | W | 0.028 | 0.049 | 0.065-0.069 | 0.205 |
| Fe | Si | | | 1602.9 | 5068.9 |
| Ni | Si | | | 0.013 | 0.041 |
| Ni | Ti | | | 217.27 | 687.06 |
| Co | Ti | | | 197.4 | 624.25 |

Foi afirmado por Spinnewyn et al. [202] que os materiais refractários formadores de carbonetos, tais como o W, Mo, Ti e Si, preenchem o requisito relativo à expansão térmica. A tabela 2.6 permite analisar a profundidade afectada pela difusão, onde a concentração $C(x,T)$ do Fe, Ni ou Co é uma milésima parte do seu valor $C(0,T)$ na interface aço / metal refractário. Nesse trabalho, a difusão de outros elementos tais como o H ou o C, difusão da película de material refractário no aço e formação da película de carbonetos, foram desprezadas. A referida tabela, que concentra dados referentes a este trabalho e a outro

trabalho idêntico desenvolvido por Fan et al. [27], estão em perfeita sintonia quanto às excelentes características que o Cr, W e Ta apresentam como barreiras à difusão do Fe nos substratos de aço. Pelo contrário, o Si e o Ti necessitam de películas bastante espessas para constituírem uma barreira efectiva à difusão do Fe.

Numa estrutura multi-camada Mo / Ag / Nb utilizada por Nesladek et al. [195] em substratos de aço, foram utilizados materiais refractários diferentes à volta da película de Ag, para que fosse possível analisar os possíveis efeitos de difusão pela parte superior e inferior. Não foi detectada difusão do Nb na Ag, nem vice-versa, embora fosse conhecido de antemão que a solubilidade destes dois elementos um no outro é bastante baixa. Já no que diz respeito à interface Fe / Mo, esta apresenta-se bastante alargada, o que pode ser explicado pela inter-difusão do Mo no Fe. Por outro lado, na face superior, foi observada uma clara difusão do C através da barreira de Nb. Neste trabalho, foi ainda observada a difusão da Ag no Fe, e vice-versa, provando-se ainda que o Nb é uma óptima barreira à difusão do Fe.

### 2.7.3 Espessura dos filmes intermédios

A adesão dos filmes intermédios aos substratos é, na maioria dos casos, tanto maior quanto menor for a espessura dos mesmos. No entanto, esta espessura deverá ser a suficiente para evitar os efeitos de difusão atrás referidos. Tendo em atenção os diversos materiais utilizados para a realização de filmes intermédios, têm sido referidos por diversos investigadores resultados relativos a diversos trabalhos experimentais realizados até ao momento, os quais irão ser referidos seguidamente.

Spinnewyn et al. [202] verificaram que uma película de Mo de 3μm sobre substratos de aço era suficiente para evitar que o Fe atingisse a superfície. Este resultado foi confirmado por EDXA e XRD. Nas amostras providas de filmes intermédios de Mo com espessuras iguais ou inferiores a 0.3μm, foi observada apenas a deposição de uma película de C escuro. Experiências realizadas sobre amostras idênticas utilizando o processo HFCVD, não apresentaram essa mesma película de C escuro, apesar da alta concentração de Fe na superfície. Isto sugere que a sua formação resulta de um efeito combinado de difusão do Fe a partir do substrato e de um alto fluxo de C a partir da mistura gasosa de alimentação, no caso do processo de jacto de plasma de corrente contínua. Foi ainda constatado pelos mesmos autores que procedendo à abrasão com pó de diamante dos filmes intermédios mais espessos de Mo, foi conseguida uma melhoria da nucleação de duas ordens de magnitude. O diamante depositado sobre um filme de Mo espesso, mostrou uma morfologia bastante uniforme. Todavia, durante o arrefecimento até à temperatura ambiente, o filme delaminou do substrato. No mesmo trabalho, os autores verificaram que para o processo HFCVD, se registou um incremento significativo na densidade de nucleação com o incremento da espessura da película intermédia. Todavia, a densidade de nucleação manteve-se muito fraca até a espessura das películas intermédias atingir 3.4μm, valor a partir do qual não se verificou difusão do Fe para a superfície, mesmo para tempos de deposição na ordem das 5 horas.

Nesladek et al. [195], com vista a incrementar a adesão entre o filme de diamante e o substrato de aço AISI 3343, utilizando o processo MPCVD, recorreram a uma estrutura multi-camada do tipo SRM (*Stress-Relief Multilayer*) depositada por "*sputtering*", a qual era constituída por 0.02μm de Mo, 2 a 25μm de Ag e 0.02μm de Nb. Esta película

extremamente fina de Nb, mostrou-se perfeitamente suficiente para suster a difusão do Fe, permitindo a difusão do C nessa mesma película de Nb e a obtenção de filmes praticamente isentos de fases de C do tipo $sp^2$.

Ralchenko et al. [28], por sua vez, efectuaram experiências com filmes intermédios de W com uma espessura compreendida entre os 15 e os 45μm, sobre substratos de aço rápido com 17% de W e 4% de Cr. Estes filmes intermédios de W foram obtidos por CVD, com uma mistura gasosa composta por $WF_6 + H_2$. Dado a deposição destas películas intermédias ter sido efectuada a cerca de 550ºC, a difusão da superfície activada resultou na formação de cristalites de W com dimensões compreendidas entre 2 e 3μm, e uma rugosidade média da mesma ordem de grandeza. De forma a que fosse examinada a dependência da morfologia do filme de diamante sobre o relevo da película intermédia de W, foi polida uma parte deste filme, até ficar com um acabamento espelhado, tendo a parte restante da superfície permanecido com a morfologia que possuía após a deposição do W. Foi obtido um filme de diamante uniforme, com um tamanho de grão de cerca de 10μm sobre o W polido, enquanto no W não polido foram observados aglomerados de diamante do tipo "couve-flor", com um tamanho de grão ligeiramente inferior. Foi ainda observado que os diversos filmes de diamante, depositados sobre várias amostras previamente revestidas com uma película intermédia de W, reproduziam as peculiaridades do relevo do W. Testes de indentação efectuados sobre estes filmes de diamante, permitiram observar que a adesão do filme de diamante à película intermédia de W era muito boa, assim como a adesão desta ao substrato de aço. A nucleação foi incrementada, quando as amostras já providas do filme intermédio foram mergulhadas num banho ultra-sónico, contendo pó de diamante ultra-fino de 5nm. Também Cappelli et al. [203] se referiram à eficácia das películas intermédias de W como barreira à migração do Co a partir dos metais duros (*cermet's*), permitindo a criação de uma plataforma formadora de carbonetos que favorece o crescimento do diamante.

Por seu lado, Spinnewyn et al. [202] efectuaram comparações entre a utilização de filmes intermédios de W e Mo, verificando que para a síntese de diamante por HFCVD em substratos de aço inoxidável AISI 316, a densidade de nucleação sobre os filmes intermédios de W foi muito semelhante à obtida sobre películas análogas de Mo, sendo em ambos os casos inferior a $10^4$ partículas·$cm^{-2}$. Esta situação manteve-se inalterada mesmo para espessuras do filme intermédio de 8μm, onde as análises efectuadas pelos autores por EDXA e XRD provaram não existir difusão do Fe na superfície. Em experiências efectuadas por outros métodos de deposição apresentadas no mesmo trabalho, constataram que a utilização de filmes intermédios de W com espessuras inferiores a 0.2μm em amostras de aço 80VrV2, conduzia à delaminação parcial dos filmes na deposição do diamante por plasma de corrente contínua, verificando-se influência da difusão do Fe. Utilizando o método de tocha oxiacetilénica, os mesmos investigadores registaram uma maior densidade de nucleação, conduzindo à formação de um filme completo, onde foi encontrado algum Fe.

J. Ahn et al. [15], entre várias experiências relatadas no seu trabalho, referiu como solução promissora a utilização de filmes intermédios de Si obtidos por "*sputtering*", quando utilizados como película tampão para a síntese de diamante sobre substratos de aço inoxidável AISI 304. Estes autores constataram que a morfologia das partículas de diamante formadas sobre a película intermédia de Si, mostrou ser constituída por partículas de menores dimensões e menos facetadas do que as obtidas directamente sobre substratos de Si. Infelizmente, estes autores não disponibilizaram dados sobre a espessura da película de Si utilizada no seu trabalho.

Utilizando substratos de WC-Co, Nesladek et al. [65] estudaram o efeito da espessura de filmes intermédios de Ti, tendo para o efeito utilizado espessuras compreendidas entre 0.5 e 3μm. Estes investigadores sentiram que, com o incremento da espessura do filme intermédio, a tenacidade da interface diamante / Ti diminuiu. Devido ao facto da morfologia / rugosidade da película de Ti mudar em função da espessura, os autores assumiram como provável a relação desta mudança com o decréscimo da tenacidade interfacial. Tendo por base substratos de aço magnético com um teor em C de 2% e um teor em Si de 12%, Weiser et al. [200] utilizaram películas intermédias de Ti realizadas por implantação iónica, as quais mostraram possuir uma boa eficácia para deposições efectuadas a 900ºC, até tempos de deposição máximos de 6 horas. No entanto, após 6 horas a 1000ºC, a barreira de Ti deixou de inibir a formação de fuligem. A esta temperatura, a barreira de Ti só foi eficaz durante 5 minutos.

Também as películas de TiN efectuadas por PVD, de uso mais generalizado em aplicações tribológicas, têm sido alvo de várias experiências como filmes intermédios. Shih et al. [211] realizaram um estudo comparativo de três filmes intermédios distintos, aplicados sobre substratos de aço SKD 61: Mo / Ni / Mo com 6500Å de espessura, Mo com 1000Å de espessura e TiN com 3μm de espessura. Estes autores verificaram que tanto a estrutura multi-camada Mo / Ni / Mo como o filme único de TiN mostraram possuir óptimas características como barreira à difusão do C nas ligas ferrosas. Em testes tribológicos efectuados nesse mesmo trabalho, foi possível constatar que a adesão dos filmes de diamante realizados por MPCVD às películas intermédias, registou os valores mais elevados para a estrutura multi-camada Mo / Ni / Mo, tendo os filmes intermédios de TiN apresentado o pior desempenho. Também Weiser et al. [200] realizaram experiências com filmes intermédios de TiN de 3μm de espessura, depositados por evaporação sobre substratos de aço magnético (2% de C + 12% de Si), resultando na formação de filmes contínuos obtidos por MPCVD, os quais delaminaram, provavelmente devido à diferença de coeficientes de expansão térmica existente entre o diamante e o filme de TiN. Uma análise efectuada nesse trabalho por espectroscopia SEM, revelou a formação de uma fina película de a-C que permanece entre a película de TiN e o filme de diamante, podendo esta ser também responsável pela delaminação ocorrida.

### 2.7.4 Tendências recentes na aplicação de filmes intermédios compósitos para substratos ferrosos, e respectivos resultados

Com vista a melhorar a nucleação e adesão dos filmes de diamante sobre substratos ferrosos, foram desenvolvidos durante os anos de 1999 e 2000 alguns trabalhos que passaram a aplicar matrizes que agregavam partículas de diamante policristalino, tentando assim criar a base necessária a um melhor crescimento do diamante, criando ainda forças de ligação muito mais fortes do filme de diamante criado por CVD ao filme compósito intermédio.

Sikder et al. [201], utilizando substratos de aço inoxidável comercial, procederam a duas electrodeposições, uma apenas de Ni, seguida de outra constituída por um compósito de Ni / diamante. A película inicial de Ni possuía uma espessura aproximada de 0.5 a 1μm, a qual tinha por objectivo melhorar a adesão do compósito a depositar posteriormente. A película do compósito foi depositada com recurso a um banho de Watt, sendo constituída por Ni e por partículas de diamante com uma granulometria compreendida entre 8 e 20μm, e possuindo uma espessura final de 18 a 20μm. A primeira película de Ni foi depositada num

banho electrolítico normal, composto por $NiCl_2$ e HCl. O crescimento do diamante foi realizado num reactor pelo processo MPCVD, tendo as amostras sido submetidas a um aquecimento prévio a 900ºC durante 10 a 15 minutos no plasma de H, antes do processo CVD. Nestas condições, os autores verificaram que a forma irregular das partículas de diamante utilizadas no compósito se transformou numa forma regular cubo-octaedrica, após o processo CVD. O crescimento de filmes completos foi também observado, nas amostras providas de uma alta densidade de partículas de diamante. A análise Raman efectuada a estes filmes, permitiu constatar um pico fino centrado nos $1334cm^{-1}$, correspondendo à presença de diamante de boa qualidade, praticamente isento de tensões, sendo no entanto acompanhado por uma banda larga centrada nos $1500cm^{-1}$, a qual deverá corresponder à presença de espécies de C não-diamante no filme. Análises efectuadas por EDX revelaram a presença de pequenas quantidades de Fe nos filmes, o qual deverá ter chegado até à superfície através das juntas "partículas de diamante / Ni". Este problema foi resolvido através do reforço da película inicial de Ni de 0.5-1.0μm para 12μm de espessura, impedindo assim a migração do Fe até à superfície e melhorando a qualidade do diamante.

Também Schafer et al. [309] utilizaram um compósito, com vista à melhoria das condições de adesão dos filmes de diamante aos substratos ferrosos. Os compósitos utilizados eram constituídos por uma matriz metálica de Ni ou Cr e por partículas de diamante de granulometria compreendida entre 1 e 3μm. Este filme compósito foi realizado por electrodeposição durante um período inferior a 1 hora, resultando numa espessura de cerca de 15μm. Esta película exibiu uma adesão muito boa aos substratos de aço rápido ASP30 e ASP23 utilizados nesse trabalho. A dureza das películas de compósito electrodepositadas foi de 250HV para o Ni e 660HV para o Cr duro. Estes investigadores, para trabalharem com uma temperatura na superfície do substrato inferior a 550ºC, e utilizarem simultaneamente uma alta densidade de activação da mistura gasosa de alimentação, procederam a um arrefecimento enérgico por água do suporte de substratos. Desta forma, a dureza dos substratos manteve-se praticamente inalterada após o termo do processo de deposição, situando-se nos 63-64HRC. Foram obtidas taxas de crescimento, tanto por MPCVD como por HFCVD, na ordem dos $0.15\mu m.h^{-1}$, com uma densidade de nucleação na ordem das $10^6$ partículas$\cdot cm^{-2}$, resultando numa espessura final dos filmes de diamante de 3 a 5μm.

A boa adesão registada pelos filmes de diamante ao conjunto aço / película de compósito fica a dever-se, segundo os autores, à boa tenacidade exibida pelas interfaces diamante / filme compósito e filme compósito / substrato de aço. São assim apontadas três razões fundamentais para o sucesso relativo das soluções testadas nesse trabalho:

- compensação parcial das tensões térmicas induzidas, através da deformação plástica da matriz metálica,
- redução do nível de tensões na interface devido à existência de uma interface adicional e à presença de carbonetos com coeficientes de expansão térmica intermédios, e
- ligação do filme de diamante em formação às partículas de diamante incorporadas na matriz do compósito, bem como aos carbonetos formados durante o processo de deposição.

Testes de maquinagem efectuados nesse mesmo trabalho, permitiram concluir que as ferramentas revestidas com diamante por CVD apresentaram um desempenho inferior ao exibido tanto pelas ferramentas de metal duro, como pelas ferramentas de diamante policristalino, normalmente designadas por PCD. Segundo os autores, este facto poderá estar

relacionado com a rugosidade da superfície, reduzida espessura do filme de diamante, e limitações de carga inerentes ao sistema diamante / filme intermédio / aço testado.

Resende et al. [310] utilizaram recentemente uma estrutura parcialmente coincidente com as estruturas anteriormente referidas, embora mais complexa. Para o efeito, utilizaram substratos de Cu, os quais, depois de polidos mecanicamente, foram sujeitos a uma electrodeposição numa solução provida de pó de diamante, com uma granulometria compreendida entre 10 e 20μm. Seguidamente, e sem qualquer preparação intercalar, as amostras foram sujeitas a uma posterior deposição de Cr. Esta película de Cr foi então sujeita a uma nitruração por descarga incandescente de corrente contínua. Seguidamente, as amostras foram mantidas a 800°C num suporte de grafite durante 30 a 60 minutos, dependendo da espessura de Cr depositado. A síntese do diamante foi realizada pelo método HFCVD. O processo de crescimento do diamante ocorreu normalmente, embora fosse notado que a espessura da película de Cr nitrurado não mostrou ser suficiente para anular a influência do Ni no crescimento do diamante, permitindo a presença de alguns aglomerados de Ni na superfície já revestida com Cr e sujeita a nitruração. Estes aglomerados foram, provavelmente, os responsáveis pela presença de quantidades significativas de espécies de C não-diamante no filme de diamante, identificadas por espectroscopia Raman, após 2 horas de deposição. Todavia, para tempos de deposição superiores, foram obtidos filmes compactos, os quais se consolidaram ao fim de 6 horas de deposição. A adesão da estrutura multi-camada, incluindo o filme de diamante, mostrou ser óptima. Após delaminação forçada, os investigadores verificaram que no substrato de Cu apenas existiam resquícios do filme de Ni. Uma análise Raman dos filmes obtidos sobre esta estrutura complexa, permitiu constatar que o desvio do pico Raman, característico do diamante, é menor do que o registado por outros autores que utilizaram películas únicas de Cr nitrurado, mostrando assim que a estrutura complexa utilizada pelo grupo de trabalho referenciado, possui uma melhor apetência para a acomodação de tensões provocadas pela diferença dos coeficientes de expansão térmica. Esta estrutura, após o crescimento de diamante por CVD, mostrou-se particularmente apta para aplicação em ferramentas abrasivas.

## 2.8 Aplicações

Desde que a produção de filmes finos de diamante sintético foi tornada possível através das técnicas de CVD, muitas tentativas têm sido realizadas no sentido de promover a sua aplicação em áreas tão distintas como os dispositivos semicondutores, electrónica, óptica e tribologia, entre outras. Com excepção das aplicações tribológicas, todas as outras requerem uma alta qualidade do diamante produzido.

Em 1994 foi apresentado no livro publicado por Spear & Dismukes [311], um quadro onde foram traçadas as expectativas de crescimento das aplicações de produtos baseados em diamante CVD. Esse quadro, expresso em milhões de dólares, encontra-se reproduzido na tabela 2.7, e inclui previsões até ao ano 2020, as quais se reportam naturalmente à data em que foram produzidas, reflectindo no entanto uma perspectiva optimista para este tipo de revestimentos.

Tabela 2.7 Perspectivas de utilização de produtos de diamante CVD entre 1993 e 2020, valores em milhões de dólares [311]

| Classe de produtos | 1992 | 1995 | 2000 | 2010 | 2020 |
|---|---|---|---|---|---|
| Pós e gemas | ---- | 5 | 15 | 25 | 100 |
| Ferramentas de corte e componentes de desgaste | 5 | 45 | 225 | 575 | 1300 |
| Controlo térmico e isolamento eléctrico | 1 | 25 | 135 | 350 | 900 |
| Sensores, cátodos frios e outros componentes electrónicos | ---- | 6 | 560 | 2600 | 12000 |
| Janelas, membranas, máscaras e outros componentes ópticos | <1 | 15 | 125 | 500 | 1000 |
| Acústica | 4 | 5 | 15 | 25 | 75 |
| Revestimentos de protecção e materiais estruturais (não-ópticos) | ---- | 5 | 25 | 250 | 500 |
| Total | 10 | 106 | 1100 | 4325 | 15875 |

Tentando sistematizar a abordagem a um assunto tão abrangente, serão apresentadas seguidamente algumas tabelas recolhidas na literatura consultada que, de uma forma sucinta, indicam as áreas de aplicação genérica, as aplicações específicas e as propriedades principais que estão na origem da selecção para esse tipo de aplicação.

Tabela 2.8 Aplicações actuais e potenciais aplicações futuras dos revestimentos de diamante por CVD [42]

| Área de Aplicação | Exemplos de Aplicação | Propriedades físicas requeridas ao diamante |
|---|---|---|
| Ferramentas de corte ou de esmerilamento | Insertos<br>Brocas helicoidais<br>Mós de afiar<br>Lâminas industriais<br>Mandris de contorno interno<br>Equipamentos para minas<br>Discos de corte<br>Bisturis cirúrgicos<br>Serras | Elevada dureza<br>Elevada resistência ao desgaste<br>Elevada resistência e rigidez<br>Boas propr. de lubrificação<br>Inércia química geral |
| Componentes sujeitos a desgaste | Rolamentos de esferas<br>Bocais de injectores<br>Válvulas de suspensões<br>Terminal de extensão<br>Vedações de bombas<br>Revestimento de discos duros<br>Componentes de motores<br>Implantes mecânicos<br>Esferas de rolamentos<br>Extremidades de riscadores<br>Máquinas têxteis | Elevada dureza<br>Elevada resistência ao desgaste<br>Elevada resistência e rigidez<br>Boas propr. de lubrificação<br>Inércia química geral |
| Revestimentos acústicos | Diafragmas de altifalantes | Alta velocidade de propagação sonora<br>Alta rigidez<br>Baixo peso |

| | | |
|---|---|---|
| Protecção da difusão / corrosão | Cadinhos<br>Barreiras iónicas (Sódio)<br>Revestimento de fibras<br>Recipientes de reacção | Inércia química geral<br>Alta rigidez e resistência<br>Boa resistência à temperatura |
| Revestimentos ópticos | Protecção *laser*<br>Fibras ópticas<br>Janelas de raios-X<br>Anti-reflexo<br>Janelas de UV e IR<br>Cúpula de antena de radar | Transparência aos UV<br>Boa resistência às radiações |
| Equipamentos fotónicos | Detectores de radiações<br>Interruptores | Elevado intervalo de banda |
| Controlo térmico | Dissipadores de díodos<br>Dissipadores de processadores PC<br>Impressoras térmicas<br>Dissipadores de alvos | Alta condutividade térmica<br>Alta resistividade eléctrica |
| Dispositivos semicondutores | Transístores de alta potência<br>Microondas de alta potência<br>Elementos fotovoltaicos<br>Resistências<br>Condensadores<br>Transístores de efeito de campo<br>Sensores de UV<br>Circuitos integrados | Alta resistência dieléctrica<br>Alta condutividade térmica<br>Boa resistência à temperatura<br>Boa resistência a radiações<br>Capacidade de suportar alta potência<br>Bom comportamento a alta-frequência<br>Baixa resistência de saturação |

Atendendo ao âmbito deste trabalho, são as aplicações na área da mecânica e, mais concretamente, da tribologia, que possuem maior interesse. Dentro desta área, os investigadores têm investido grande parte do seu esforço de pesquisa na procura das melhores soluções para aumentar a capacidade das ferramentas de corte, tentando incrementar as velocidades de corte e o tempo de vida das ferramentas. Para tal, foram já experimentadas com sucesso algumas alternativas intercalares, tais como as ferramentas de corte de diamante policristalino sinterizado (PCD), com vista à melhoria das condições de corte de materiais cerâmicos, fibras de carbono, materiais compósitos, ligas hipereutecticas de Al-Si, plásticos reforçados, vidros, pedras, etc. Todavia, a introdução das ferramentas PCD trouxe alguns problemas [203]:

- a presença do Co é um local preferencial de falha durante as operações de maquinagem,
- o custo comparativo das ferramentas PCD relativamente às de WC-Co é muito elevado, devido aos custos elevados de preparação e
- o número reduzido de arestas de corte efectivas (apenas uma), comparativamente às 8 arestas disponibilizadas pelos insertos planos revestidos por PVD ou CVD.

Estes problemas, tornam o uso comercial de ferramentas PCD pouco recomendável. Tem assim surgido um interesse crescente pelo desenvolvimento de filmes finos de diamante depositados por CVD. Com este processo, poderá ser possível revestir formas tridimensionais e produzir revestimentos num vasto número de insertos em cada deposição. No entanto, os materiais mais óbvios para servirem de substrato seriam os WC-Co e os aços. Pelos motivos atrás referidos, existem ainda fortes limitações à deposição do diamante sobre estes substratos, pelo que decorrem ainda vários trabalhos de investigação que perseguem esse mesmo objectivo.

# 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

## 3.1 Objectivos do trabalho prático

O crescimento de filmes de diamante em substratos de aço, apresenta os problemas já referidos na revisão bibliográfica. Atendendo ao uso vulgar do aço como material de base para a construção de inúmeros componentes mecânicos, às óptimas características apresentadas pelo diamante, e às novas tecnologias que tornaram possível a sua síntese sob a forma de filme, estavam criadas as condições para os investigadores congregarem esforços, no sentido de tornar a sua junção possível.

As tentativas de crescimento de filmes em substratos de aço, tem passado invariavelmente pela utilização de filmes intermédios, embora os progressos conseguidos, tenham ficado um pouco aquém do esperado.

Partindo dos resultados publicados mais recentemente por alguns grupos de investigação nesta área, este trabalho teve como principais objectivos:

- seleccionar e optimizar as características dos filmes intermédios;
- optimizar as condições de síntese de filmes de diamante por CVD;
- testar a sua eficácia, através de ensaios de micro-abrasão.

## 3.2 Planeamento dos trabalhos experimentais

Numa fase introdutória, foi prevista uma repartição equitativa do tempo dedicado aos trabalhos experimentais pela pesquisa do melhor filme, ou conjunto de filmes intermédios, que permitissem a deposição de diamante com sucesso em substratos ferrosos, e o estudo dos mecanismos de desgaste associados aos ensaios tribológicos que estavam planeados.

Na prática, a tarefa de pesquisa de filmes intermédios que permitissem a obtenção de filmes de diamante, com condições mínimas para a realização de ensaios tribológicos, prolongou-se por um período de tempo muito maior que o inicialmente previsto. Efectivamente, as dificuldades sentidas na obtenção de filmes intermédios, que cumprissem os requisitos impostos pelas características próprias do processo de deposição CVD, aliadas à diversidade de parâmetros que se tornaram necessário controlar, e à sensibilidade do processo de deposição, conduziram a inúmeras tentativas de deposição fracassadas, as quais permitiam no entanto tirar algumas ilações, extremamente úteis para a evolução do trabalho em novas direcções. Assim, a repartição do tempo dedicado a cada uma das tarefas, acabou por se situar na ordem dos 90%-10%.

Para a realização dos trabalhos experimentais, foram elaboradas duas metodologias de trabalho diferentes, as quais se encontram esquematizadas nas figuras seguintes:

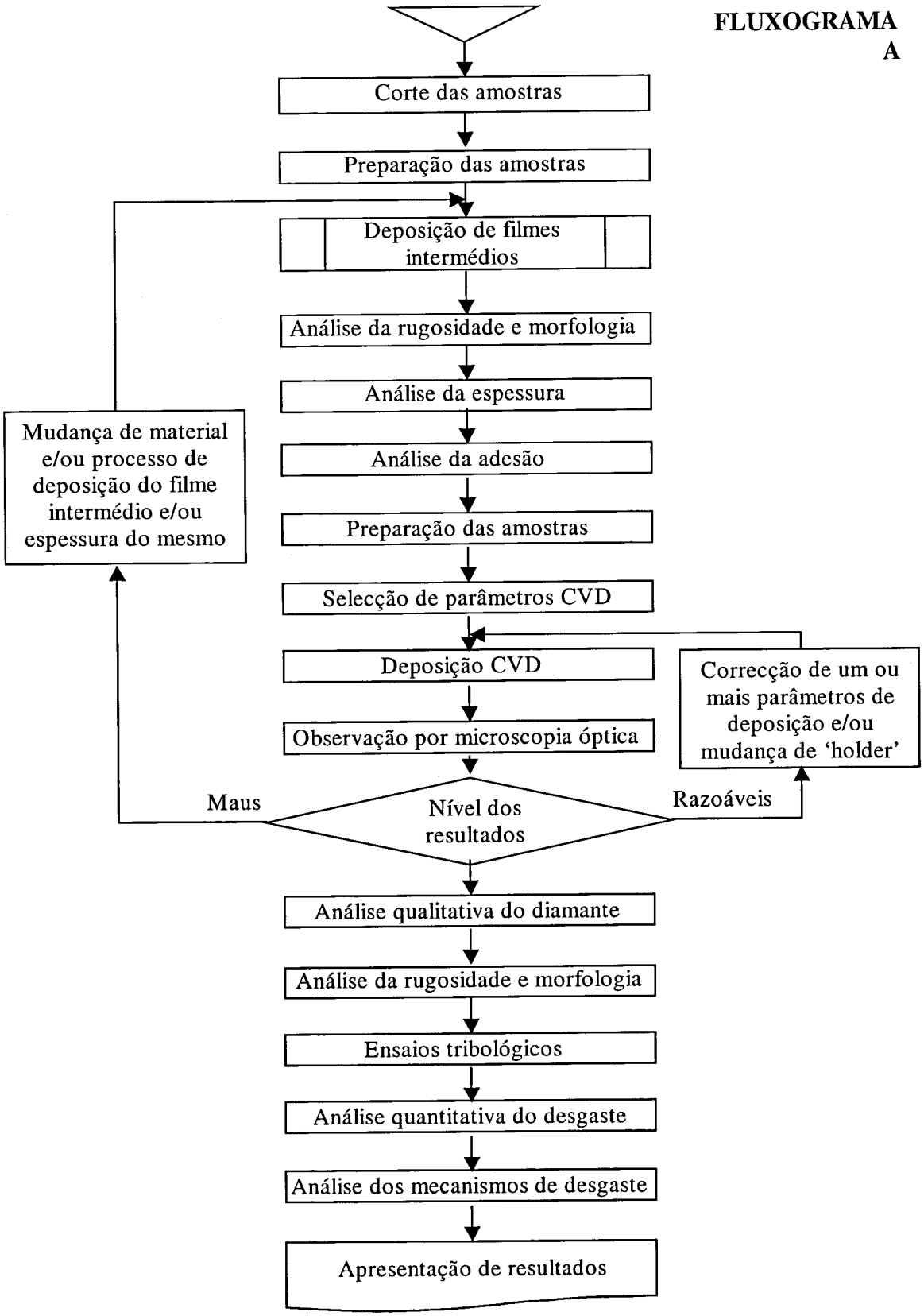



Figura 3.1 Fluxograma de orientação para os trabalhos experimentais: hipótese A

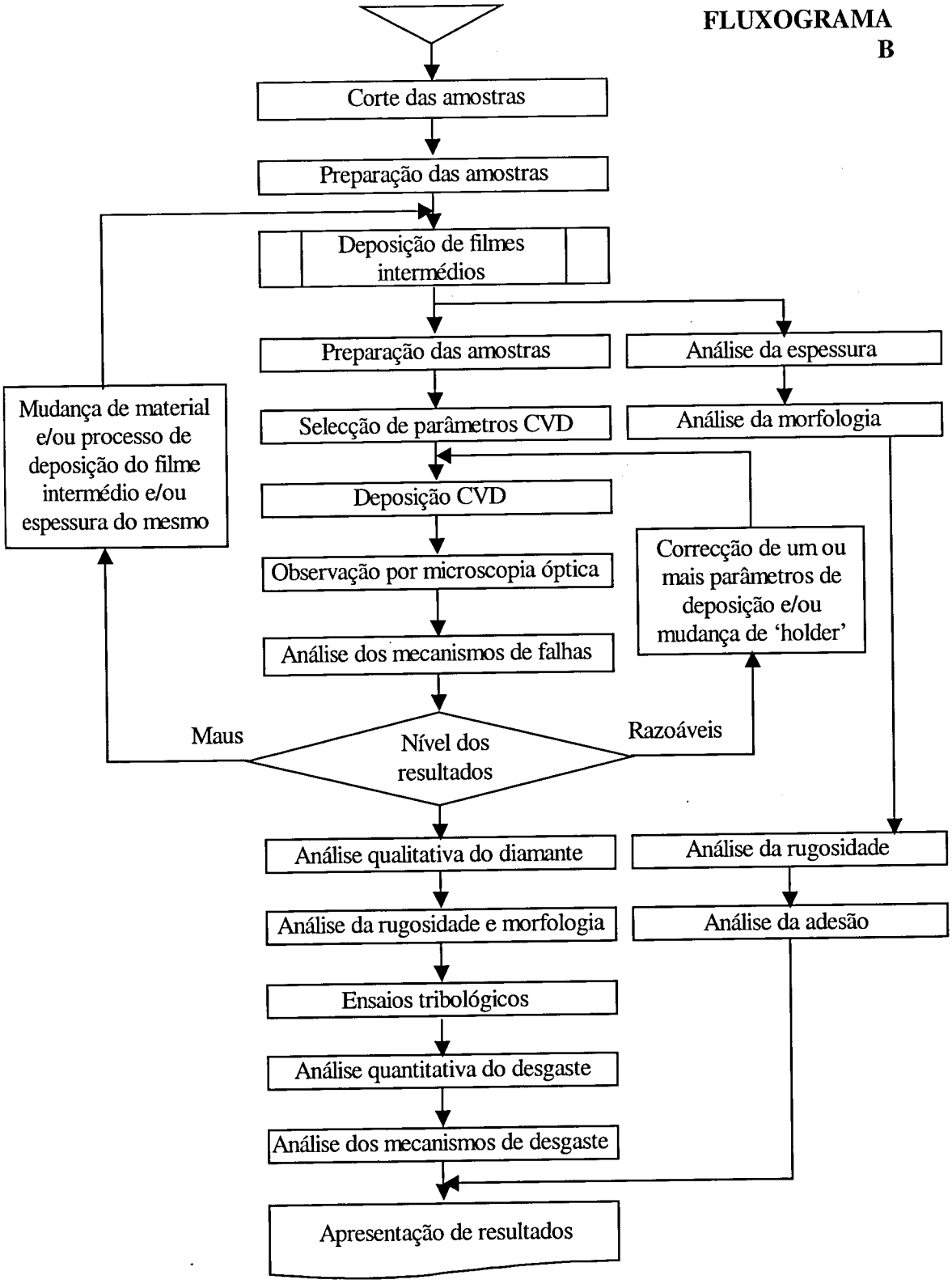



Figura 3.2 Fluxograma de orientação para os trabalhos experimentais: hipótese B

O fluxograma A apresenta uma sequência mais correcta das diversas etapas que deveriam ser percorridas na procura da solução que melhor servisse os objectivos deste trabalho. No entanto, o fluxograma B acabou por se mostrar mais funcional no caso concreto deste trabalho, devido aos seguintes factores:

- na maioria dos casos, os filmes intermédios foram realizados por diversas entidades comerciais, as quais pretendiam sempre realizar o pré-revestimento no maior número de amostras possível, de uma só vez. Este facto, possuía no entanto a vantagem de reduzir a probabilidade de não reprodutibilidade das condições de deposição, permitindo assim o teste de várias condições de síntese, tendo por base o(s) mesmo(s) filme(s) intermédio(s);
- dispersão dos equipamentos de análise disponíveis, os quais se repartiam pelo CEMUP, Universidade de Aveiro e Universidade do Minho;
- disponibilidade dos equipamentos, devido a avarias e a taxas de ocupação elevadas, consoante os casos;
- disponibilidade de ocupação do reactor CVD;
- necessidade de evolução do trabalho, conjugando todos os factores atrás referidos.

Assim, a análise dos filmes intermédios não foi realizada de forma exaustiva, antes de se darem início às deposições de diamante por CVD. Foi dada prioridade à deposição de diamante logo que os filmes intermédios eram disponibilizados, sendo estudados em paralelo os problemas surgidos com a deposição CVD, e os eventuais defeitos ou problemas apresentados pelos filmes intermédios.

A opção por este tipo de abordagem permitiu, de uma forma mais célere, tomar a decisão de abandonar determinadas vias de investigação, entendidas inicialmente como promissoras, redireccionando o rumo dos estudos, com vista à resolução dos problemas. O estudo paralelo dos filmes intermédios permitia tirar algumas conclusões sobre os problemas entretanto sentidos na deposição CVD.

Apesar de não ser tecnicamente a via mais correcta para uma investigação solidamente apoiada, a alternativa do fluxograma B permitiu uma maior agilidade na correcção dos erros entretanto cometidos, conduzindo a soluções eficazes num período de tempo relativamente curto, atendendo ao desafio que constituía a realização de revestimentos de diamante em substratos ferrosos.

## 3.3 Equipamento utilizado nos trabalhos experimentais

Neste capítulo será efectuada uma breve abordagem ao equipamento utilizado nos trabalhos experimentais. Serão indicados os princípios de funcionamento, a marca e modelo, potencialidades e limitações, e localização dos equipamentos mais relevantes, utilizados tanto na deposição CVD como na análise das películas intermédias e filmes de diamante.

Os equipamentos utilizados para as deposições dos filmes intermédios, tais como tinas de electrodeposição e equipamentos de deposição por PVD não serão descritos, visto a deposição dessas películas intermédias ter sido encarada como uma prestação de serviços, numa perspectiva estritamente comercial.

### 3.3.1 Equipamento de deposição CVD

As deposições de filmes de diamante foram realizadas num sistema MP-CVD ASTeX-PDS 18, onde o plasma é activado por microondas a 2.45GHz. Na figura 3.3 poderá ser observada uma imagem do aspecto global do equipamento.

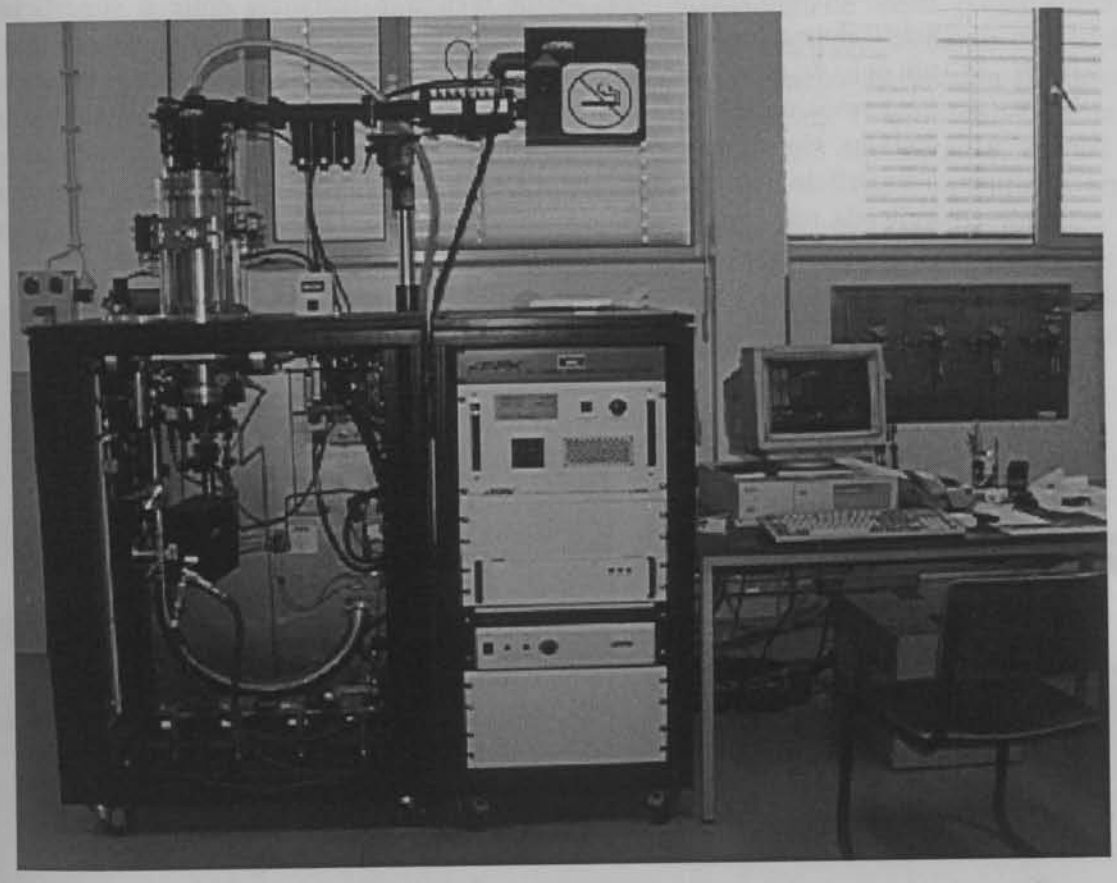


Figura 3.3 Imagem do aspecto global do sistema ASTeX-PDS 18

Este sistema é constituído essencialmente pelos seguintes componentes:

- Reactor: câmara cilíndrica de aço inoxidável electropolido, refrigerada por água, possuindo uma porta para colocação e remoção das amostras, e várias janelas para monitorização do processo de deposição. Pode ser observada uma imagem do reactor na figura 3.4. O reactor é ainda composto por diversos sub-componentes:

    - na extremidade superior do reactor encontra-se montada uma "antena" de microondas, com um anel ressoador, ligada à extremidade do guia de ondas. Este conjunto tem como função limitar o volume do plasma dentro do reactor, evitando o ataque químico e consequente erosão que o contacto do plasma com as paredes ou janelas poderia provocar. A potência reflectida deve ser mantida abaixo dos 10% da potência de microondas solicitada, de forma a evitar danos no gerador de microondas e a melhorar a eficiência energética do sistema;

- na parte superior da câmara está ainda montada uma janela de microondas, por onde se efectua a passagem da radiação, garantindo simultaneamente a estanquicidade do reactor, devido ao facto dessa mesma janela se encontrar pressionada contra selos de vedação de alumínio;
- na extremidade inferior da câmara está instalado um êmbolo refrigerado interiormente, o qual serve de base ao suporte porta-amostras. Este êmbolo é capaz de se deslocar verticalmente através do accionamento de um motor passo-a-passo, permitindo assim regular a distância entre a superfície do substrato e a fonte do plasma. A estanquicidade deste êmbolo é garantida por um selo de cobre. No interior do êmbolo encontra-se alojado um termopar, o qual envia uma leitura da temperatura a que se encontra essa zona interior do êmbolo. No entanto, devido ao elevado número de interfaces existentes entre a superfície do substrato e a zona onde se encontra o termopar, a temperatura indicada não possui qualquer relação com a temperatura a que se encontra efectivamente a superfície do substrato;

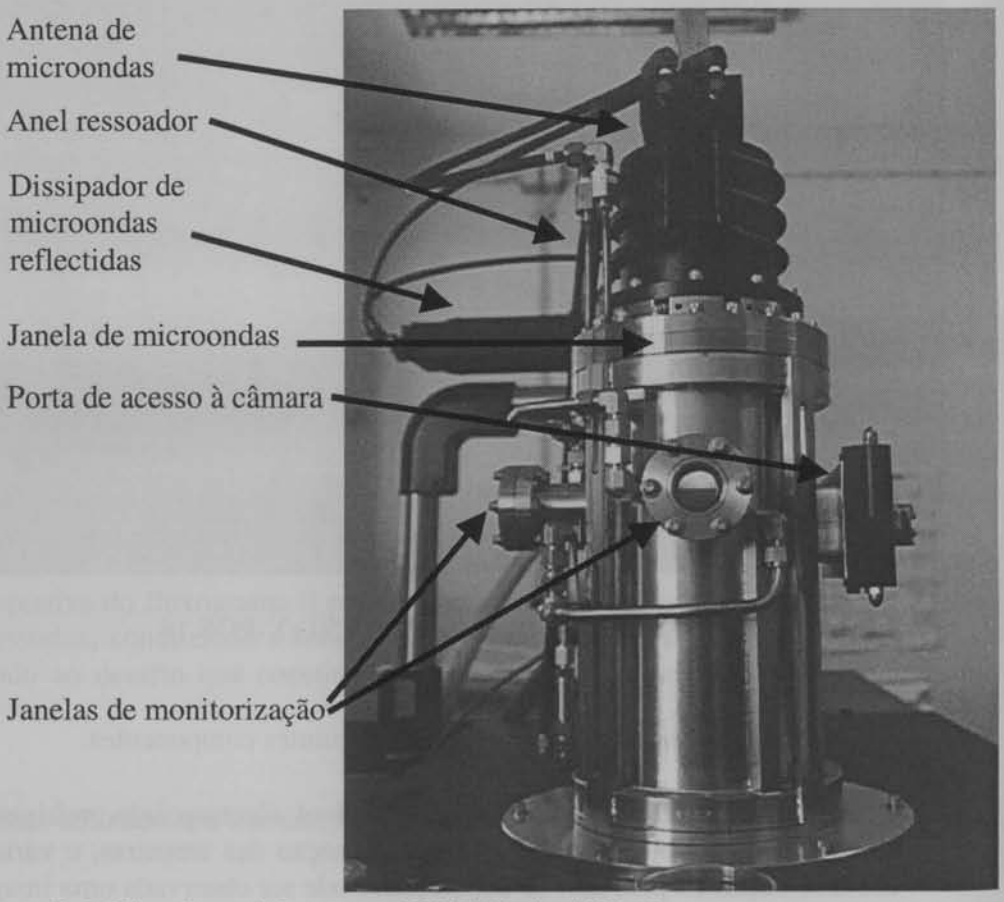



Figura 3.4 Vista lateral do reactor MPCVD da ASTeX

- ao reactor estão ainda ligadas quatro linhas de gases, das quais apenas três estavam em uso na fase final dos trabalhos. Na fase inicial, estavam disponíveis apenas uma linha para $H_2$ e outra linha para $CH_4$. Posteriormente, foi colocada em funcionamento mais uma linha, destinada ao $O_2$;
- está ainda ligado ao reactor um sistema de baixo vácuo por bomba rotativa, existindo ainda uma derivação para acoplamento de bomba turbo-molecular, destinada a alto vácuo.

- Gerador de microondas: a unidade de microondas é constituída por um gerador de microondas ASTeX A5000 e pelos guias de ondas:
  - o gerador de microondas propriamente dito é constituído por uma fonte de alimentação de alta tensão, refrigerada a água/ar e por uma cabeça de microondas, refrigerada a ar. A potência de microondas fornecida pelo gerador pode ser regulada entre os 500W e os 5kW, a uma frequência de 2.45 GHz. A variação natural em carga ("ripple") é de 1% do valor fornecido;
  - à saída da cabeça de microondas encontra-se o guia de ondas, o qual conduz as microondas em modo $TE_{10}$ no interior de um tubo metálico de secção rectangular, refrigerado por água, até ao acoplamento de plasma simétrico, cuja função consiste em converter o modo $TE_{10}$ para $TM_{01}$. Sensivelmente a meio do guia de ondas, encontra-se instalado um sintonizador, o qual é constituído por três veios metálicos de curso controlado, permitindo uma regulação normalmente orientada para a redução da potência reflectida;
  - pode ainda ser encontrado um dissipador de microondas reflectidas logo à saída da cabeça de microondas, o qual permite absorver a potência reflectida quando se verificam variações bruscas de potência, evitando assim possíveis danos irreversíveis na cabeça de microondas por reflexão.

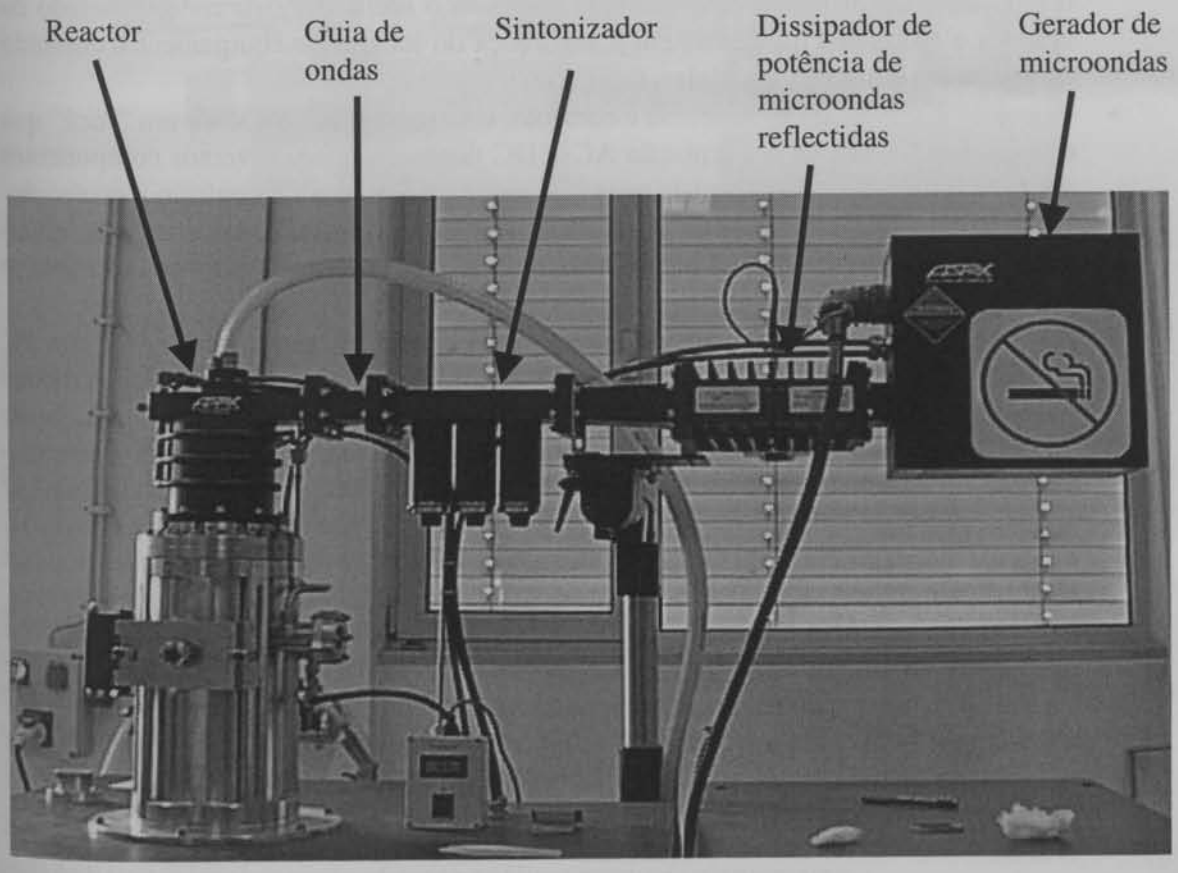



Figura 3.5 Imagem da parte superior do sistema ASTeX-PDS 18

- Sistema de vácuo: a evacuação do ar e gases da câmara é assegurada por um sistema de vácuo constituído por uma única bomba rotativa com um fluxo normal de 35m$^3$/h (30 m$^3$/h pelo método *Pneurop*) e pressão limite total de 0.005mbar, equipada com

uma válvula anti-retorno, capaz de produzir uma pressão de ~1 Torr dentro da câmara. Este valor, sendo suficiente para os casos de deposição CVD, torna-se no entanto escasso para proceder à limpeza do reactor antes das deposições pois, principalmente na fase de nucleação, o estado de limpeza da superfície do substrato assume particular importância. A evacuação dos gases pode ser realizada através de um percurso directo ou de um percurso controlado. No primeiro, os gases atravessam directamente um tubo de secção elevada, o qual permite caudais elevados, sendo o mais apropriado para a realização de um vácuo inicial ou da ventilação da câmara. No caso do percurso controlado, o tubo principal é interrompido por uma válvula de acção automática, obrigando os gases a percorrer um caminho alternativo através dum tubo de secção bastante menor, que controla o fluxo total que o atravessa. Este é o modo normalmente utilizado durante o processo de deposição e manutenção do plasma, visto permitir um melhor controlo do fluxo e pressão total dentro do reactor.

- Central de controlo de fluxo de gases: o sistema PDS 18 está dotado de um controlo para 4 (+2) linhas de gases independentes, com controladores de fluxo de massa. A alimentação dos gases é realizada através de tubos de aço inoxidável, os quais se encontram ligados com acessórios normalizados e dotados de anilhas metálicas do tipo VCR nas uniões. O sistema de gases é controlado a partir de um sistema informático dotado de um *software* próprio. A instalação das garrafas dos gases de alimentação do sistema está situada num abrigo anexo ao edifício onde está inserido o laboratório, construído propositadamente para o efeito. O sistema está dotado de alarmes e bloqueios que garantem a segurança do local e do equipamento, cortando os fluxos em situações anómalas, tais como quebras de energia.
- Painel de distribuição de potência e controlo: o sistema está dotado de um "*rack*" que comporta as fontes de alimentação AC e DC necessárias aos diversos componentes anteriormente referidos, as quais possuem sistemas isolados de controlo e protecção. Existe ainda no painel frontal deste sistema um écran LCD que permite a leitura rápida dos parâmetros que necessitam de um controlo mais rigoroso durante o processo de deposição.
- Sistema informático: o funcionamento do equipamento é gerido através de um PC *Hewllet Packard Vectra VL 4/50*, dotado de um sistema operativo *Novell* e de um *software* específico da ASTeX, permitindo trabalhar em modo completamente automático, semi-automático e manual. Todos estes modos possuem protecção através de bloqueios e alarmes, embora com diferentes níveis de prioridade. O sistema permite ainda gravar rotinas completas de controlo dos diversos parâmetros, as quais permitem a realização de ciclos completos de deposição. Através deste sistema, a monitorização dos parâmetros de deposição e variáveis complementares, tais como a potência reflectida, potência fornecida, fluxos gasosos, temperatura no termopar e pressão no reactor, pode ser realizada em tempo real.
- Torre de arrefecimento: no abrigo onde se encontram as garrafas de gases de alimentação, está também alojada uma torre de arrefecimento responsável pela diminuição da temperatura da água que circula no circuito fechado do sistema, e que promove o arrefecimento de componentes tais como o suporte do porta-amostras e reactor.

Este equipamento está instalado no Laboratório CVD do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, tendo sido o equipamento mais solicitado durante a realização do trabalho experimental.

### 3.3.2 Equipamento de microscopia electrónica de varrimento (MEV/SEM)

Com vista à caracterização da superfície dos substratos e à espessura e morfologia dos filmes intermédios e de diamante, foram utilizados dois microscópios electrónicos de varrimento (MEV/SEM) instalados no CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto.

O primeiro microscópio trata-se de um equipamento de SEM convencional, marca JEOL e modelo JSM-35C, com uma capacidade máxima de ampliação de cerca de 35.000 vezes. Na figura 3.6 pode ser observada uma imagem do aspecto global deste equipamento.



Figura 3.6 Aspecto geral do equipamento SEM JEOL JSM-35C

O segundo microscópio, do qual é apresentada uma imagem do seu aspecto geral na figura 3.7, trata-se de um equipamento SEM de alta resolução, também de marca JEOL e modelo JSM-6301F, capaz de atingir ampliações na ordem das 350.000 vezes.

Ambos os equipamentos possuem uma resolução de 1.3nm a 30KeV e 1.5nm a 15KeV e dois modos de imagem: electrões secundários (ES) e electrões rectrodifundidos (ER). O registo das imagens pode ser realizado pelo processo fotográfico convencional (papel ou diapositivos), registo vídeo ou registo digital, através de um *software* de aquisição de imagem PAQI desenvolvido pelo próprio CEMUP.

Encontra-se ainda acoplado a estes sistemas um equipamento de microanálise por raios-X (EDS/WDS), o qual permite efectuar análises pontuais elementares.



Figura 3.7 Aspecto global do equipamento SEM JEOL JSM-6301F

No trabalho desenvolvido com estes equipamentos MEV/SEM, foi adoptada uma energia ($E_o$) para o feixe de 15 KeV e uma distância de trabalho (WD) de 15mm. Relativamente ao trabalho desenvolvido com o equipamento de microanálise por raios-X, foram utilizadas diversas energias para o feixe, procurando em cada caso específico obter a melhor relação entre a qualidade da informação obtida e a profundidade de análise mais conveniente.

### 3.3.3 Equipamento de espectroscopia Raman

As análises realizadas aos filmes de diamante por espectroscopia Raman, foram efectuadas com o auxílio de um equipamento JOBIN YVON T64000, instalado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Este sistema é baseado num conjunto de três monocromadores (um simples e um duplo, com efeito aditivo ou subtractivo). As especificações do sistema são indicadas seguidamente:

- distância focal em todos os patamares: 640mm;
- abertura : f /7.5;
- dispersão: 7Å·mm$^{-1}$ para o modo simples ou subtractivo triplo, e 2.3Å·mm$^{-1}$ para o modo aditivo triplo;
- "gratings": 76 x 76mm$^2$, com o sistema patenteado de correcção de aberrações;
- incremento: 0.0066Å (para "gratings" de 1800 linhas·mm$^{-1}$);
- amplitude mecânica: 0 a 1000nm (para "gratings" de 1800 linhas·mm$^{-1}$);
- fenda: 0 a 2mm de largura e 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ou 15mm de altura, 0 a 50mm de largura e 15mm de altura na passagem intermédia subtractiva, e 0 a 25mm de largura e 0 a 15mm de altura na entrada do espectrógrafo.

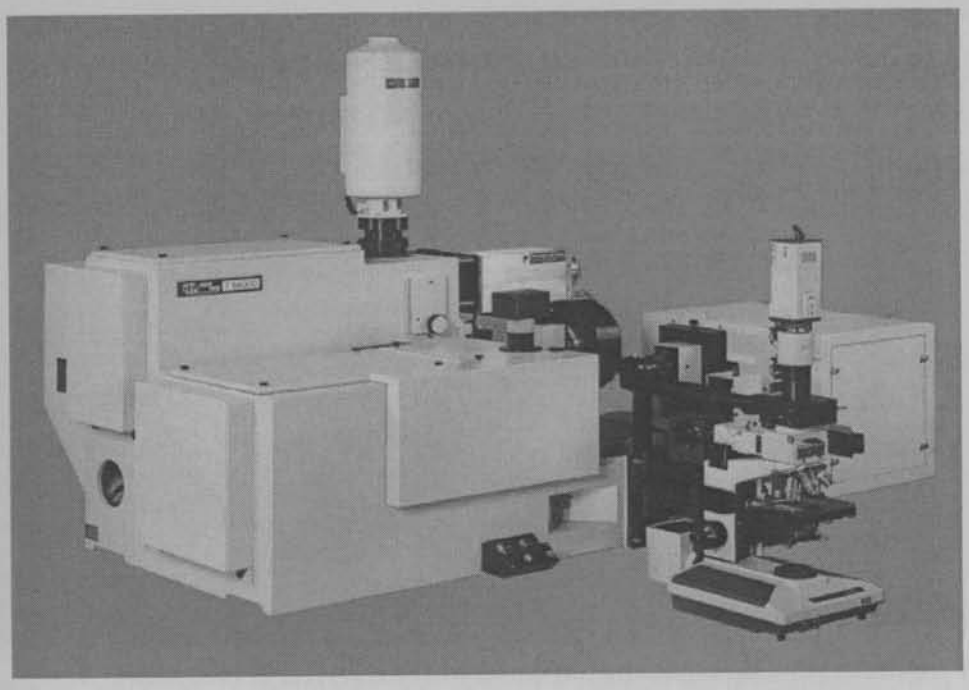


Figura 3.8 Imagem do aspecto geral do equipamento de espectroscopia Raman JOBIN YVON T 64000

O equipamento JOBIN YVON T 64000, cujo aspecto geral é mostrado na figura 3.8, é ainda auxiliado pelos seguintes sistemas:

- gerador de feixe *laser* de comprimento de onda variável, com uma potência ajustável entre 0 e 2000mW;
- sistema informático de recolha e processamento de dados, equipado com o software "Prisma" para selecção dos parâmetros de análise, recolha dos dados sob a forma de ficheiros "Prisma" e ASCII, com vista à exportação e tratamento dos dados para posterior elaboração dos espectros com o auxílio de software de uso mais corrente.

O sistema óptico é ainda constituído por três lentes, com ampliações de 20x, 50x e 100x, uma câmara CCD, um regulador de intensidade luminosa e um monitor.

### 3.3.4 Equipamento de análise AFM

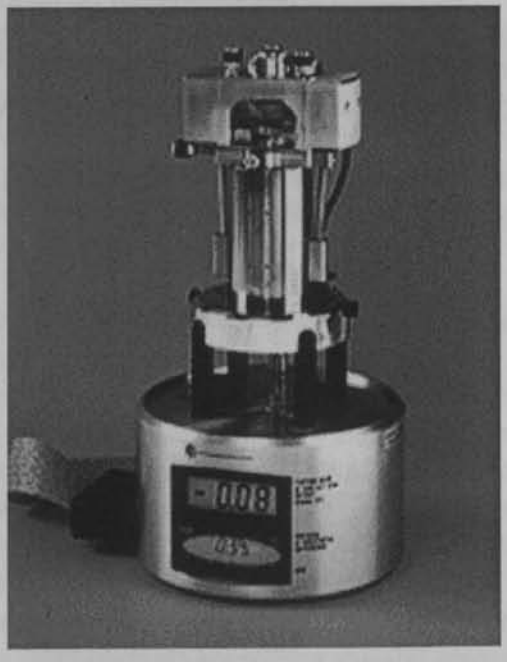
As análises de AFM foram realizadas num microscópio da Digital Instruments, provido de um controlador NanoScope III e um sistema informático de duplo monitor. Este sistema, instalado na Universidade do Minho – Polo de Braga, possui as seguintes especificações:

- área de análise máxima no plano X-Y de 10μm x 10μm e capacidade de deslocamento vertical máximo no eixo ZZ' de 2.5μm;
- erro lateral tipicamente inferior a 1% e máximo de 2%;
- resolução de 16-bit em todos os eixos e para todas as áreas de análise;
- modo de análise de "Contacto" e de "Não-Contacto".



Figura 3.9 Aspecto geral do equipamento de AFM DIGITAL INSTRUMENTS

Este equipamento, dotado de dois monitores, permite o controlo dos parâmetros de realização das análises num dos monitores, libertando o outro para a análise da imagem captada e posterior tratamento gráfico. O aspecto geral do equipamento pode ser observado na figura 3.9. O aspecto do módulo de análise do equipamento pode ser observado na figura 3.10. As limitações impostas pela reduzida área de análise e deslocamento vertical, impediram a realização de um trabalho mais aprofundado utilizando esta tecnologia.



3.10 Aspecto do módulo de análise do equipamento AFM

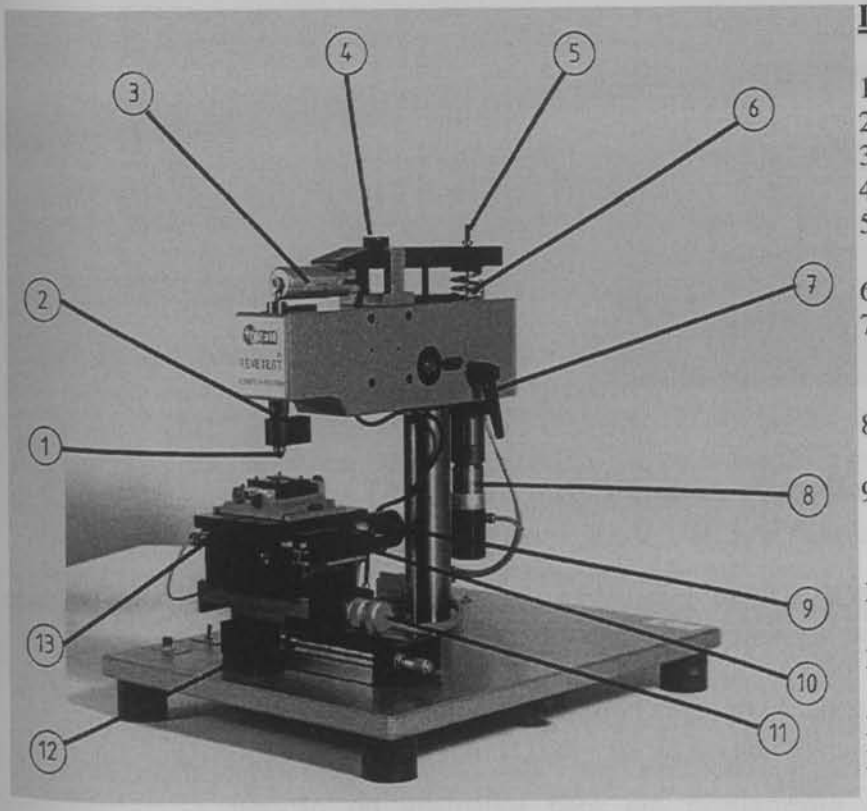
### 3.3.5 Equipamento de análise da adesão por "scratch-test"

Com vista à análise da adesão dos filmes intermédios, foi utilizado um equipamento de realização de "scratch-tests", designado por *Automatic Scratch-Tester* CSEM – REVETEST, de origem suíça. Este equipamento, desenvolvido pela CSEM, é um instrumento automático que permite medir a resistência mecânica – adesão e coesão intrínseca – de revestimentos duros e frágeis, realizados por PVD ou CVD, em substratos macios ou tenazes.

Este equipamento é constituído pelos dispositivos seguintes:

- máquina de realização dos "scratch-tests";
- unidade de controlo, e
- sistema informático de aquisição e tratamento de dados.

A máquina de realização dos "scratch-tests", que se encontra ilustrada na figura 3.11, constitui o núcleo central do sistema. É este dispositivo que possui a mesa onde são montadas as amostras, o indentador que desliza e penetra no revestimento, e o sistema de accionamento, carga e detecção de emissão acústica (EA).




**LEGENDA**

1-Indentador
2-Detector de EA
3-Célula de carga
4-Célula de carga
5-Limitador de levantamento
6-Mola de carga
7-Bloqueador de movimento vertical da cabeça
8-Motor de incremento da carga
9-Motor de accionamento da amostra em YY'
10-Indicador de deslocamento
11-Accionador manual da amostra em XX'
12-Bloqueador em XX'
13-Mesa suporte das amostras

Figura 3.11 Máquina de realização de "scratch-tests" CSEM REVETEST

Para a realização dos "scratch-tests", a amostra é apertada na mesa e deslocada transversalmente através de um posicionador manual (tipo parafuso micrométrico). A carga é transmitida gradualmente ao penetrador através de um motor comandado pela unidade de

controlo. O deslocamento longitudinal da amostra também é comandado através da mesma unidade de controlo, a qual fornece o sinal necessário ao motor de accionamento da mesa que contém a amostra. O detector de emissão acústica encontra-se acoplado ao indentador, conforme pode ser observado na figura 3.12.

A unidade de controlo é responsável pelo comando dos diversos motores presentes na máquina de realização dos "scratch-tests", permitindo assim regular a velocidade de deslocação do penetrador sobre a amostra, e conjugar esta deslocação com o incremento da aplicação da carga, que pode ser aplicada de uma forma constante ou progressiva. Este sistema permite ainda regular a sensibilidade pretendida para o sistema de emissão acústica. O sinal enviado pelo detector de emissão acústica, conjuntamente com os valores instantâneos da carga e deslocamento, são enviados pela unidade de controlo ao sistema informático, o qual é responsável pelo registo e tratamento dos dados provenientes de cada ensaio.

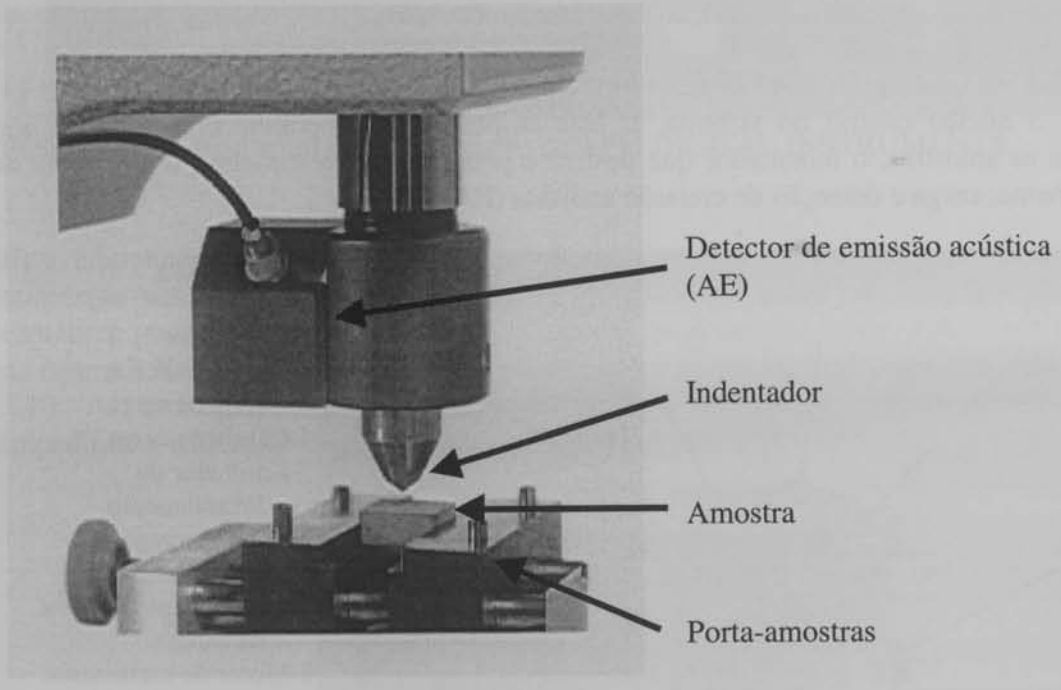



Figura 3.12 Imagem da cabeça da máquina CSEM REVETEST

O equipamento CSEM REVETEST instalado no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, possui ainda as seguintes características:

- Velocidade de translação da mesa porta-amostras: 2 – 35 $mm \cdot min^{-1}$
- Velocidade de aplicação da carga: 20 – 400 $N \cdot min^{-1}$
- Força normal: 1 – 200N
- Posicionamento das amostras: motorizado segundo YY' e manual segundo XX'
- Material do indentador: diamante

Os procedimentos habitualmente utilizados na operação deste equipamento serão descritos num capítulo posterior, quando da apresentação dos resultados obtidos nas análises efectuadas.

### 3.3.6 Equipamento de análise da rugosidade

Na análise da rugosidade, tanto dos substratos como dos filmes intermédios e de diamante, foi utilizado um rugosímetro portátil HOMMELWERKE, do tipo HOMMEL TESTER T500, do qual pode ser observada uma imagem do seu aspecto geral na figura 3.13. Trata-se de um aparelho de medida da classe de precisão 1, portátil e de fácil manuseamento, que permite a transferência dos dados de leitura recolhidos para um PC, estando para tal dotado de um *software* designado por Turbo-DataWin. Este equipamento está disponível na FEUP.



Figura 3.13 Aspecto global do rugosímetro portátil Hommel Tester T500

As principais características deste equipamento são enumeradas seguidamente:

- Critérios de avaliação das superfícies: $R_a$, $R_z$ e $R_{máx}/R_t$, segundo DIN, ISO e JIS.
- Comprimentos de base ("cut-off") disponíveis: 3
- Escalas de medição com comutação automática: 2 (até 160μm $R_{máx}$)
- Avanço motorizado.
- Apalpador T5 E.
- Alimentação por um acumulador de 9V recarregável e unidade de alimentação.
- Visualizador de cristais líquidos de 7 segmentos, o qual permite visualizar:
  - a posição do apalpador para um nivelamento preciso do aparelho, o deslocamento do apalpador durante o ciclo de medida e uma eventual ultrapassagem da escala de medida,
  - as condições e unidades de medição, bem como mensagens de erro e alerta, e
  - os valores correntes dos critérios de medição e seus parâmetros.
- Três botões de comando, sendo um utilizado para comutar entre modos de serviço, outro para iniciar o curso de medida do apalpador e, por último, outro para

seleccionar no visor os resultados da medição e para visualizar e regular as condições de medição.

- Possibilidade de medição da rugosidade em superfícies planas ou cilíndricas, interiores ou exteriores.
- Pés de suporte retracteis.
- Interface V24 / RS232. Com esta interface, e através da ligação por cabo a um PC dotado do software Turbo DataWin, é possível:
  - comandar à distância todas as funções do T500;
  - visualizar o posicionamento do apalpador, e
  - visualizar, gravar e imprimir os resultados das medições efectuadas, perfis (R e P), curva Abbott-Firestone e submeter os dados a tratamento estatístico (média, desvio padrão, máximo, mínimo, etc.).
- Existem ainda vários acessórios disponíveis, tais como calibres de rugosidade, diferentes apalpadores, coluna de medida para suporte do T500 para medições em série, etc., com os quais é possível ampliar as potencialidades do equipamento.

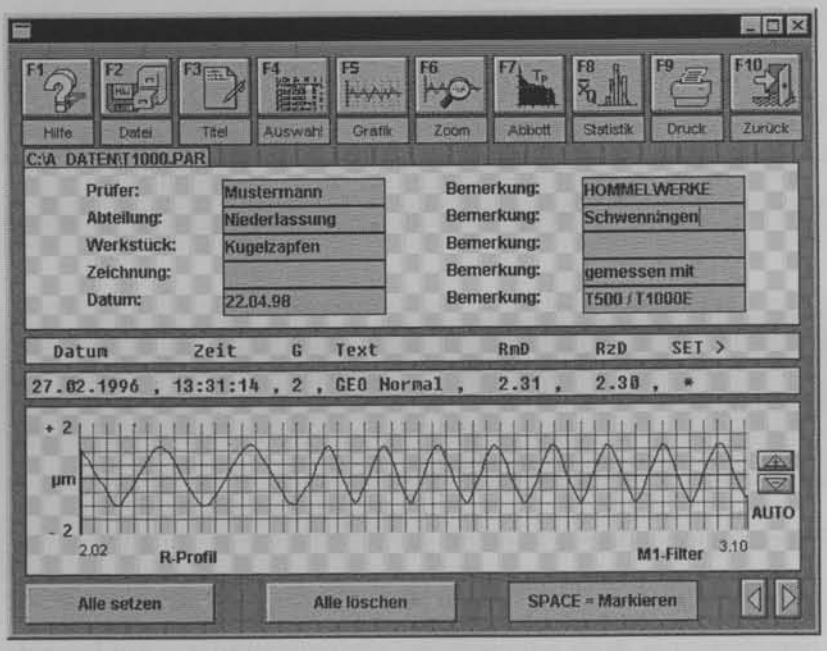



Figura 3.14 Aspecto da interface com o utilizador do *software* Turbo DataWin que acompanha o rugosímetro Hommel Tester T500 (versão em alemão)

Na figura 3.14 pode ser observado o aspecto da interface com o utilizador do *software* Turbo DataWin atrás referido. O aspecto dos relatórios que é possível extrair deste *software*, poderá ser observado neste trabalho, num dos próximos capítulos.

### 3.3.7 Equipamento utilizado na realização de ensaios tribológicos

Para a realização dos ensaios tribológicos, com vista à avaliação do comportamento dos filmes de diamante, foi utilizado um tribómetro baseado no princípio da micro-abrasão por esfera rotativa. O equipamento tem a referência de "TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER", e foi desenvolvido com base no trabalho experimental desenvolvido por I. M.

Hutchings e K. L. Rutherford do Departamento de Materiais e Metalurgia da Universidade de Cambridge, tendo sido fabricado pela firma PLINT & PARTNERS (UK), sob licença. Na figura 3.15 pode ser observada uma imagem do aspecto geral deste equipamento, que está instalado na FEUP.

Este equipamento é normalmente usado para determinar o coeficiente de desgaste em revestimentos duros ou macios, provocado por desgaste abrasivo numa configuração de "esfera em plano". A função deste tribómetro é provocar um desgaste por abrasão acelerado numa amostra revestida ou não, com o auxílio de uma solução constituída por água e pó abrasivo, estudando posteriormente a cratera de desgaste deixada na amostra. Este equipamento pode também ser usado para provocar uma cratera nos revestimentos, permitindo assim determinar a sua espessura.




Figura 3.15 Aspecto geral do equipamento PLINT TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER, instalado no Laboratório do CETRIB - FEUP

Neste equipamento, a esfera é submetida a uma pressão exercida pelo veio motor, girando solidariamente com este a uma velocidade previamente regulada no controlador. O movimento promove o arrastamento das partículas abrasivas da solução, que vão sendo introduzidas no contacto com o auxílio de uma bomba. O contacto entre a esfera e a superfície plana da amostra é do tipo não-conforme. A pressão de contacto entre a esfera e a superfície da amostra é regulada através da colocação de massas num suporte suspenso de um braço apropriado.

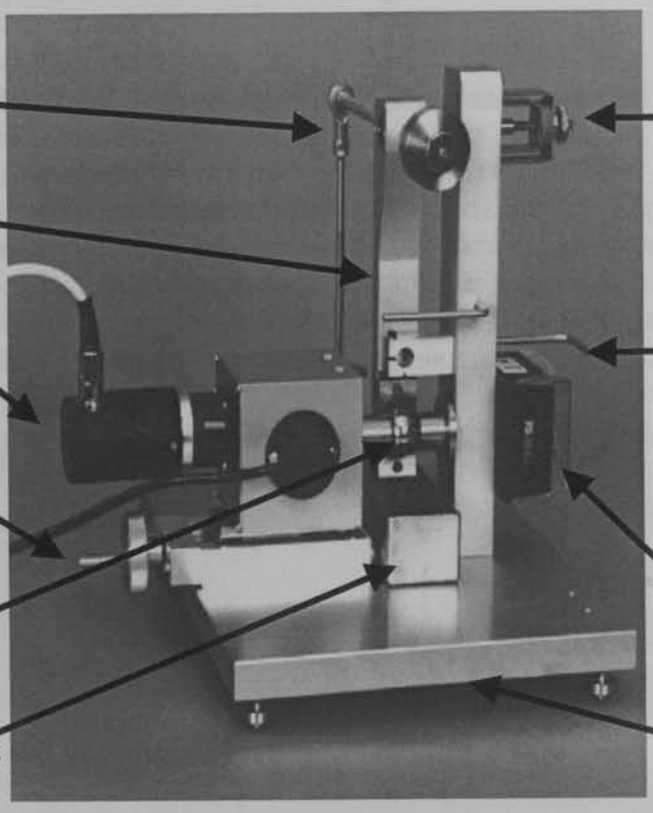



Figura 3.16 Aspecto geral do tribómetro PLINT TE66

Para a realização de ensaios tribológicos neste equipamento, tornam-se necessários os seguintes materiais e acessórios:

- água destilada;
- pó de SiC com uma granulometria F1200, numa proporção de 35.44g por cada 100ml de água destilada;
- esfera de aço AISI 52100 polida com 25mm de diâmetro;
- recipiente de vidro graduado;
- agitador magnético;
- tubo de silicone para recolha da solução no agitador, com $\varnothing_i$=0.8mm e $\varnothing_e$=3.7mm;
- massa calibrada de 0.01 a 2N;
- contentor para recolha das partículas de SiC após passagem pelo contacto;
- ferramentas específicas de suporte das amostras, em função da sua geometria;
- amostras.

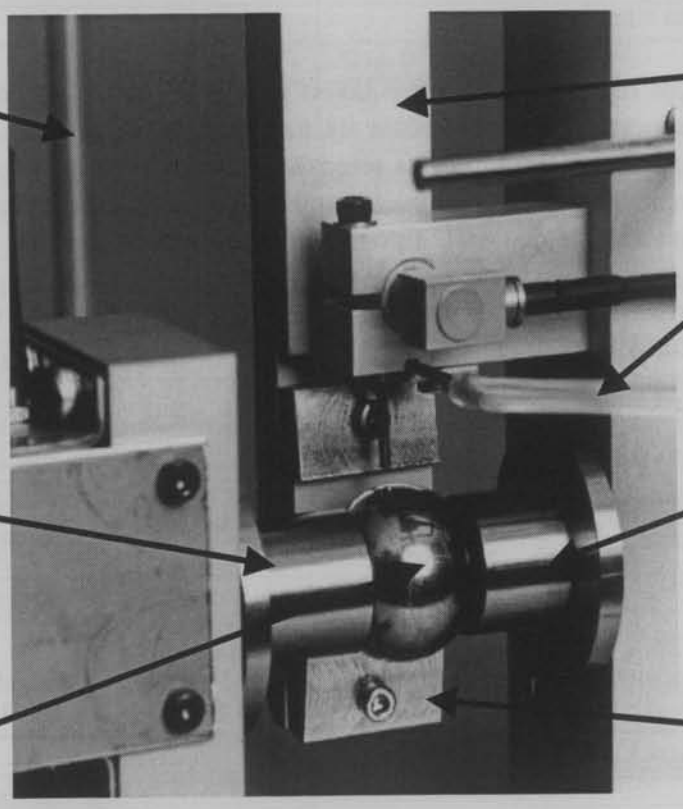



Figura 3.17 Vista de pormenor do veio de accionamento, e zona de contacto entre a esfera e a amostra

Para que os ensaios sejam efectuados da forma mais correcta, deve ser adoptado o procedimento que será referido com pormenor no capítulo destinado à metodologia de ensaio adoptada, parâmetros de ensaio seleccionados e apresentação dos resultados.

## 3.4 Selecção dos substratos

Numa abordagem prévia ao tipo de substratos ferrosos que deveriam ser seleccionados para este trabalho, foram tidas em consideração as seguintes limitações:

- o processo de deposição implica uma elevação da temperatura para valores compreendidos entre os 800 e os 1000ºC. Nesta gama de temperaturas, a maioria dos substratos ferrosos sofre transformações de estrutura, as quais conduzem a um amaciamento do material, caso o arrefecimento não seja feito de forma brusca. Como o processo de descida da temperatura após terminado o processo de deposição deve ser lento, por forma a minimizar as tensões de origem térmica que se instalam no filme e nas interfaces filme de diamante/filme intermédio e filme intermédio/substrato, verifica-se normalmente um amaciamento do substrato, resultante da transformação parcial da austenite em perlite e ferrite;

- sendo o Fe um elemento que tem 6.67% como limite máximo de solubilidade de C, foram inicialmente seleccionados materiais que possuíssem o teor em C mais elevado na sua classe.

A selecção de aços rápidos e aços inoxidáveis pela maioria dos grupos de investigação que tinham apresentado trabalhos até à data da necessidade de decisão sobre os substratos a utilizar, não foi um factor limitativo na selecção dos substratos para este trabalho. Por outro lado, a inexistência do conhecimento de trabalhos efectuados sobre substratos de ferro fundido, estimulou a utilização deste tipo de material como substrato.

Assim, numa primeira fase, foram seleccionados para substratos uma aço ligado para ferramentas de trabalho a frio, com a designação comercial (Aços F. Ramada, S.A.) de VANADIS 10 e um ferro fundido nodular de produção corrente (Felino, S.A.). Numa segunda fase, devido à necessidade de realização urgente de um novo lote de amostras, e por dificuldade de aquisição do aço inicialmente utilizado, foi utilizado um aço rápido, com a designação comercial (Aços F. Ramada, S.A.) de ARK J 31, referenciado por M2 segundo a designação AISI e por HS-6-5-2 pela designação EURONORM. Estes materiais apresentam a seguinte composição química:

Tabela 3.1 Composição química do aço VANADIS 10 utilizado no trabalho

| **Aço VANADIS 10** | |
|---|---|
| C | 2.9% |
| Si | 1.0% |
| Mn | 0.5% |
| Cr | 8.0% |
| Mo | 1.5% |
| V | 9.8% |

Tabela 3.2 Composição química do ferro fundido nodular utilizado no trabalho

| **Ferro fundido nodular** | |
|---|---|
| C | 3.6% |
| Si | 2.9% |
| Cu | 0.35% |
| Mn | 0.1% |
| P | 0.01% |
| Mg | 0.04% |
| S | 0.0013% |

Tabela 3.3 Composição química do aço ARK J 31 utilizado no trabalho

| **Aço ARK J 31** | |
|---|---|
| C | 0.90% |
| Si | ≤0.45% |
| Mn | ≤0.40% |

| | |
|---|---|
| Cr | 4.20% |
| Mo | 5.0% |
| V | 1.85% |
| W | 6.4% |

Relativamente ao aços, são ainda indicados pelo fornecedor os seguintes dados relativos às suas características mecânicas e temperaturas de tratamento:

Tabela 3.4 Dureza e temperaturas para tratamentos térmicos do aço VANADIS 10

| **Aço VANADIS 10** | |
|---|---|
| Dureza no estado de fornecimento | 310HB (máx.) |
| Temperatura para recozimento | 900ºC |
| Temperatura para reduções de tensões | 650ºC |
| Temperatura de têmpera | 1020-1060ºC |
| Temperatura de revenido (vácuo ou martêmpera) | 180ºC |
| Temperatura de revenido (ar) | 600ºC |

Tabela 3.5 Dureza e temperaturas para tratamentos térmicos do aço ARK J 31

| **Aço ARK J 31** | |
|---|---|
| Dureza no estado de fornecimento | 260HB (máx.) |
| Temperatura de forjamento | 900-1100ºC |
| Temperatura para recozimento | 800-850ºC |
| Temperatura para reduções de tensões | 650-700ºC |
| Temperatura de têmpera | 1215-1250ºC |
| Temperatura de revenido (vácuo ou martêmpera) | 540ºC |
| Temperatura de revenido (ar) | 570ºC |

Relativamente ao ferro fundido nodular utilizado, o fabricante e fornecedor apenas indicou a sua dureza:

Tabela 3.6 Dureza do ferro fundido nodular utilizado

| **Ferro fundido nodular** | |
|---|---|
| Dureza no estado de fornecimento | 180HB |

A estrutura nodular do ferro fundido utilizado como substrato era visível a olho nu, mesmo após polimento.

Relativamente ao campo de aplicação destes materiais utilizados como substratos, poder-se-á referir que o aço VANADIS 10 é indicado para matrizes e punções, ferramentas de estampagem de materiais muito finos e abrasivos, com formas complexas e em grandes séries, sujeitas a desgaste por abrasão. Quanto ao aço ARK J 31, o fornecedor indica como aplicações principais ferramentas de torno e de fresa, punções, matrizes, machos de roscar,

mandris, brocas helicoidais e ferramentas para madeira. O ferro fundido nodular é aplicado em peças específicas que requerem uma dureza média aliada a uma boa resistência mecânica.

## 3.5 Preparação e caracterização das amostras

### 2.5.1 Geometria das amostras

A geometria inicialmente adoptada para as amostras teve em consideração os seguintes factores:

- geometria das amostras utilizadas noutros trabalhos desenvolvidos no mesmo reactor CVD;
- área disponibilizada pelo suporte de amostras que é introduzido no reactor;
- volume e geometria do plasma nas condições de deposição utilizadas anteriormente;
- dimensões e geometria do suporte da máquina de ensaios tribológicos.

As amostras inicialmente utilizadas, foram realizadas a partir de uma barra rectangular (única forma disponibilizada a curto prazo pelo fornecedor do aço VANADIS 10), pelo que foi decidido dar-lhe uma forma quadrangular, através de corte efectuado por electro-erosão. As amostras de ferro fundido nodular, preparadas conjuntamente, assumiram a mesma forma, tendo sido realizadas com recurso ao mesmo processo de corte. A geometria destas amostras está representada na figura 3.18 (a).

Numa segunda fase, e tendo como material de base unicamente o aço ARK J 31, foram realizadas amostras com um formato cilíndrico, a partir de um varão redondo. O corte foi realizado por sangramento em torno mecânico. A geometria destas amostras está representada na figura 3.18 (b).

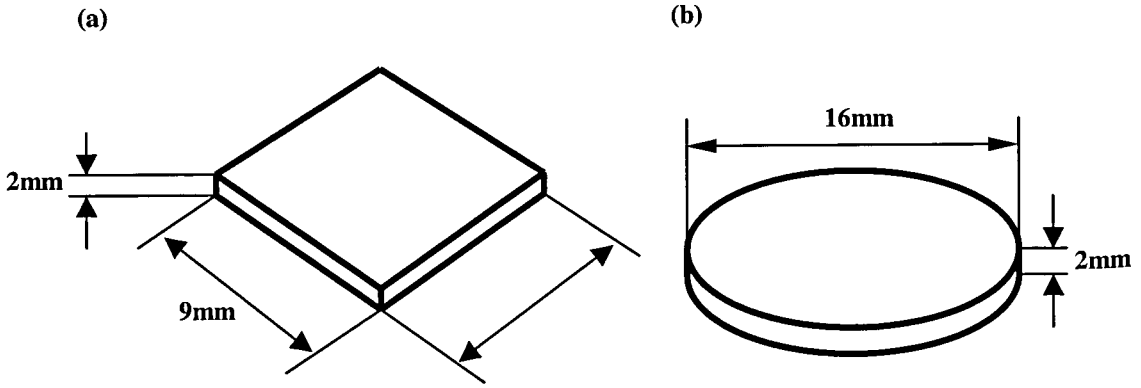



Figura 3.18 Geometria dos provetes utilizados (a) inicialmente e (b) posteriormente

Nas amostras cilíndricas utilizados posteriormente, a aresta superior foi ligeiramente quebrada, de forma a minorar o efeito de aquecimento preferencial, também denominado por "efeito de aresta". Este efeito foi constatado nos trabalhos inicialmente desenvolvidos nas amostras quadrangulares.

### 3.5.2 Preparação inicial das amostras

As amostras de aço Vanadis 10 utilizadas inicialmente foram cortadas por electro-erosão, pelos motivos seguintes:

- permitia a obtenção da geometria pretendida com um número reduzido de operações;
- conduzia a um menor desperdício de material:
- encontrava-se disponível para a realização do trabalho num curto período de tempo.

No entanto, a análise das amostras após o corte permitiu constatar as seguintes anomalias:

- as amostras encontravam-se bastante oxidadas;
- a espessura das amostras não era rigorosamente igual;
- o acabamento superficial era algo irregular.

Após o corte, as amostras foram sujeitas a diversos ciclos de lixagem, os quais começaram por uma lixa 80, passando ainda pelas lixas 180, 320, 600, 800 e 1200. Finalmente, as amostras foram polidas com uma solução comercial de pó de diamante com uma granulometria de 6μm durante cerca de 5 minutos. Devido às escassas dimensões das amostras, estas foram montadas sobre uma fita adesiva de dupla face sobre um cilindro de resina epóxida, facilitando assim os trabalhos de lixagem e polimento. Todas estas operações foram realizadas com os cuidados normalmente recomendados pela prática metalográfica.

O conjunto de amostras posteriormente utilizado, de aço Ark J 31 e formato cilíndrico, foi apenas sujeito a uma ligeira rectificação após o corte no torno mecânico. Essa rectificação em ambas as faces permitiu criar um padrão de rugosidade uniforme e perfeitamente orientado. Assim, a rugosidade na face de trabalho (face sujeita à deposição de filmes intermédios e formação do filme de diamante por CVD) permitiu criar um bloqueio mecânico a um eventual deslizamento do filme intermédio sobre o substrato, causado pela diferença de coeficientes de expansão térmica entre o filme intermédio e o substrato, entre filmes intermédios (quando em número superior à unidade) ou entre o filme de diamante e o último filme intermédio (caso a rugosidade não fosse fortemente diminuída pela deposição de um ou mais filmes intermédios). A rectificação da face de apoio (face contrária), permitiu um contacto adequado entre a amostra e o suporte, com vista ao adequado escoamento do calor gerado na amostra.

### 3.5.3 Caracterização da superfície de trabalho das amostras

#### 3.5.3.1 Análise por SEM da morfologia da superfície de trabalho das amostras

Com vista a caracterizar a superfície dos substratos, foi efectuada uma análise por SEM da superfície das amostras, antes da deposição do(s) revestimento(s) intermédio(s), com o consequente registo fotográfico que pode ser observado na figura 3.19 e 3.20.

A análise foi efectuada com recurso ao microscópio electrónico de varrimento JEOL JFM 6301 F, instalado no CEMUP.

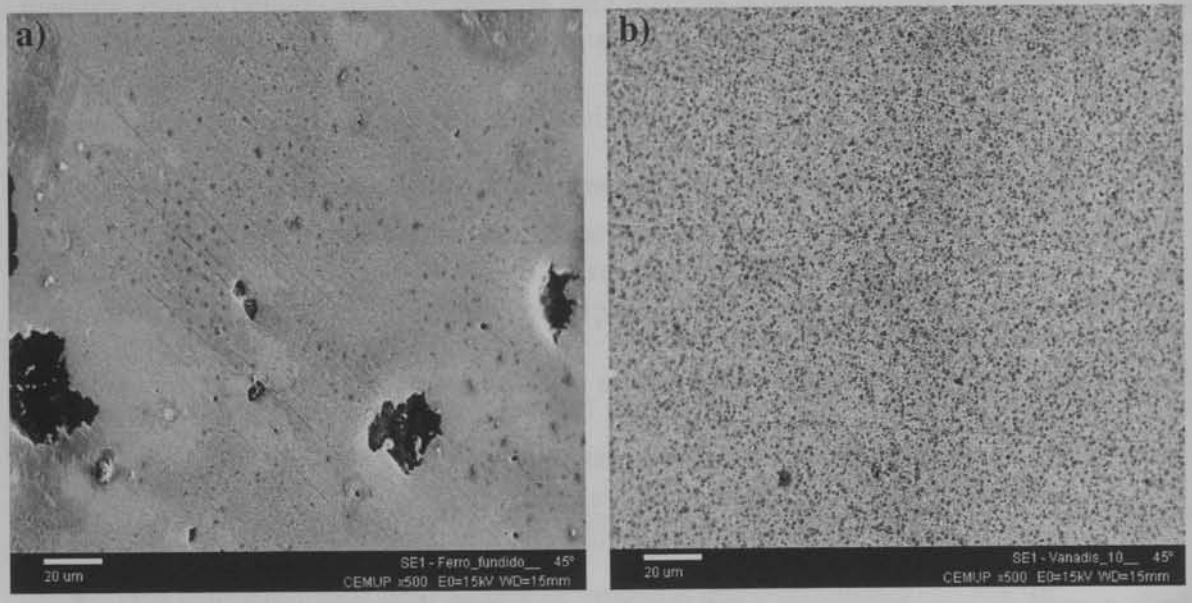



Figura 3.19 Aspecto da morfologia das superfícies dos substratos de (a) ferro fundido nodular e (b) aço Vanadis 10, após preparação das mesmas

Relativamente às amostras cilíndricas de aço Ark J 31, com vista a ilustrar da melhor forma a rugosidade e paralelismo dos sulcos deixados pela rectificação, foram obtidos dois registos fotográficos referentes à vista longitudinal e transversal das estrias de maquinagem.

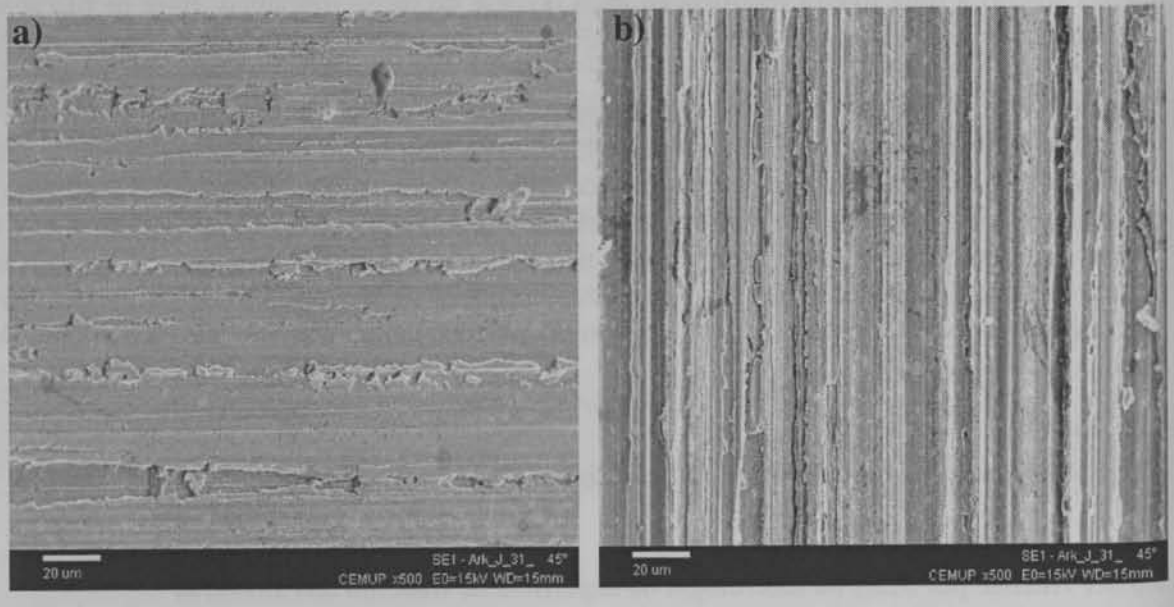



Figura 3.20 Aspecto da morfologia da superfície das amostras de aço Ark J 31, segundo a direcção (a) transversal e (b) longitudinal

Todos estes registos fotográficos foram obtidos com a superfície da amostra inclinada a 45° relativamente ao feixe de electrões.

3.5.3.2 Análise convencional da rugosidade da superfície de trabalho das amostras

A análise da rugosidade foi efectuada com recurso ao rugosímetro HOMMEL TESTER T 500. Para a medição da rugosidade, foram sistematicamente efectuadas três leituras, sendo utilizado como referência para uma determinada superfície o valor médio dessas leituras. Para o comprimento de base (Lc) foi utilizado o valor de 0.25mm para as amostras de aço Vanadis 10 e ferro fundido, e de 0.8mm para as amostras de aço Ark J 31, tendo em atenção a rugosidade esperada e a recomendação da norma ISO.

Atendendo aos dados normalmente fornecidos pelo rugosímetro utilizado e às necessidades de caracterização da superfície, foram adoptados para esta análise os seguintes parâmetros:

- $R_a$
- $R_zD$
- $R_mD$

Assim, para as superfícies atrás referidas, foram obtidos os seguintes valores médios:

Tabela 3.7 Rugosidade da superfície de trabalho das amostras, após preparação inicial

| Substratos | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|
| Aço Vanadis | 0.02 | 0.13 | 0.19 |
| Ferro Fundido Nodular | 0.18 | 2.11 | 3.07 |
| Aço Ark J 31 (Leitura Transversal) | 0.72 | 5.08 | 7.34 |
| Aço Ark J 31 (Leitura Longitudinal) | 0.30 | 1.90 | 2.75 |

Para a obtenção destes valores foram realizadas três apalpações em zonas diferentes de cada superfície. Os valores referidos na tabela, representam a média dos valores recolhidos nas apalpações efectuadas.

3.5.3.3 Análise por microscopia de força atómica da superfície de trabalho das amostras

Após a análise da rugosidade da superfície de trabalho das amostras através do uso convencional do rugosímetro, foi ainda efectuada uma análise das superfícies por microscopia de força atómica.

Esta técnica permite uma caracterização tridimensional da superfície. O tratamento digital dos dados obtidos pela ponta de prova durante a análise da superfície, permite a obtenção de imagens da área analisada segundo o ângulo mais conveniente, com intensidade de cor variável em função da cota de cada ponto da superfície. No entanto, a limitação causada pela

área de análise permitida pelo equipamento utilizado, restringe a informação a uma zona demasiado pequena, a qual pode não ser representativa da totalidade da área da amostra. A amplitude máxima de variação segundo o eixo ZZ', correspondente à rugosidade da amostra, limitou a aplicabilidade desta técnica de análise à superfície de trabalho das amostras de aço Vanadis 10 e ferro fundido, pois as amostras de aço Ark J 31 possuíam uma rugosidade incompatível com os limites do equipamento utilizado.

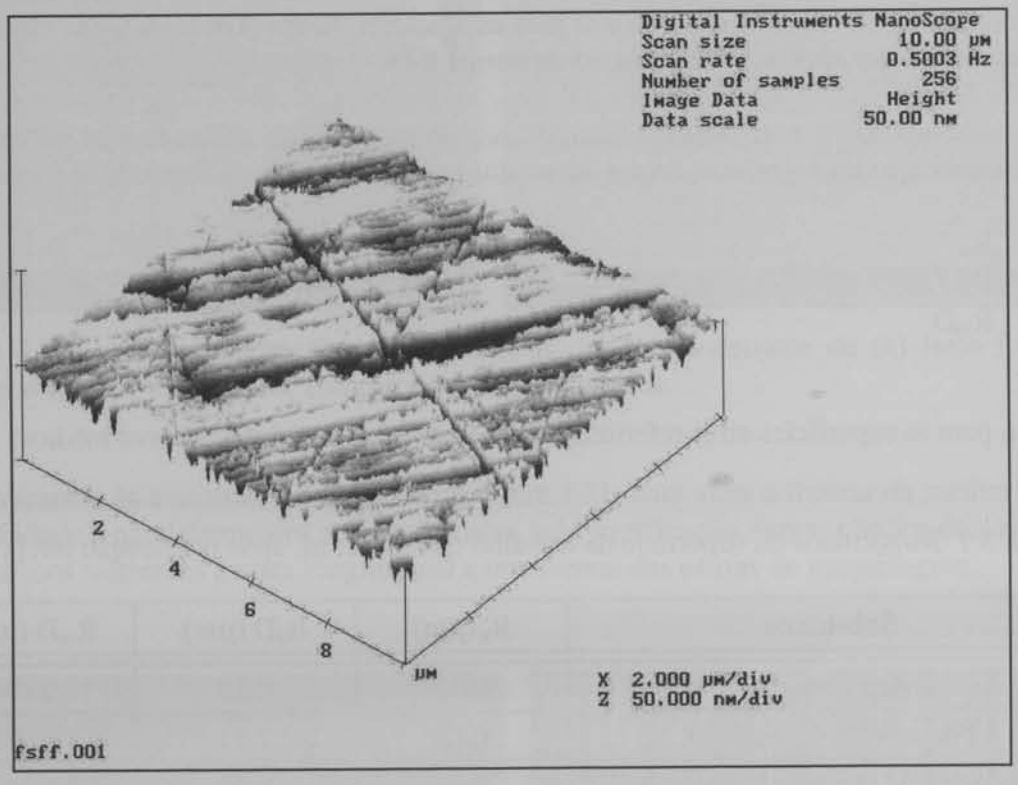



Figura 3.21 Representação tridimensional da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido após preparação inicial, realizada por microscopia de força atómica

A elevada resolução característica desta técnica de análise, permite ter uma percepção bastante aprofundada do estado das superfícies, após a preparação inicial. Os vales observados na figura 3.21, apesar de pouco profundos, foram entendidos como benéficos para o incremento da adesão dos filmes intermédios a aplicar numa fase posterior.

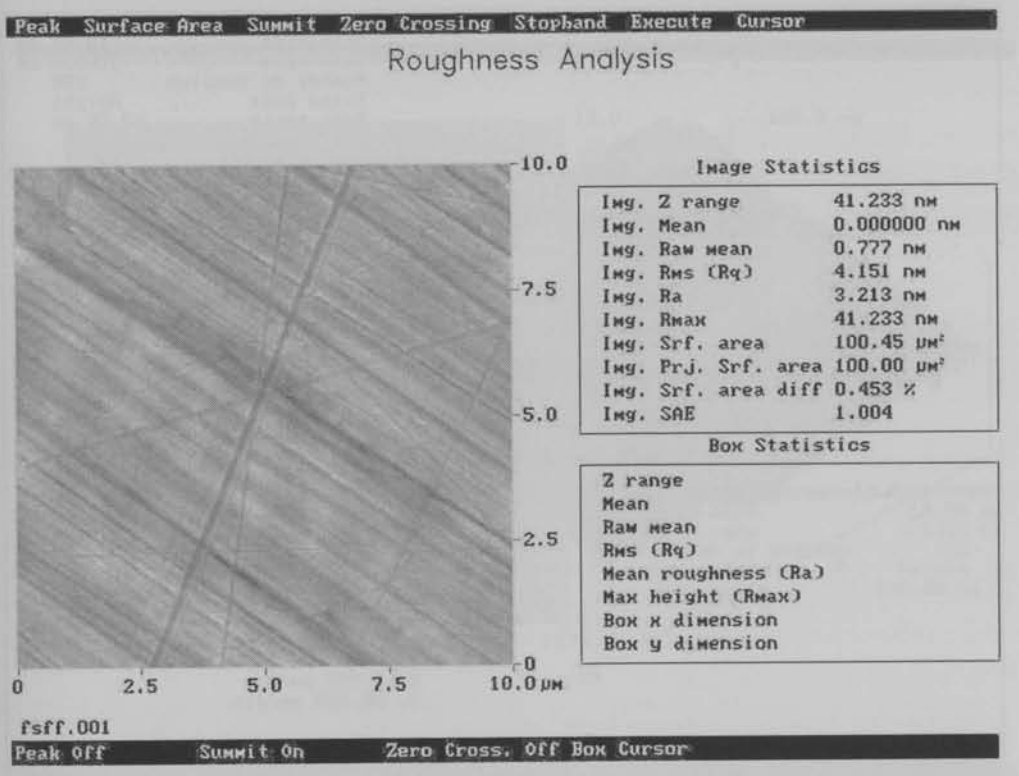



Figura 3.22 Imagem da textura e parâmetros de rugosidade da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido após preparação inicial, obtidos por análise de microscopia de força atómica

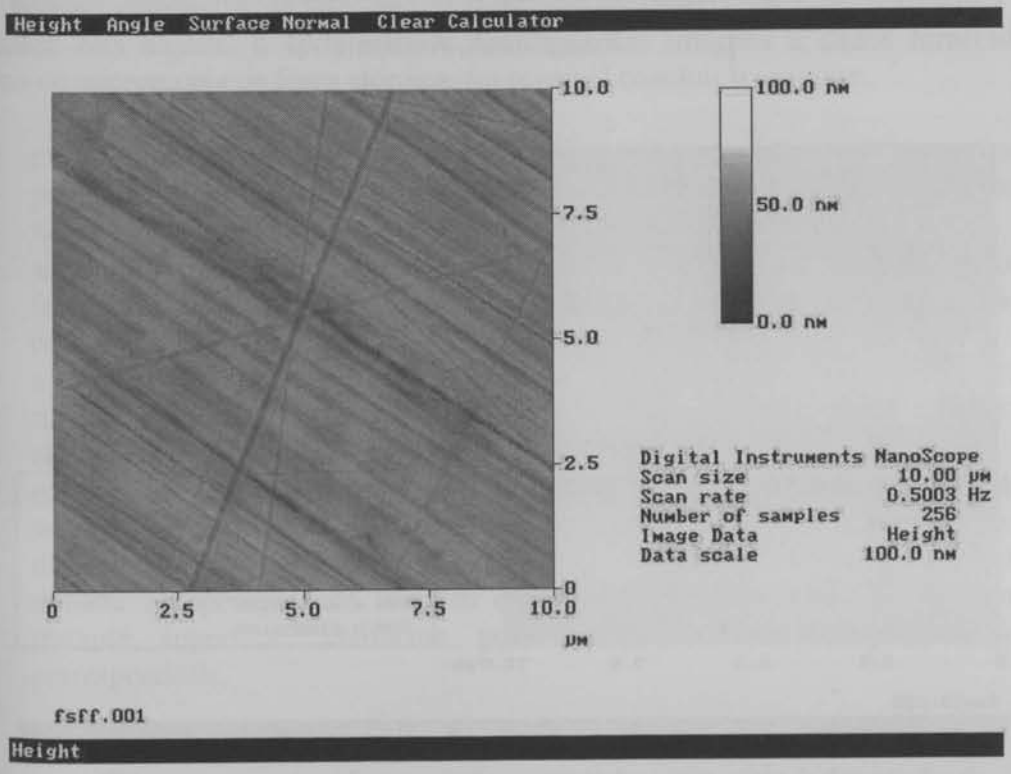



Figura 3.23 Análise da topografia da superfície de trabalho das amostras de ferro fundido, efectuada por microscopia de força atómica

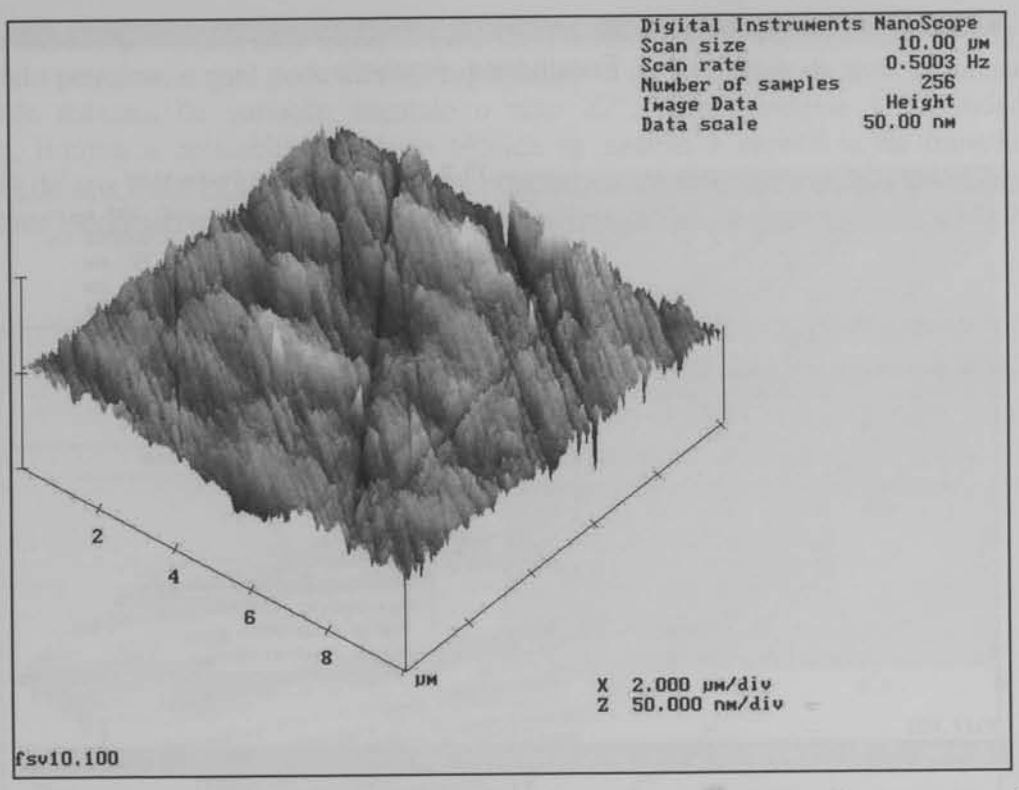



Figura 3.24 Representação tridimensional da superfície de trabalho das amostras do aço VANADIS 10, realizada por microscopia de força atómica, após preparação inicial

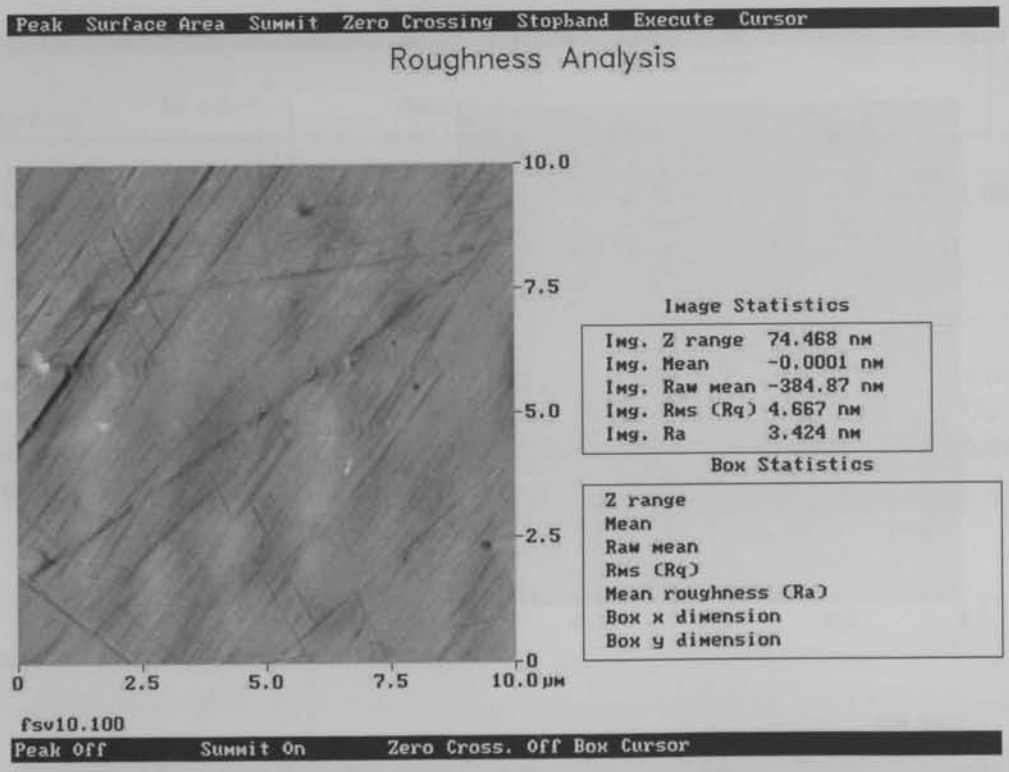



Figura 3.25 Imagem da textura e parâmetros de rugosidade da superfície de trabalho das amostras de aço VANADIS 10, após preparação inicial, obtidos por análise de microscopia de força atómica

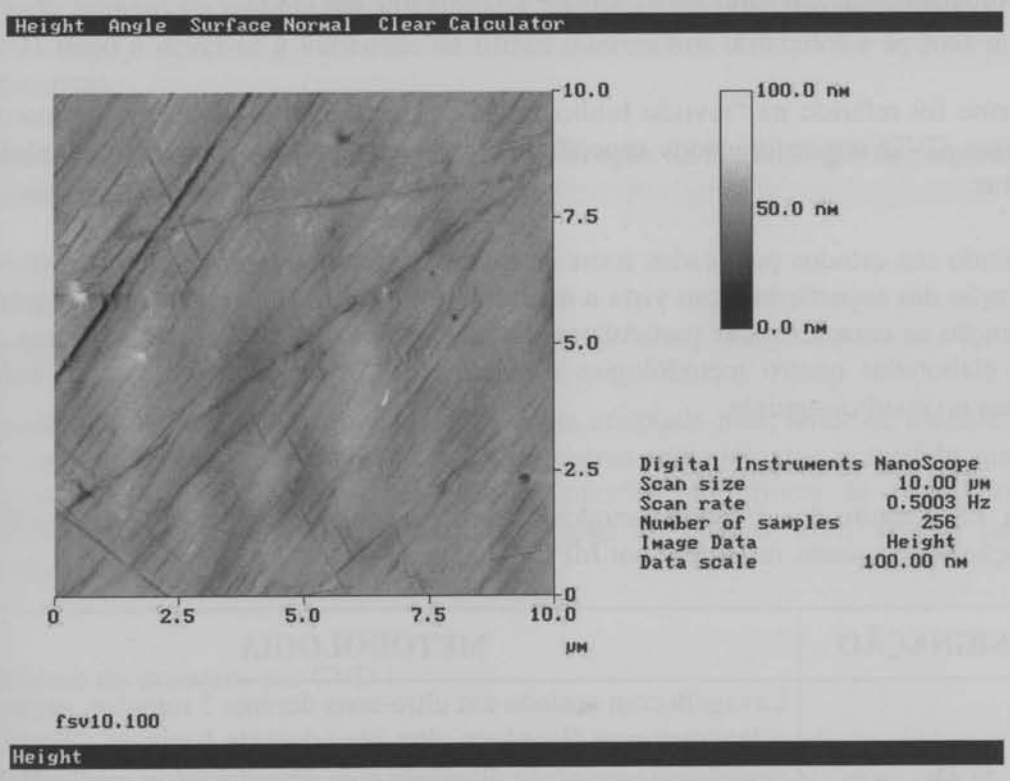



Figura 3.26 Análise da topografia da superfície de trabalho das amostras de aço VANADIS 10, efectuada por microscopia de força atómica

Efectuada esta análise, e após observação atenta das imagens e dados fornecidos pelo sistema de microscopia de força atómica, foi possível concluir o seguinte:

- existem riscos em qualquer uma das superfícies analisadas, provenientes das partículas abrasivas das lixas inicialmente utilizadas na preparação das amostras, que não foram eliminados com as operações de lixagem e polimento posteriores;
- as superfícies mostram uma consistência acentuada, reforçando assim os sinais fornecidos pela curva da área de suporte (Abbott-Firestone) obtidos na análise convencional da rugosidade;
- a área reduzida de análise neste sistema, introduz erros grosseiros no cálculo da rugosidade média aritmética ($R_a$), comparativamente aos valores médios obtidos através da medição com o rugosímetro convencional;
- o problema da área restrita de análise impede ainda de incluir na análise das superfícies de trabalho dos ferros fundidos os nódulos de grafite, devido às suas dimensões. Estes, por serem mais macios, são alvos de um desgaste preferencial durante as operações de lixagem e polimento, ficando a uma cota diferente da restante superfície, conforme poderá ser observado na figura de SEM correspondente.

Finda esta análise, as amostras foram então preparadas com vista à deposição de diamante por CVD.

## 3.6 Preparação das amostras para a síntese do diamante por CVD

Conforme foi referido na "revisão bibliográfica", a nucleação do diamante na maioria dos processos CVD requer cuidados específicos na preparação da superfície de trabalho das amostras.

Atendendo aos estudos publicados sobre este assunto, foram adoptadas diversas técnicas de preparação das superfícies, com vista a melhorar a nucleação de cristais de diamante, tendo em atenção as características particulares das superfícies de trabalho das amostras. Assim, foram elaboradas quatro metodologias diferentes de preparação, as quais se encontram descritas no quadro seguinte:

Tabela 3.8 Quadro das diversas metodologias de preparação adoptadas para a melhoria da nucleação do diamante, na síntese por MPCVD

| DESIGNAÇÃO | METODOLOGIA |
|---|---|
| A | Lavagem com acetona em ultra-sons durante 5 minutos, seguida de lavagem com álcool em ultra-sons durante 1 minuto. "Scratch" mecânico com pó de diamante com granulometria média de 7μm num suporte duro provido de um pano de seda durante 2 minutos, seguido de lavagem em álcool e secagem com ar comprimido. |
| B | Lavagem de duas amostras com acetona em ultra-sons durante 5 minutos, seguida de lavagem com álcool em ultra-sons durante 1 minuto. "Scratch" mecânico com pó de diamante de granulometria média de 7μm, colocado entre duas superfícies de trabalho iguais, fazendo deslizar uma contra a outra com o pó de diamante entre elas, durante 2 minutos, seguido de lavagem em álcool e secagem com ar comprimido. |
| C | Lavagem com acetona em ultra-sons durante 5 minutos, seguida de lavagem com álcool em ultra-sons durante 1 minuto. Colocação da amostra suspensa num copo de vidro, com a superfície de trabalho voltada para baixo, imersa numa solução de 4g de pó de diamante de granulometria média de 1μm, em 10ml de álcool, agitada por ultra-sons, durante 15 minutos, seguida de um banho de álcool e secagem com ar comprimido. |
| D | Lavagem com acetona em ultra-sons durante 5 minutos, seguida de lavagem com álcool em ultra-sons durante 1 minuto. "Scratch" mecânico durante 2 minutos com pó de diamante de 7μm, em pano apropriado colocado sobre um suporte duro, seguido de outro "scratch" em ultra-sons, num copo de vidro contendo uma solução de 4g de pó de diamante, de granulometria média de 1μm, em 10ml de álcool durante 15 minutos, lavagem manual em álcool e secagem com ar comprimido. |

O elevado número de metodologias adoptadas na preparação das amostras para o processo MPCVD ficou a dever-se à variedade de filmes intermédios utilizados e às suas diferentes características.

De uma forma sucinta, poderá afirmar-se que a selecção da metodologia de preparação teve em consideração os seguintes factores principais:

- dureza da superfície de trabalho;
- rugosidade da superfície de trabalho;
- espessura do filme intermédio.

A metodologia A começou por ser a inicialmente adoptada mas, tendo-se mostrado pouco eficaz em alguns casos, levou à adopção de outras metodologias à medida que foram utilizados novos filmes intermédios. Nas referências posteriores às metodologias de preparação adoptadas, será utilizada a designação do quadro, com vista a facilitar a exposição.

## 3.7 Síntese do diamante por CVD

Para a deposição de diamante, foi utilizado o reactor ASTeX PDS-18, já referido anteriormente. Este reactor, devido à complexidade do processo, requer uma operação cuidada, por forma a iniciar e manter o plasma de forma estável, respeitando os parâmetros pretendidos e as limitações impostas à potência reflectida. O elevado número de deposições efectuadas e a inexperiência na operação do sistema na fase inicial dos trabalhos, conduziu à necessidade de elaboração de uma sequência
3
de operações (procedimento), o qual se encontra descrito no capítulo que se segue.

Este reactor permite controlar de forma isolada e por via directa os seguintes parâmetros:

- potência de microondas aplicada;
- pressão no interior do reactor;
- fluxo de cada um dos gases de alimentação;
- distância do suporte de substratos à fonte de plasma;
- modo de escoamento do calor a partir da amostra, através da selecção do 'holder';

Por via indirecta, permite ainda controlar a temperatura na superfície de trabalho do substrato, a qual resulta da conjugação dos parâmetros de regulação directa, sendo mais sensível à potência de microondas fornecida.

O equipamento está dotado de um termopar que fornece uma leitura da temperatura na amostra. No entanto, devido à sua colocação (dentro do suporte do 'holder'), existe um enorme desfasamento entre a temperatura indicada e a temperatura real. Este factor é ainda agravado pela falta de linearidade demonstrada em várias situações observadas durante a realização dos trabalhos práticos, tais como a introdução de máscaras ou a mudança do tipo de 'holder'. No entanto, a colocação de um detector de infravermelhos não resolve totalmente o problema da leitura da temperatura na superfície de trabalho das amostras, já que a sua aferição (através da cor) não é uma tarefa fácil nem isenta de erros.

### 3.7.1 Procedimento de operação do sistema ASTeX PDS-18

Com vista às diversas sínteses de diamante efectuadas por CVD neste equipamento, foi elaborada a seguinte sequência de operações:

1. Ligar bomba de vácuo
2. Ligar ventilador do sistema de alimentação do gerador de microondas
3. Abrir condutas dos gases $H_2$, $CH_4$ (e $O_2$ , quando aplicável)
4. Ligar sistema de refrigeração por água (torre de arrefecimento)
5. Ligar sistema informático de apoio
6. Aceder ao software ASTeX / CVD
7. Activar ventilação do reactor
8. Ajustar altura do suporte do 'holder' para 10mm
9. Limpar o 'holder'
10. Colocar a amostra já preparada no 'holder'
11. Abrir porta do reactor
12. Colocar o 'holder' com a amostra dentro do reactor
13. Verificar o posicionamento da amostra no 'holder', e deste no centro do reactor
14. Fechar porta do reactor
15. Activar o vácuo no reactor (1.2Torr)
16. Ligar sistema de alimentação do gerador de microondas (com contagem decrescente para aquecimento)
17. Ajustar sintonizadores (3) para a posição de ignição do plasma
18. Ajustar posição do suporte do 'holder' para 60mm
19. Activar introdução de $H_2$
20. Ajustar a pressão para 15Torr e a potência de microondas fornecida e reflectida (segurança) para 600W
21. Activar o fornecimento de microondas
22. Verificar ignição do plasma
23. Ajustar sintonizadores para diminuição da potência reflectida
24. Ajustar o limite da potência reflectida para 100W (segurança)
25. Ajustar posição do suporte do 'holder' para 55mm
26. Incrementar potência de microondas e pressão até às condições de deposição
27. Ajustar sintonizadores para controlo da potência reflectida, durante o processo anterior
28. Activar introdução de $CH_4$ ( + $O_2$, quando aplicável)
29. Ligar controlo de tempo para nucleação
30. Verificar controlo interno de temperatura
31. Ajustar concentração de $CH_4$
32. Reiniciar contador do tempo para a deposição
33. Controlar temperatura e tempo de deposição
34. Desactivar fornecimento de $CH_4$ ( +$O_2$, quando aplicável)
35. Reiniciar contador do tempo para o processo de arrefecimento da amostra
36. Reduzir gradualmente a potência de microondas fornecida até 500W e a pressão no reactor até 15Torr
37. Ajustar sintonizadores para controlo da potência reflectida, durante o processo anterior
38. Desactivar fornecimento de microondas

39. Desligar sistema de alimentação do gerador de microondas
40. Desactivar pressão no reactor e fornecimento de $H_2$
41. Ajustar a posição do suporte do 'holder' para 10mm
42. Activar ventilação no reactor até à pressão atmosférica
43. Desactivar ventilação no reactor
44. Abrir a porta do reactor
45. Retirar o 'holder' com a amostra
46. Fechar a porta do reactor
47. Activar o vácuo no reactor (1.2Torr)
48. Desligar sistema de refrigeração por água (torre de arrefecimento)
49. Desligar ventilador do sistema de alimentação do gerador de microondas
50. Fechar alimentação dos gases $H_2$, $CH_4$ (e $O_2$ , quando aplicável)
51. Desligar bomba de vácuo
52. Desligar sistema informático de apoio

O cumprimento escrupuloso desta sequência de operações conduz a uma utilização adequada do equipamento, minimizando os riscos de degradação do equipamento e sobressaltos durante o processo de síntese.

Conforme será referido mais adiante, o passo 36 reveste-se de particular importância, pois condiciona a velocidade a que a descida da temperatura se efectua, a qual por sua vez condiciona o nível de tensões de origem térmica e eventuais fracturas que se instalam no filme.

## 3.8 Tentativa de síntese directa do diamante sobre os substratos ferrosos – Primeira série de deposições CVD

Apesar de todos os insucessos relatados por inúmeros autores sobre a síntese directa do diamante sobre substratos ferrosos, este trabalho não poderia ter outro ponto de partida que não fosse a tentativa dessa síntese directa, para observação e confirmação dos fenómenos já conhecidos. A preparação destas amostras obedeceu à metodologia designada por A.

### 3.8.1 Parâmetros utilizados na primeira série de deposições CVD

Para a deposição inicial, foram tomadas como referência as condições de deposição já experimentadas com sucesso por outros utilizadores do mesmo equipamento, em trabalhos anteriormente efectuados sobre outros tipos de substratos.

A revisão dos parâmetros de deposição de uma experiência para a seguinte, foi efectuada com base nos seguintes factores:

- se a observação da amostra durante o processo de síntese dava a sensação de estar demasiado fria (pela cor), era incrementada a potência de microondas na experiência seguinte, procedendo-se eventualmente à mudança de 'holder' (de frio para quente);

- se a observação da amostra ao microscópio óptico no final da síntese, indicava fraca nucleação, procedia-se a um incremento da potência de microondas e a uma eventual troca de 'holder' (de frio para quente);
- o ajuste da potência de microondas fornecida foi sempre acompanhado de um ajuste da pressão no reactor, por forma a manter a relação potência / pressão dentro do intervalo indicado pelo fabricante do reactor;
- a obtenção de um filme estilhaçado indicava a necessidade de incrementar o tempo de arrefecimento;
- a obtenção de um filme muito escuro e com cristais pouco definidos, indicava a necessidade de diminuir o fluxo de metano;
- por outro lado, a escassez de nucleação indicava a necessidade de um reforço do fluxo de metano;
- sensivelmente a meio desta primeira fase de experiências, foram abandonadas as deposições conjuntas de amostras de ferro fundido e aço, devido ao receio de difusão de alguns constituintes dos substratos para o plasma, e posterior co-deposição no outro substrato;

As diversas tentativas de deposição realizadas, e os respectivos conjuntos de parâmetros, podem ser observados na tabela seguinte:

Tabela 3.9 Parâmetros de deposição utilizados na primeira fase do trabalho experimental, sobre substratos ferrosos não revestidos

| N.º da deposição | Substrato | N.º da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | W | Torr | sccm | sccm | | ºC | min | min |
| 1 | Vanadis 10 | 9 | 2200 | 90 | 400 | 12 | Frio | 220 | 90 | 15 |
| 2 | F. Fundido | 8 | 2500 | 90 | 400 | 12 | Quente | 228 | 60 | 15 |
| 2 | Vanadis 10 | 10 | 2500 | 90 | 400 | 12 | Quente | 228 | 60 | 15 |
| 3 | F. Fundido | 13 | 2500 | 90 | 400 | 12 | Frio | 226 | 60 | 20 |
| 3 | Vanadis 10 | 15 | 2500 | 90 | 400 | 12 | Frio | 226 | 60 | 20 |
| 4 | F. Fundido | 14 | 3350 | 100 | 400 | 12 | Frio | 239 | 60 | 20 |
| 4 | Vanadis 10 | 16 | 3350 | 100 | 400 | 12 | Frio | 239 | 60 | 20 |
| 5 | Vanadis 10 | 21 | 3350 | 100 | 400 | 12 | Quente | 277 | 105 | 45 |
| 6 | Vanadis 10 | 22 | 2800 | 90 | 400 | 16 | Quente | 243 | 80 | 20 |
| 7 | Vanadis 10 | 27 | 2500 | 85 | 400 | 4 | Quente | 224 | 80 | 20 |
| 8 | Vanadis 10 | 28 | 2250 | 75 | 400 | 20 | Quente | 207 | 60 | 20 |
| 9 | Vanadis 10 | 33 | 3000 | 90 | 400 | 6 | Quente | 244 | 60 | 45 |

### 3.8.2 Análise dos resultados obtidos

#### 3.8.2.1 Análise por SEM das deposições efectuadas

A análise efectuada por SEM a este conjunto de experiências, permitiu observar o seguinte:

- nenhum dos filmes obtidos possuía uma adesão ao substrato satisfatória;
- todos os filmes se apresentavam bastante fragmentados, o que se ficou a dever à elevada velocidade de arrefecimento que foi imprimida, atendendo às elevadas potências de microondas utilizadas, pressão no reactor e 'holder' quente, e ao tempo normalmente utilizado para a descida da temperatura;
- na interface entre os filmes formados e os substratos, existia uma película escura com uma textura uniforme mas mal definida, correspondente à película de fuligem normalmente referida em trabalhos idênticos;
- após a formação dessa película de fuligem, verificou-se a formação de uma película de cristais de diamante, fragmentada, com texturas irregulares e com crescimento preferencial de cristais sobre cristais;
- os filmes obtidos sobre substratos de ferro fundido apresentavam um maior número de nucleações secundárias, uma película de fuligem mais espessa e uma maior irregularidade dos cristais de diamante formados;
- as faces dos cristais de diamante dos filmes obtidos a temperaturas mais elevadas, apresentavam superfícies que davam a sensação de terem sido atacadas;
- as melhores texturas dos filmes de diamante observadas nestas experiências, correspondiam às amostras 21 e 22, isto é, aquelas em que o diamante foi sintetizado com uma potência de microondas superior, com 'holder' quente e com um fluxo de metano compreendido entre 3 e 4%.

A morfologia dos filmes obtidos sobre as amostras 21 e 22 poderá ser observada na figura 3.27 e 3.28, respectivamente.

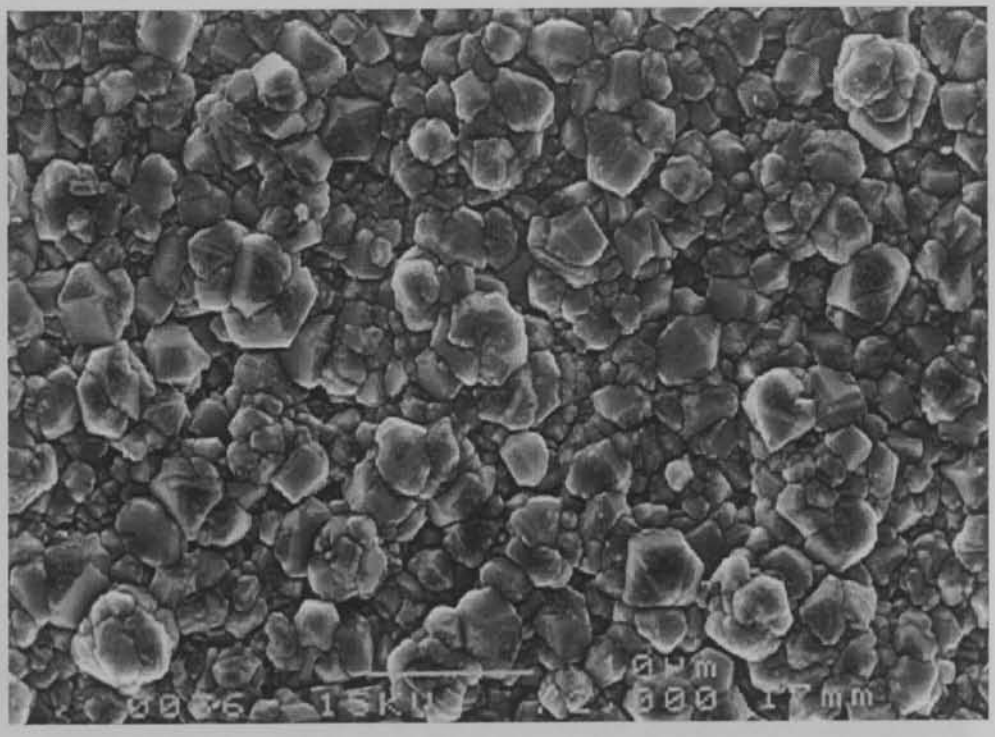


Figura 3.27 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 21 (x2000)

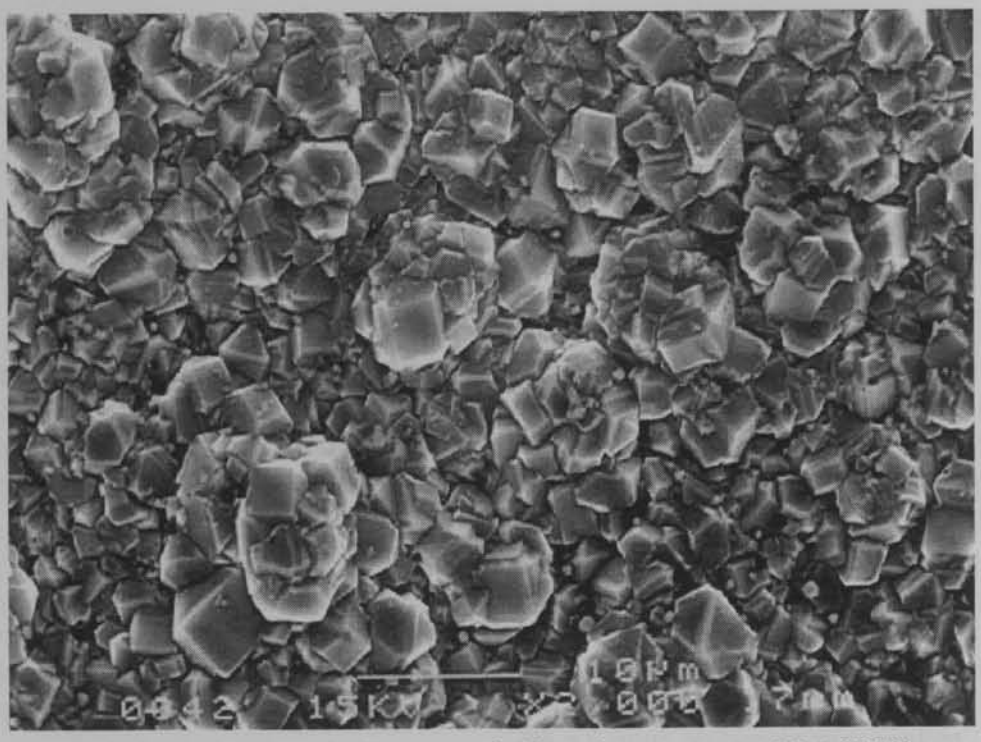


Figura 3.28 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 22 (x2000)

Imagens obtidas com maiores ampliações sobre as amostras 21 e 22, permitiram observar o diferente aspecto das faces dos cristais de diamante, como resultado da exposição a diferentes temperaturas no processo de deposição.

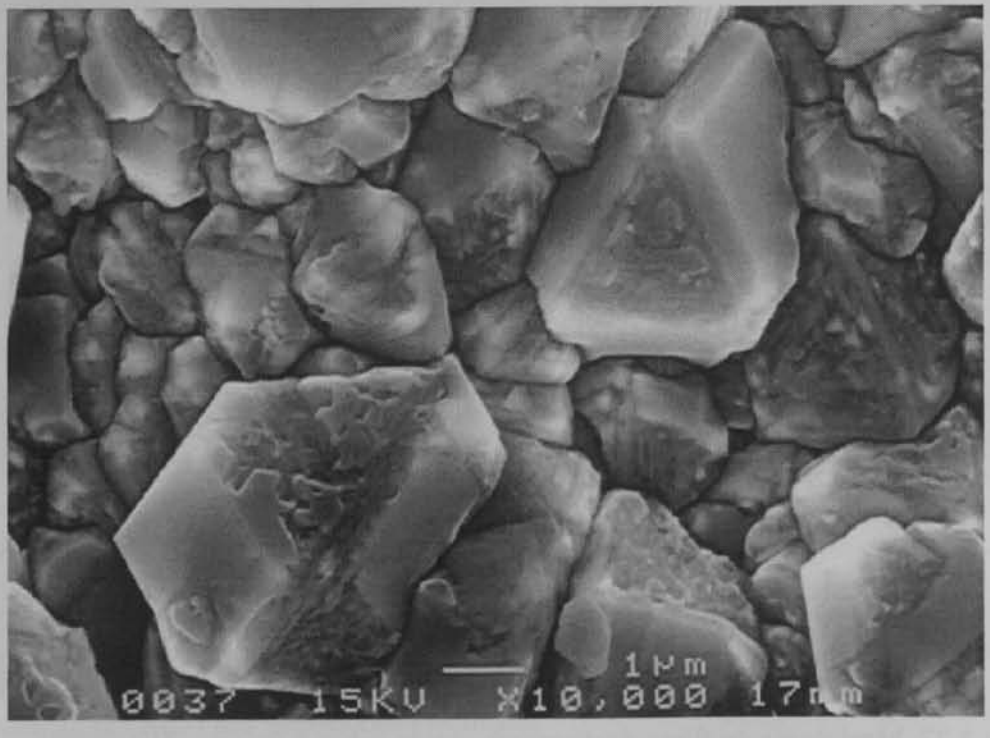



Figura 3.29 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 21 (x10000)

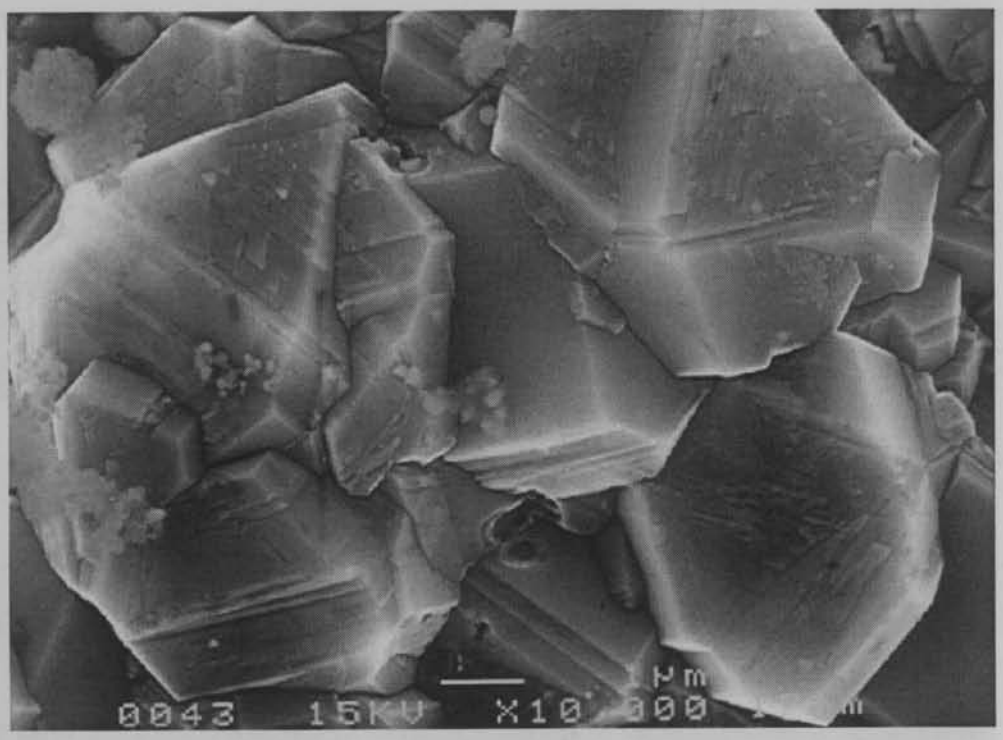



Figura 3.30 Morfologia do filme de diamante obtido sobre a amostra 22 (x10000)

A degradação da superfície dos cristais de diamante mais directamente expostos ao plasma pode ainda ser observada de forma mais evidente na figura 3.31. A morfologia da contraface do filme (interface filme de diamante/substrato) da amostra 22 pode ser observada na figura 3.32.

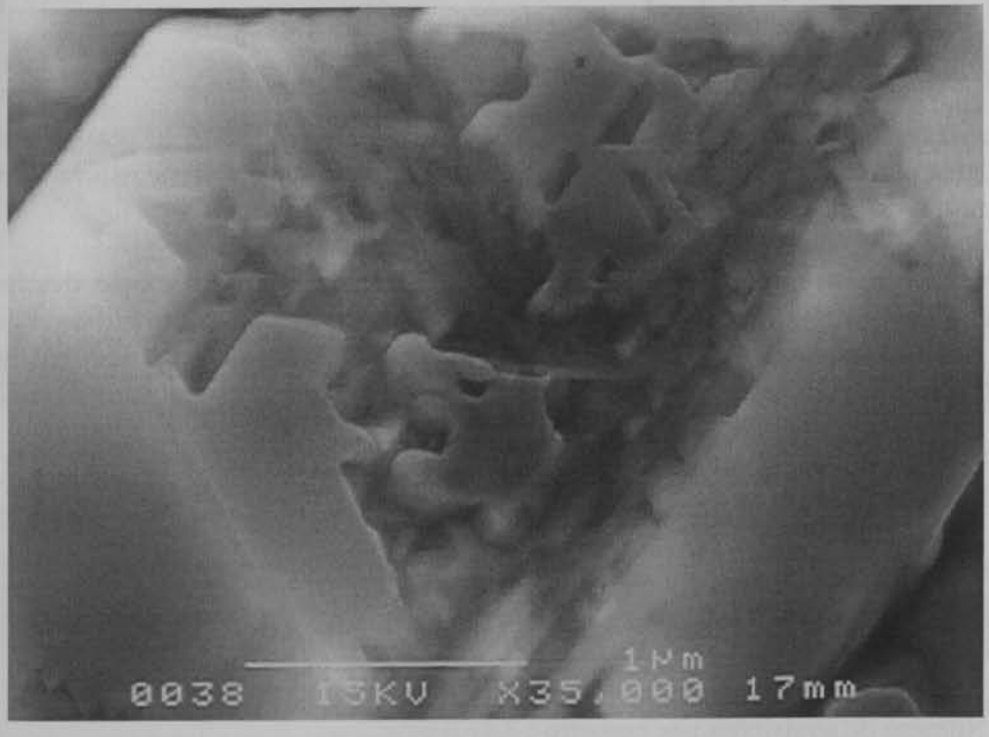



Figura 3.31 Aspecto da degradação das faces dos cristais mais expostos ao plasma, na amostra 21 (x35000)

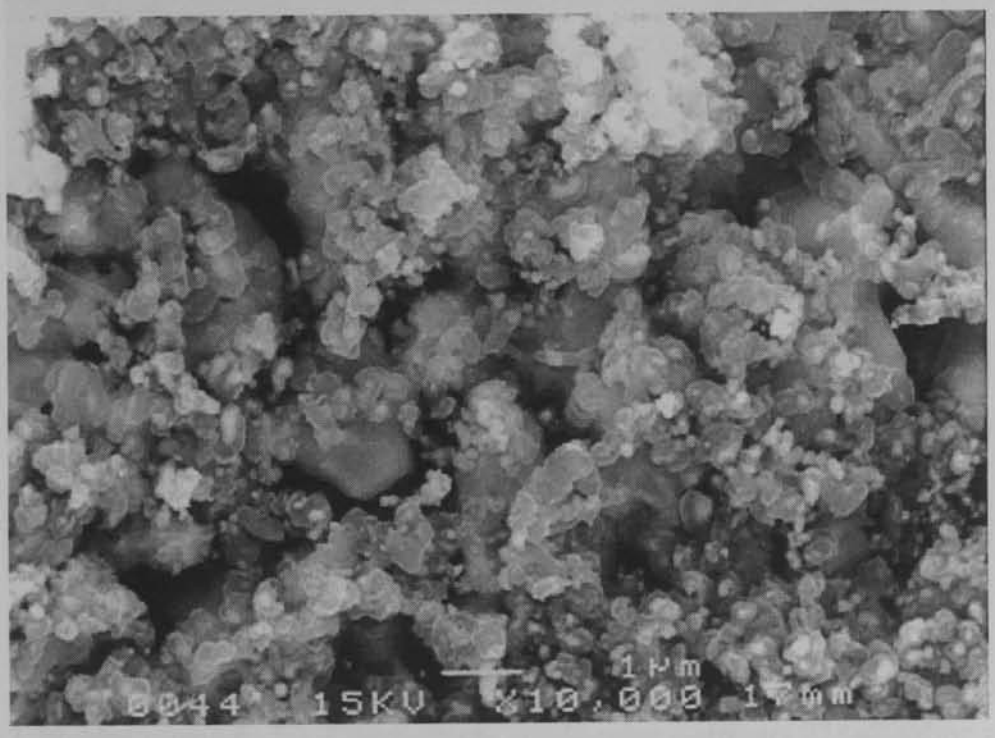



Figura 3.32 Aspecto da morfologia da interface filme de diamante/substrato na amostra 22 (x10000)

Após a realização da análise por SEM da morfologia dos filmes obtidos, foi também efectuada uma análise qualitativa dos mesmos.

3.8.2.2 Análise por espectroscopia Raman dos filmes obtidos

A observação das imagens obtidas por SEM permitiam constatar a presença de duas morfologias perfeitamente distintas: uma cristalina, do lado onde o filme estava a crescer, e outra amorfa, correspondente à interface substrato/filme de diamante.

Com o intuito de averiguar as diferentes estruturas presentes em cada uma das faces dos filmes entretanto delaminados, e o nível de tensões intrínsecas a que o filme de diamante estará sujeito após a sua libertação do substrato, foram efectuadas análises por espectroscopia Raman de ambas as faces dos filmes obtidos sobre as amostras 21 e 22.

As análises efectuadas foram realizadas no microscópio Raman JOBIN YVON T 64000 atrás referido, utilizando os seguintes parâmetros:

- Comprimento de onda do feixe *laser* : 514nm
- Potência do feixe : 200mW
- Lente utilizada : 20x
- Tempo de exposição em cada aquisição : 30 segundos
- Número de aquisições por espectro : 3

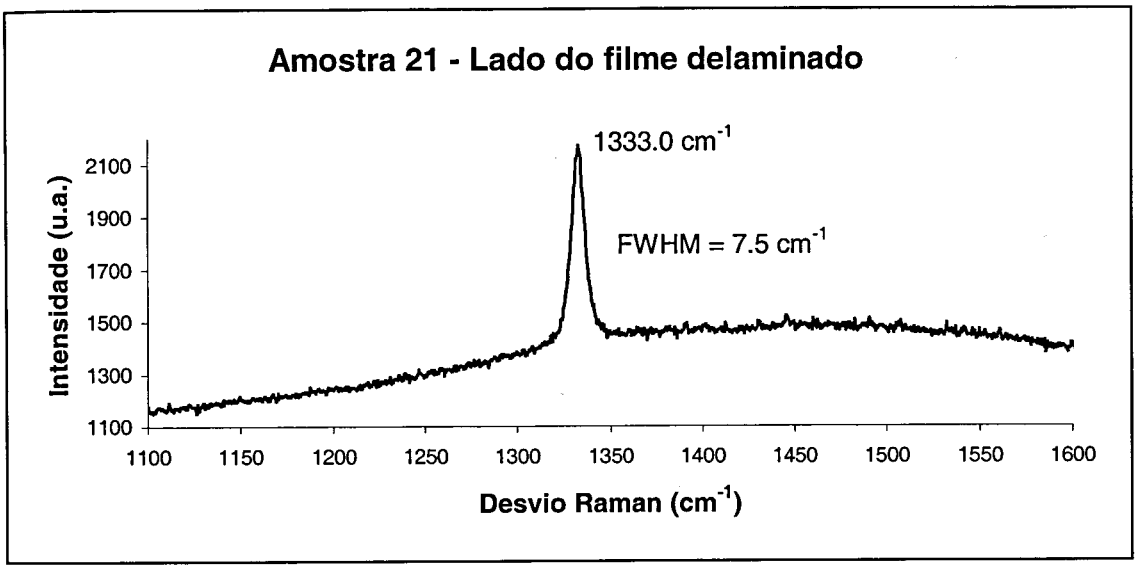



Figura 3.33 Espectro Raman da face externa do filme de diamante obtido sobre a amostra 21

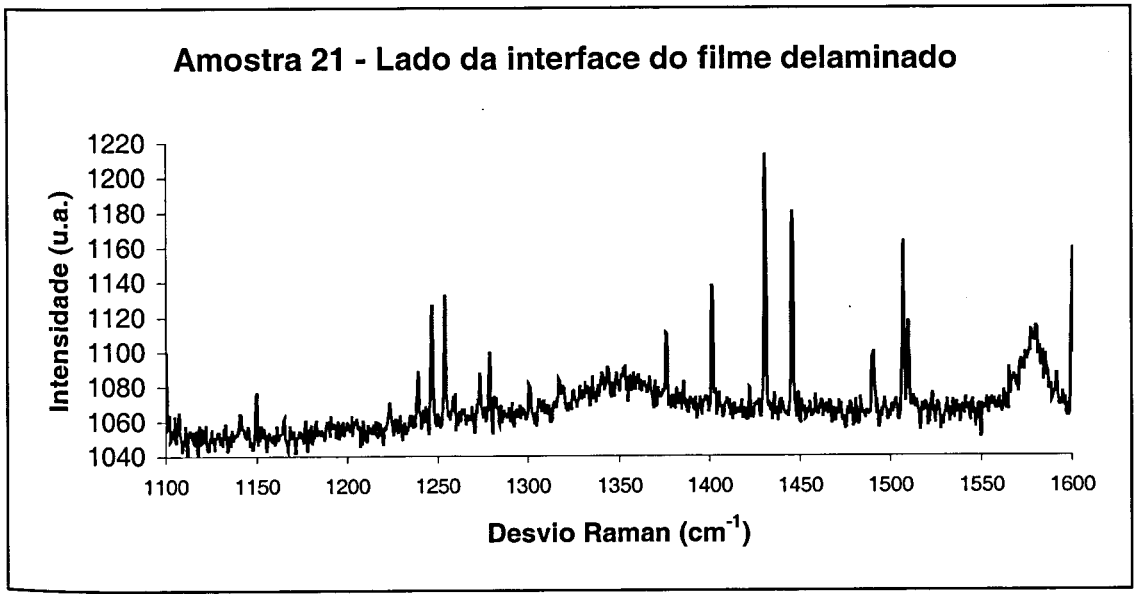



Figura 3.34 Espectro Raman do lado da interface do filme de diamante obtido sobre a amostra 21

Observando os espectros resultantes das análises efectuadas sobre ambas as faces do filme formado sobre a amostra 21, e que entretanto se destacou durante o processo de arrefecimento, é possível constatar o seguinte:

- a parte exterior do filme (face de crescimento) é constituída por diamante de muito boa qualidade, facto que é comprovado por um pico distinto aos 1333cm$^{-1}$, o qual possui um desvio efectivo de apenas 1cm$^{-1}$, correspondente ás tensões intrínsecas;
- a "largura total a meia altura" (FWHM) de 7.5cm$^{-1}$ pode ser considerado um valor bastante bom, atendendo a que o filme nucleou e cresceu directamente sobre um substrato contendo Fe;

- a intensidade do pico característico do diamante, a ausência de picos ou bandas situadas à sua direita e o baixo FWHM são devidos, em grande parte, ao facto do filme se encontrar completamente destacado do substrato, não estando sujeito a tensões provocadas pela adesão do filme ao substrato e pela influência da presença do substrato logo após o filme;
- a observação do espectro resultante da análise efectuada sobre o lado da interface revela a quase inexistência de diamante, e picos característicos de outras estruturas de C, nomeadamente o pico centrado aos 1124cm$^{-1}$, normalmente atribuído a ligações do tipo a-C:H, e outros centrados a 1500 e 1580cm$^{-1}$, normalmente conotados com a presença de grafite ou C amorfo. A banda centrada aos 1580cm$^{-1}$ faz-se notar de forma particularmente vincada.

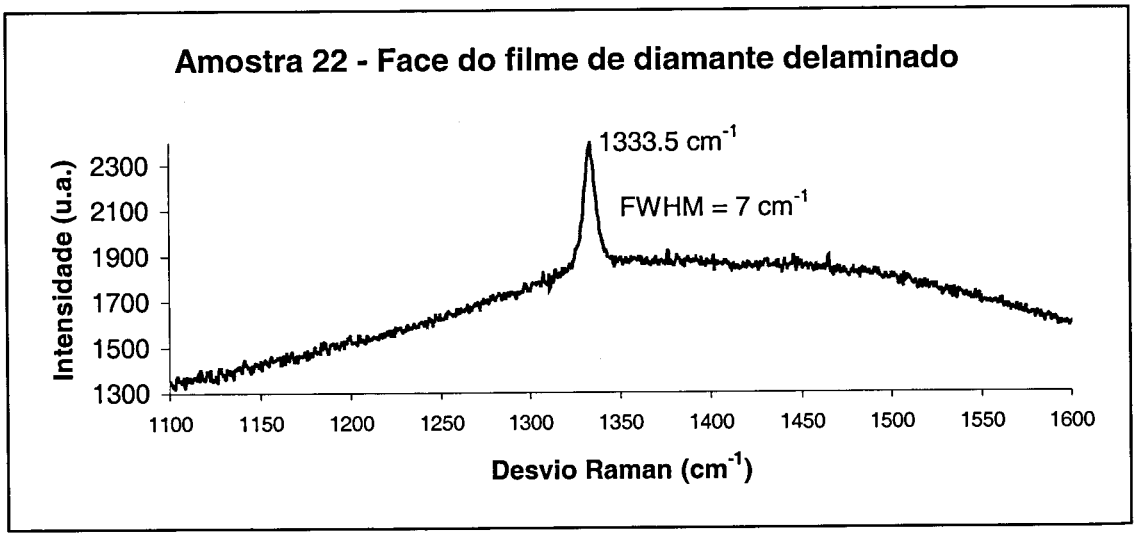



Figura 3.35 Espectro Raman da face externa do filme de diamante obtido sobre a amostra 22

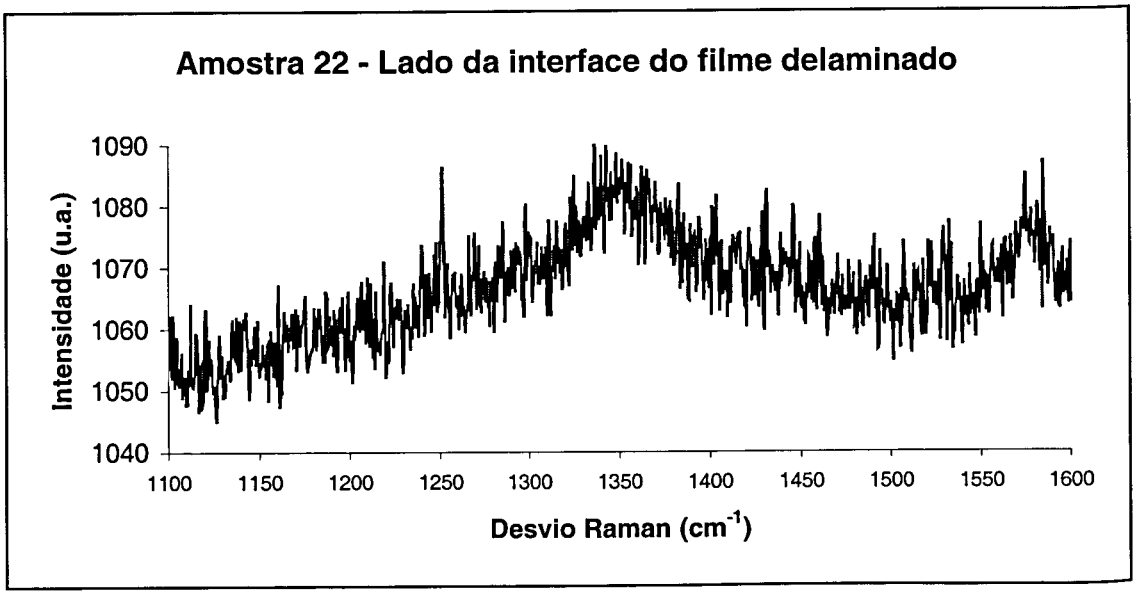



Figura 3.36 Espectro Raman do lado da interface do filme de diamante obtido sobre a amostra 22

Atendendo aos espectros recolhidos sobre a amostra 22, poderá constatar-se que os resultados obtidos no que diz respeito ao lado exterior do filme são muito semelhantes, tanto na intensidade do pico, como na sua largura total a meia altura (FWHM). Nota-se no entanto que a banda à sua direita é mais consistente, denotando a possível presença significativa de outras estruturas de C na face contrária (interface). De facto, analisando o filme delaminado pelo lado da interface, constatamos a presença de bandas consistentes aos 1350 e 1580cm$^{-1}$, as quais indiciam uma forte presença de estruturas de C não-diamante.

A formação destas fases de C não-diamante estão certamente na base da fraca adesão ao substrato que os filmes demonstraram possuir. A diferença existente no coeficiente de expansão térmica do aço e do diamante provoca, durante o arrefecimento, uma contracção do aço muito superior à do filme de diamante, a qual origina tensões de corte elevadas na interface, que não conseguem ser suportadas por uma ligação frágil do filme ao substrato.

### 3.8.3 Conclusões acerca da primeira fase do trabalho experimental

Finda a primeira fase dos trabalhos experimentais, foi possível extrair as seguintes conclusões:

- a formação de filmes de diamante directamente em substratos ferrosos é possível, mas a formação de uma película de fuligem na interface impede que os mesmos possam ter uma boa adesão ao substrato;
- nas condições experimentadas, a sexta deposição (2800W, 90Torr, 4% $CH_4$ em $H_2$ e 'holder' quente) foi aquela que conduziu a uma melhor morfologia do filme de diamante, para um substrato de aço;
- a deposição sobre substratos de ferro fundido provoca a criação de uma maior quantidade de fuligem na interface filme de diamante/substrato, conduzindo também à formação de filmes com tamanhos de grão menos homogéneos e com maior número de nucleações secundárias;
- a presença conjunta de amostras de aço e ferro fundido na mesma deposição, acaba por prejudicar a deposição sobre o substrato de aço;
- a presença da película de fuligem na interface não evitou que as forças de corte, resultantes dos diferentes processos de dilatação e contracção do aço e do diamante, produzissem a fragmentação dos filmes. Para tal, deve também ter contribuído a elevada velocidade de arrefecimento adoptada em grande parte destas experiências.

Os filmes relativos a esta primeira série de deposições CVD, não possuíam qualquer interesse prático, devido essencialmente à sua fraca adesão ao substrato. Como os fenómenos registados, coincidiam integralmente com os relatados na revisão bibliográfica por vários autores, não foram efectuadas quaisquer análises complementares.

Perante as conclusões atrás enunciadas, e face às alternativas seguidas por diversos investigadores nesta área, foi decidido adoptar as seguintes medidas:

- diminuir a velocidade de arrefecimento;
- tentar diminuir a temperatura de deposição, baixando a potência de microondas aplicada e a pressão no interior do reactor;

- adoptar o uso de filmes intermédios como possível solução para o problema da formação da película de fuligem.

Com vista à adopção do uso de filmes intermédios, foram estabelecidos os seguintes princípios estratégicos:

- seleccionar os materiais para os filmes intermédios, tendo em atenção a sua eficácia no bloqueio da difusão de Fe para a superfície de trabalho, e de C para o substrato;
- seleccionar os materiais para os filmes intermédios, procurando minimizar a diferença de coeficientes de expansão térmica entre eles e o diamante;
- seleccionar os materiais para os filmes intermédios, levando em consideração a sua apetência para a formação de carbonetos;
- minimizar a espessura dos revestimentos intermédios, com vista a minimizar os custos de produção, e tentando simultaneamente optimizar a adesão;
- procurar utilizar, sempre que possível, processos de deposição de filmes intermédios de uso corrente, comercialmente estabelecidos;
- incluir ainda, numa segunda fase, amostras de aço e ferro fundido, não abandonando de imediato este último tipo de substrato.

## 3.9 Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio – Segunda série de deposições CVD

Visto não ser objectivo principal deste trabalho o desenvolvimento de filmes intermédios que servissem de suporte à síntese dos filmes de diamante, foram equacionadas as diversas hipóteses existentes no mercado, disponíveis para efectuar este tipo de serviço com a qualidade pretendida. Atendendo às premissas enunciadas anteriormente, foram seleccionados três tipos de revestimento intermédio:

- Ti (PVD)
- Cr (PVD)
- Cr duro (Electrodepositado)

As deposições efectuadas por PVD foram confiadas ao CATIM (Lisboa). O pedido foi acompanhado das seguintes recomendações:

- as deposições deveriam ser efectuadas em atmosfera de Ar, evitando o N para não formar nitretos;
- a espessura do revestimento deveria estar contida entre 1.5 e 3μm;
- deveriam ser revestidas todas as faces, com excepção da face de apoio (inferior);
- as deposições deveriam ser efectuadas com a máxima polarização possível, com vista à melhoria da adesão do filme ao substrato.

A electrodeposição do Cr foi confiada à firma Cromoduro / Ricardo & Barbosa,Lda., tendo sido recomendada uma espessura mínima de 1μm e máxima de 3μm. Em ambos os casos foram enviadas amostras tanto de ferro fundido como de aço Vanadis 10. O estado das superfícies era exactamente o mesmo das amostras utilizadas na primeira fase, tendo sido já caracterizado anteriormente.

### 3.9.1 Caracterização dos filmes intermédios utilizados na segunda fase

#### 3.9.1.1 Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios

Com vista à análise da morfologia e espessura dos filmes intermédios utilizados nesta fase, foram retiradas uma amostra de cada lote, as quais foram sujeitas a um corte efectuado por uma serra na parte posterior, deixando as duas partes da amostra presas apenas pelo filme e alguns décimos de milímetro do substrato. Seguidamente, as amostras foram mergulhadas em N líquido e quebradas uma a uma, por impacto.

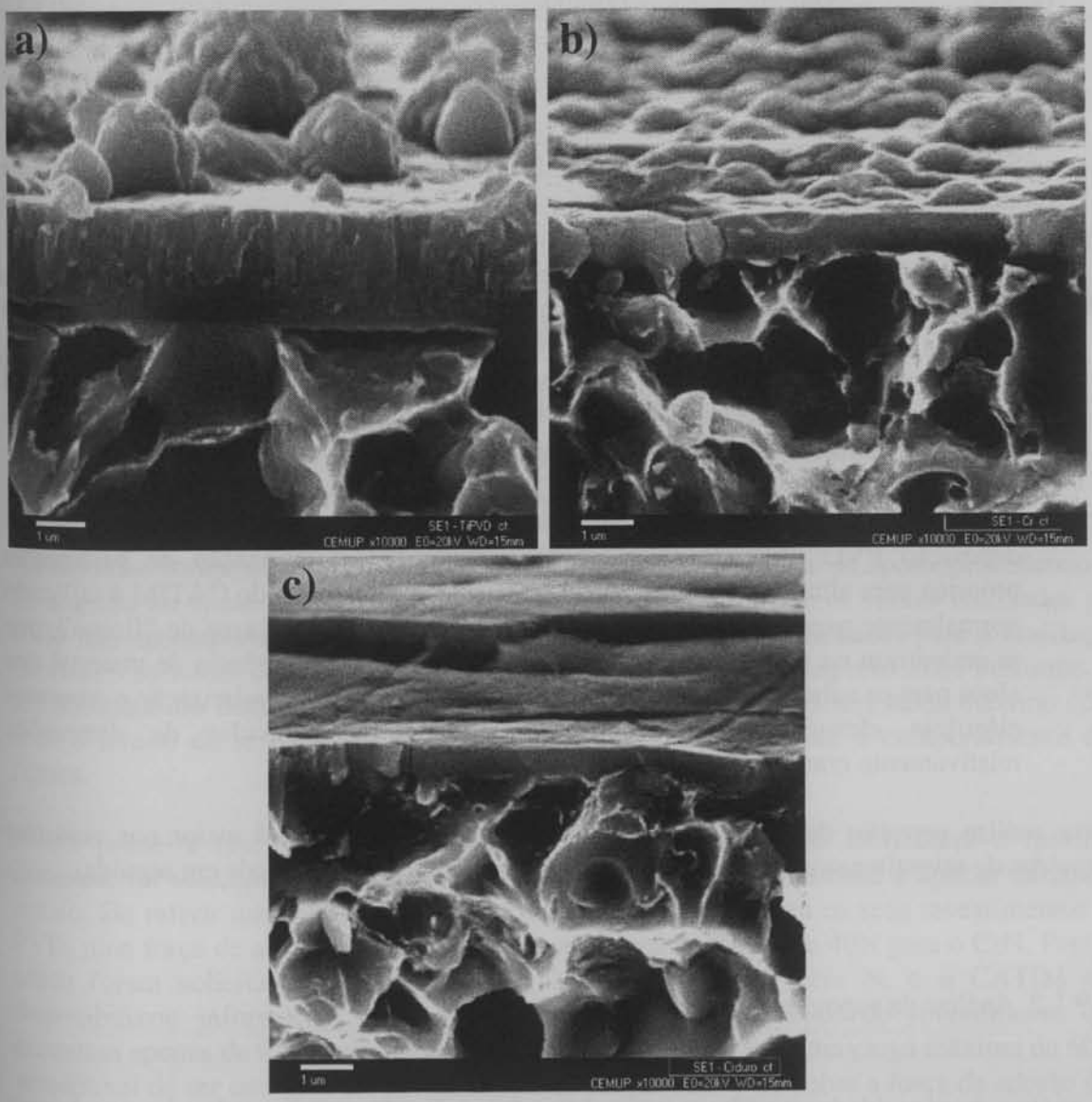



Figura 3.37 Imagens da morfologia e espessura dos filmes intermédios de (a) Ti (PVD), (b) Cr (PVD) e (c) Cr duro electrodepositado

Este procedimento visou provocar uma ruptura frágil do filme e do substrato, minimizando a deformação plástica e a consequente distorção da leitura da espessura do filme. A observação do perfil do filme e do substrato permitiram a medição da espessura e a análise da morfologia dos filmes recebidos.

A observação das imagens contidas na figura 3.37 permitiu proceder à medição da espessura dos três revestimentos utilizados, a qual se encontra sintetizada na tabela seguinte:

Tabela 3.10 Espessura dos filmes intermédios utilizados na segunda fase dos trabalhos experimentais

| Tipo de revestimento | Espessura (μm) |
|---|---|
| Ti (PVD) | 1.8 |
| Cr (PVD) | 1.0 |
| Cr duro (electrodepositado) | 0.8 |

As medições efectuadas e uma análise atenta das imagens da figura 3.27 permitem concluir o seguinte:

- apenas o filme de Ti (PVD) cumpre as especificações relativamente ao intervalo de espessura solicitado. Todos os outros possuem uma espessura inferior ao especificado;
- a estrutura colunar normalmente observada em filmes obtidos por PVD só é visível nos filmes de Ti (PVD). Os filmes de Cr (PVD) não possuíam espessura suficiente para que a estrutura colunar fosse perceptível;
- tanto os filmes de Ti (PVD) como Cr (PVD) possuíam uma superfície bastante irregular. Este facto poderá ser atribuído às características do próprio processo de deposição PVD utilizado (evaporação por arco), e à utilização de parâmetros próprios para altas taxas de deposição, pois este equipamento do CATIM é utilizado normalmente para deposições comerciais. As partículas em forma de "flocos", que se encontram na face do revestimento, indiciam que a transferência de material dos alvos para os substratos, se efectuou sob a acção de uma forte polarização e correntes eléctricas elevadas, promovendo a libertação de partículas de dimensões relativamente grandes dos alvos.

Esta análise permitiu desde logo prever uma rugosidade superficial maior nas amostras providas de revestimentos efectuados por PVD, situação que foi analisada em seguida.

### 3.9.1.2 Análise da rugosidade dos filmes intermédios

A análise da rugosidade nos filmes intermédios foi realizada com o auxílio do rugosímetro HOMMEL TESTER T 500. Em cada superfície foram efectuadas sistematicamente três apalpações, sendo registados os parâmetros já anteriormente referidos. Esta análise da rugosidade, recaiu unicamente sobre amostras cujo substrato era constituído por aço Vanadis 10 ($R_a$=0.02μm, $R_zD$=0.13μm e $R_mD$=0.18μm). O valor médio das medições efectuadas,

poderá ser observado na tabela 3.11. Conforme se poderá verificar, os filmes realizados por PVD, registaram valores mais elevados em qualquer um dos parâmetros analisados. Pelo contrário, as amostras em que o filme intermédio foi realizado por electrodeposição, apresentaram uma textura mais regular, e valores mais moderados para os diversos parâmetros de rugosidade analisados.

Tabela 3.11 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$ para os filmes intermédios utilizados na segunda fase dos trabalhos experimentais

| Filmes intermédios | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|
| Ti (PVD) | 0.6867 | 4.6433 | 5.3833 |
| Cr (PVD) | 0.7400 | 4.8733 | 6.2200 |
| Cr duro (electrodepositado) | 0.0600 | 0.7400 | 1.0600 |

3.9.1.3 Análise da adesão dos filmes intermédios

A adesão dos filmes intermédios foi realizada com recurso aos "scratch-tests". Para o efeito, foi utilizado o equipamento CSEM REVETEST descrito na secção 3.3.5 deste capítulo.

Para a realização dos testes, tendo em atenção as dimensões das amostras e o incremento da carga desde o início até ao final do ensaio, foram escolhidos os seguintes parâmetros:

- velocidade de aplicação da carga: $60N \cdot min^{-1}$
- velocidade de deslocamento: $6mm \cdot min^{-1}$

As amostras foram sucessivamente colocadas no respectivo suporte de apoio, procedendo-se de seguida ao ajuste da posição do indentador. Atendendo a que os filmes realizados por PVD não apresentavam a homogeneidade desejada, foram seleccionadas para a realização do ensaio as zonas centrais das amostras que apresentavam um aspecto mais uniforme. A sensibilidade do detector de emissão acústica foi regulada para o seu valor máximo (20), com o intuito de se recolher informação com maior detalhe sobre o comportamento dos filmes.

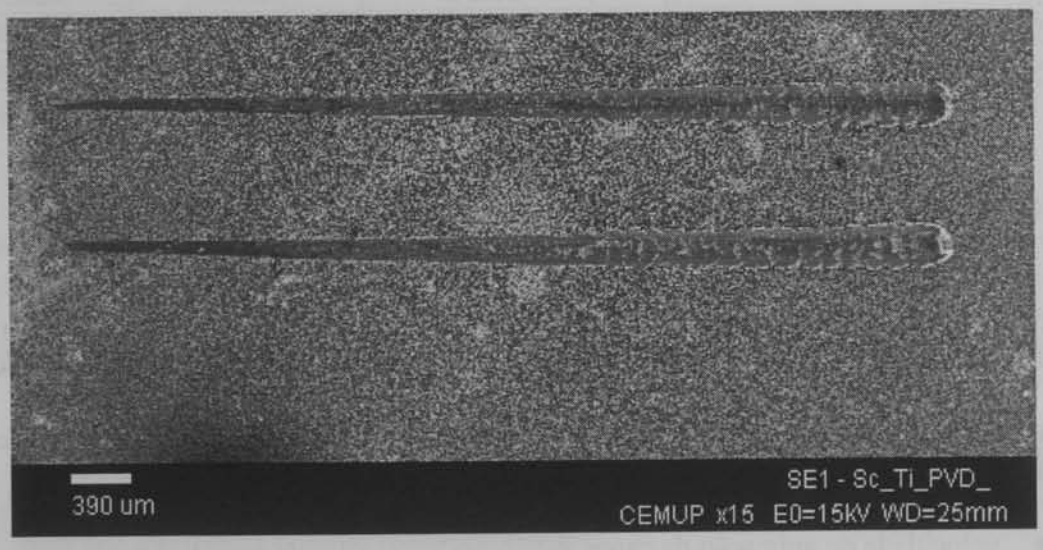
Numa primeira fase, atendendo a que os filmes provinham de fabricantes e métodos distintos, foi seleccionado o intervalo de 0 – 60N para a carga normal a aplicar durante o ensaio. De referir que o CATIM indica como valores padrão para os seus revestimentos de PVD, uma força de adesão de 70N para revestimentos de TiN e de 40N para o CrN. Porém, como foram solicitados filmes PVD de Ti e Cr realizados sem N, e o CATIM não disponibilizou informação sobre a força de adesão destes tipos de revestimento que executam apenas de forma esporádica, foi inicialmente utilizada uma carga máxima de 60N, susceptível de ser corrigida na ausência de informação relevante sobre a força de adesão dos filmes testados.

Durante a realização dos ensaios, a informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica em função do incremento da carga normal, foi registada pelo sistema informático associado ao equipamento, sendo produzido um ficheiro ASCII que,

após conversão para o formato Excel, permitiu elaborar um gráfico conjunto da informação recolhida em cada ensaio. Posteriormente, os sulcos relativos a cada ensaio foram observados por SEM, com vista a estabelecer uma relação entre a informação recolhida pelo sistema e as marcas deixadas ao longo de cada sulco.

Para cada tipo de revestimento e para cada intervalo de aplicação de carga, foram realizados dois ensaios, por forma a minorar os erros na avaliação da força de adesão.

Para iniciar os ensaios, foi escolhida uma amostra revestida com Ti por PVD. Na figura 3.38 poderão ser observados os sulcos correspondentes aos dois ensaios realizados com uma carga normal a variar entre 0 e 60N e o respectivo gráfico de variação da força tangencial, coeficiente de atrito e emissão acústica com o incremento da carga normal.



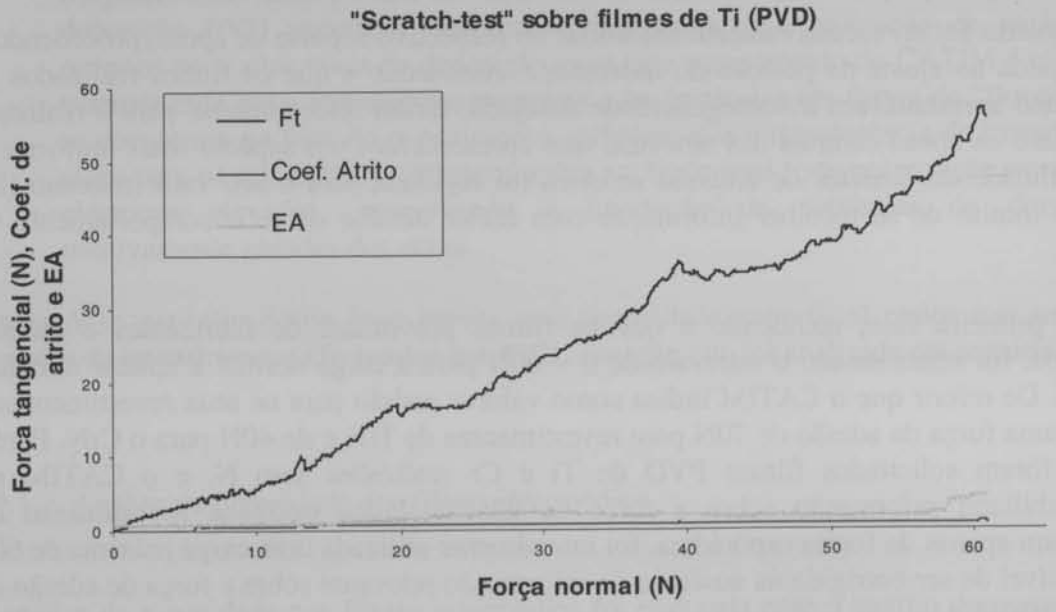
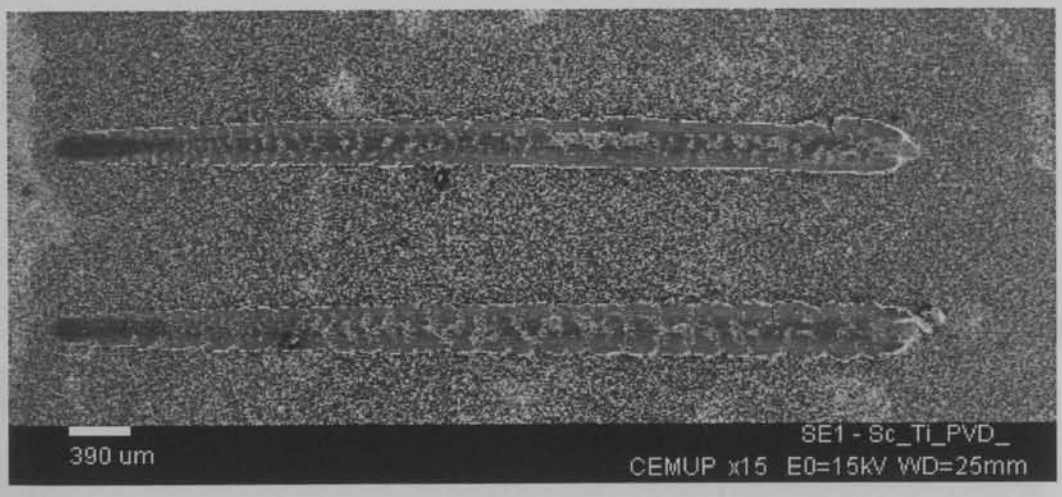




Figura 3.38 Imagem dos sulcos relativos ao "scratch-test" realizado sobre uma amostra revestida com Ti (PVD) com uma carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco inferior)

Conforme se poderá constatar através da observação da figura 3.38, o sinal de emissão acústica manteve-se de certa forma estável ao longo de todo o ensaio, manifestando uma ligeira perturbação para uma carga normal de 58N. No entanto, observando o sulco inferior da figura e o gráfico relativo à força tangencial, podemos constatar que aos 39N de carga normal se verifica uma mudança na textura do sulco, que passa a apresentar "escamas" a partir dessa carga, e uma perturbação na subida gradual da força tangencial. Face às dúvidas lançadas pela falta de um sinal de emissão acústica que revelasse a falha de adesão do filme, e não possuindo uma certeza absoluta de que a falha se verificasse aos 39N, foi decidido efectuar uma nova série de ensaios com um intervalo de variação da carga normal superior. Assim, foi escolhido um novo intervalo de incremento da força normal, compreendido entre os 40 e 95N. A imagem referente aos sulcos e a informação recolhida pelo sistema informático durante o ensaio, poderá ser observada na figura 3.39



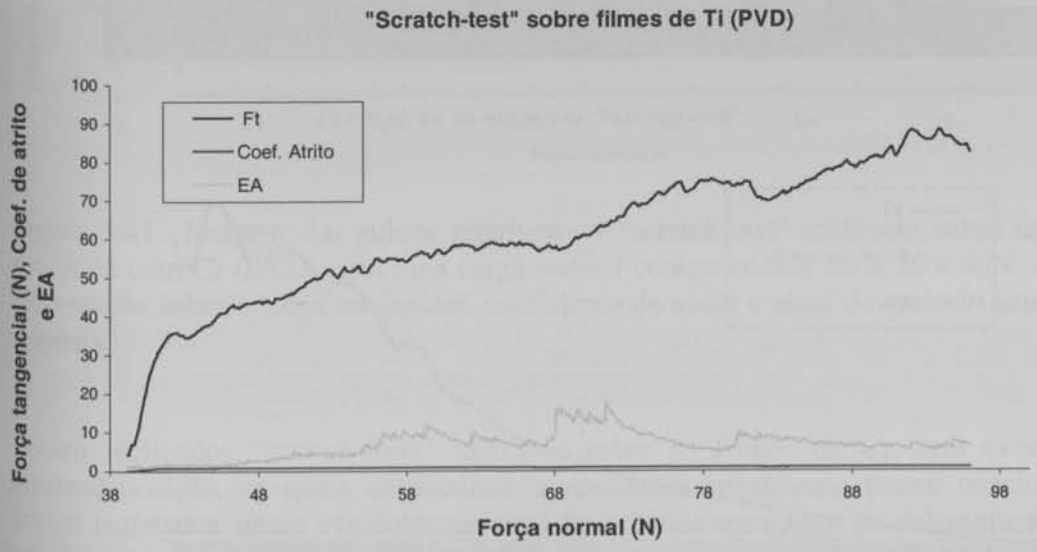
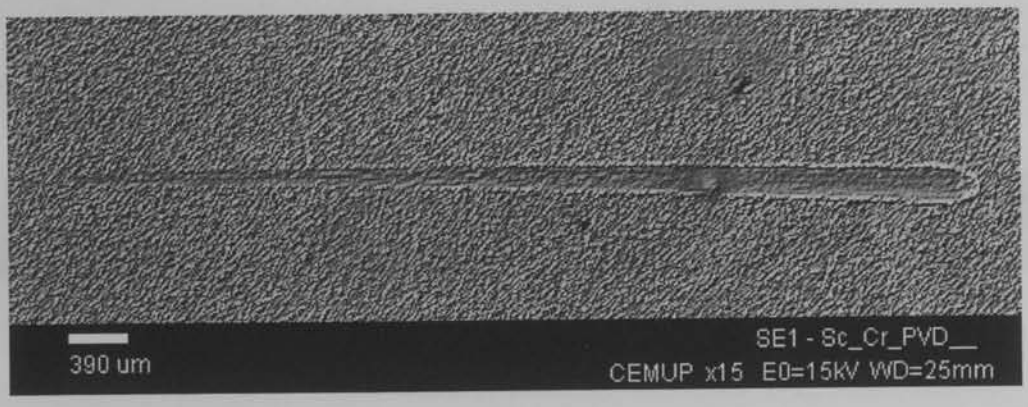




Figura 3.39 Imagem dos sulcos relativos ao "scratch-test" realizado sobre uma amostra revestida com Ti (PVD) com uma carga normal compreendida entre 40 e 95N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco superior)

Através da observação da imagem anterior, poderá constatar-se que existe um sinal de emissão acústica mais intenso aos 68N, o qual é acompanhado de um ligeiro decréscimo da força tangencial. No entanto, observando o sulco superior da figura, ao qual se refere o gráfico, não é perceptível de forma evidente que tenha havido uma diferença de comportamento do conjunto filme/substrato ao incremento da carga e deslizamento do indentador. Também não é evidente que o bordo do sulco apresente sinais claros de fractura do filme. Com ampliações superiores, é possível observar que o filme parece apresentar um comportamento muito dúctil, cedendo por deformação plástica à pressão exercida pelo indentador, não sendo possível indicar com precisão a carga à qual se verificou a delaminação do filme.

Foram efectuados testes idênticos nos revestimentos de Cr executados por PVD. Os resultados obtidos com uma carga normal crescente entre 0 e 60N poderão ser observados na figura 3.40. Nesta figura poderá constatar-se que a força tangencial sofreu oscilações quase cíclicas a partir do momento em que a força normal ultrapassou os 40N. Na imagem, tratada de forma a evidenciar as arestas do sulco, poderá observar-se a formação de uma orla junto ao sulco a partir dos 35N, indicando possivelmente o limite da força de adesão. No entanto, tal como no caso do Ti (PVD), o filme parece apresentar um comportamento muito dúctil, dificultando a análise.



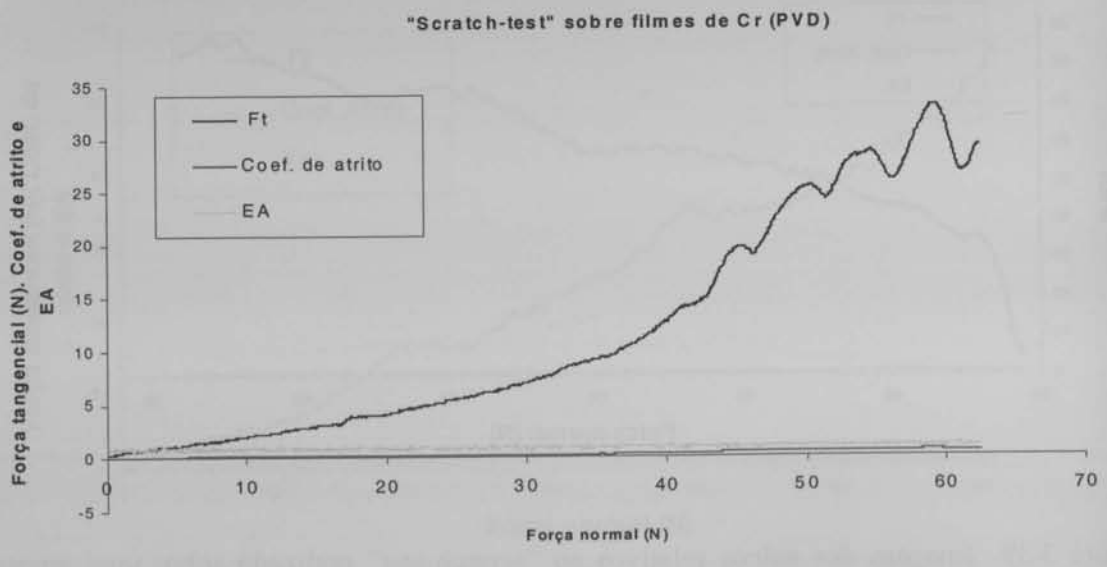
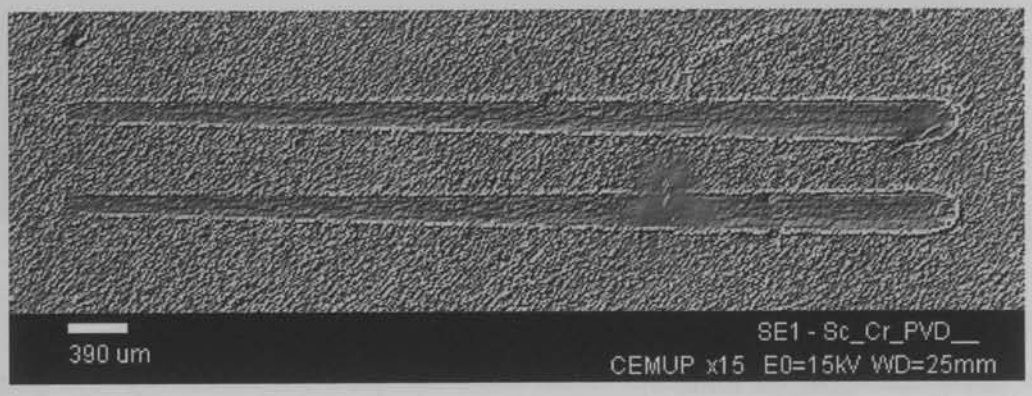




Figura 3.40 Imagem dos sulcos relativos ao "scratch-test" realizado sobre uma amostra revestida com Cr (PVD) com uma carga normal compreendida entre 0 e 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica

Também neste caso foram efectuados testes com cargas normais mais elevadas, no intuito de verificar a existência de qualquer sinal evidente de delaminação do filme. Os resultados poderão ser observados na figura 3.41. As orlas ao longo dos sulcos fazem-se notar praticamente desde o início do ensaio e verifica-se a oscilação na força tangencial a partir dos 50N, não sendo notada na imagem qualquer alteração da textura do sulco, nem dos seus bordos.



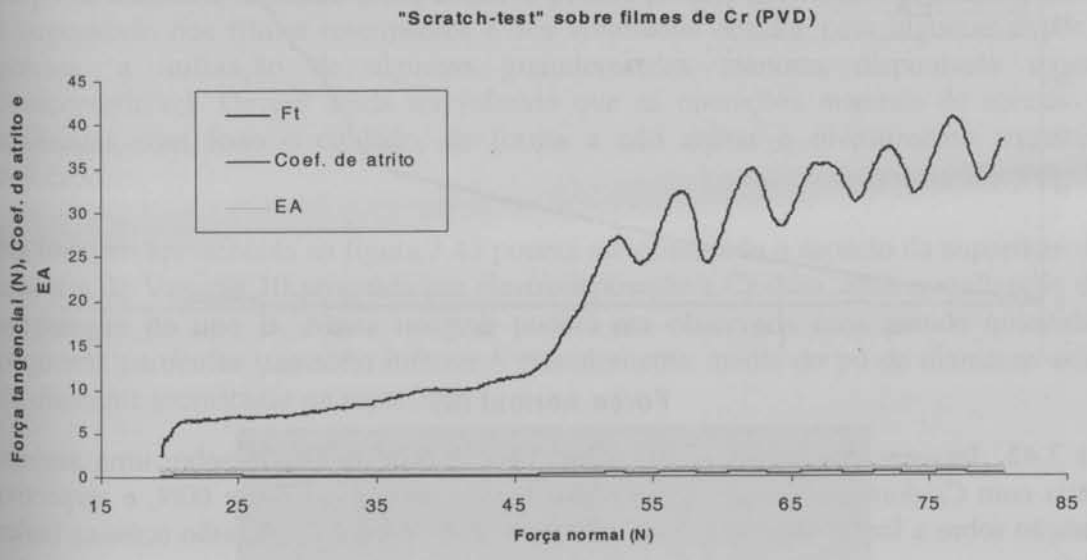
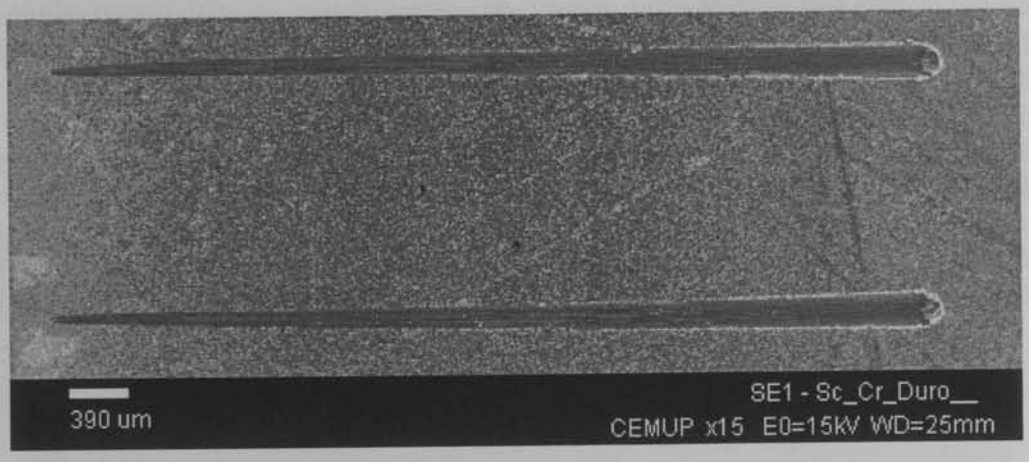




Figura 3.41 Imagem dos sulcos relativos ao "scratch-test" realizado sobre uma amostra revestida com Cr (PVD) com uma carga normal compreendida entre 20 e 80N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco superior)

Foram realizados "scratch-tests" idênticos sobre os filmes de Cr duro executados por electrodeposição, os quais conduziram a resultados igualmente pouco conclusivos. Não foram registados sinais evidentes de emissão acústica resultante da delaminação do filme, verificando-se uma subida sustentada da força tangencial desde o início do ensaio até a carga normal atingir os 48N-50N, e um crescimento acentuado a partir desse valor, conforme poderá ser observado no gráfico da figura 3.42. Observando a imagem da mesma figura, poderá verificar-se que as orlas dos sulcos ficam ligeiramente mais acentuadas quando a carga normal atinge e ultrapassa os 48N, não permitindo concluir no entanto que esse valor corresponda sem dúvida, ao valor crítico da força de adesão do filme ao substrato.



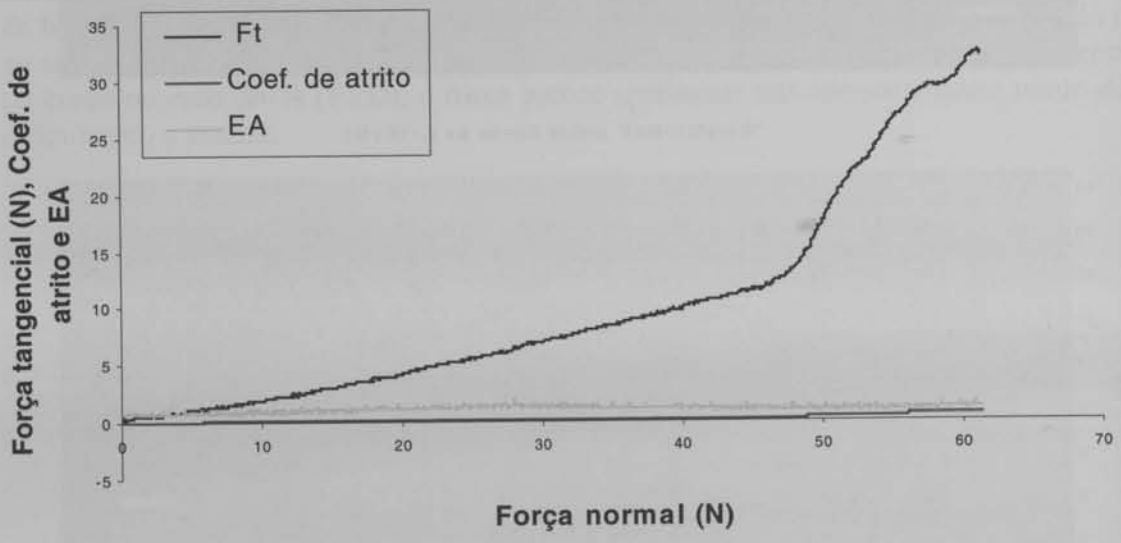




Figura 3.42 Imagem dos sulcos relativos ao "scratch-test" realizado sobre uma amostra revestida com Cr duro com uma carga normal compreendida entre 0 e 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica (sulco inferior)

O facto de não existirem sinais evidentes de delaminação dos filmes em todos os ensaios efectuados, através da análise do sinal de emissão acústica, levantou algumas suspeitas sobre o perfeito funcionamento do sistema. Assim, na tentativa de avaliar a reacção do sistema, foi submetida aos mesmos ensaios uma amostra revestida com CrN no equipamento ALCATEL de "sputtering" da Universidade do Minho, verificando-se a existência de um forte sinal de emissão acústica aos 55N, indicando o limite da força de adesão do filme ao substrato.

Face aos resultados atrás referidos para esta série de revestimentos intermédios utilizados, poderemos eventualmente depreender que a dureza dos filmes era relativamente baixa, o que se traduziu numa maior capacidade de deformação plástica, eliminando assim o sinal característico de emissão acústica que é produzido quando o filme se destaca do substrato, e dificultando assim a quantificação da força de adesão dos filmes.

### 3.9.2 Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios, para a síntese de diamante

Após a deposição dos filmes intermédios, e antes da síntese do diamante, a superfície das amostras tem que ser preparada, de forma a incrementar a nucleação do diamante, através de pequenos grãos incrustados mecanicamente e de defeitos causados na superfície propositadamente. Assim, as amostras utilizadas nesta série de deposições foram sujeitas a dois tipos de preparação:

- as amostras providas de filmes intermédios executados por PVD foram sujeitas a uma preparação do tipo A (ver tabela 3.8);
- as amostras providas de filmes de Cr duro electrodepositado, após uma tentativa gorada de síntese de diamante com uma preparação do tipo A, passaram a ser tratadas com uma preparação do tipo B.

A desproporção existente entre a espessura dos filmes intermédios e a granulometria média do pó de diamante utilizado como abrasivo poderá parecer aberrante. No entanto, atendendo à rugosidade dos filmes intermédios e aos resultados obtidos com algumas experiências prévias, a utilização de algumas granulometrias menores disponíveis mostrou-se desaconselhável. Deverá ainda ser referido que as operações manuais de abrasão foram realizadas com todo o cuidado, de forma a não retirar o revestimento anteriormente colocado.

Na imagem apresentada na figura 3.43 poderá ser observado o aspecto da superfície de uma amostra de Vanadis 10 revestida por electrodeposição a Cr duro, após a realização de uma preparação do tipo B. Nessa imagem poderá ser observada uma grande quantidade de pequenas partículas (tamanho inferior à granulometria média do pó de diamante utilizado) de diamante incrustadas na superfície.

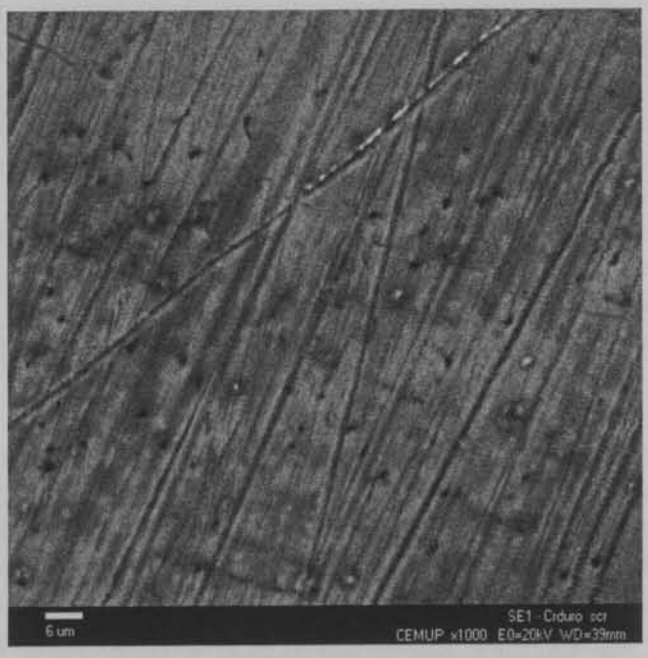



Figura 3.43 Imagem da superfície de uma amostra de aço VANADIS 10, revestida com Cr duro por electrodeposição, após uma preparação do tipo B

### 3.9.3 Parâmetros utilizados na segunda série de deposições CVD

Como ponto de partida para a nova série de deposições a efectuar, foram escolhidas condições de deposições idênticas às utilizadas na síntese do diamante nas amostras 21 e 22, anteriormente referidas.

A revisão dos parâmetros de deposição de uma experiência para a seguinte, foi efectuada com base nos seguintes factores:

- se a observação da amostra durante o processo de síntese dava a sensação de estar demasiado quente (pela cor), era reduzida a potência de microondas na experiência seguinte, procedendo-se eventualmente à mudança de 'holder' (de quente para frio);
- se a observação da amostra ao microscópio óptico no final da síntese, indicava fraca nucleação, procedia-se a um incremento da potência de microondas e a uma eventual troca de 'holder' (de frio para quente);
- o ajuste da potência de microondas fornecida foi sempre acompanhado de um ajuste da pressão no reactor, por forma a manter a relação potência / pressão dentro do intervalo indicado pelo fabricante do reactor;
- a obtenção de um filme estilhaçado, conduzia a uma observação cuidada do filme intermédio, de forma a analisar se a delaminação tinha ocorrido na interface filme de diamante/filme intermédio ou filme intermédio/substrato. O primeiro caso poderia ocorrer devido aos seguintes factores:
  - arrefecimento demasiado rápido, conduzindo a tensões compressivas de origem térmica muito elevadas, pelo que se deveria corrigir o tempo de arrefecimento;
  - formação inicial de uma película rica em C não-diamante, devido a um elevado teor de metano, pelo que deveriam ser corrigidas as concentrações de gases a injectar no reactor;
  - dificuldades de adesão dos filmes de diamante ao filme intermédio, as quais poderiam ter como origem uma deficiente nucleação, possivelmente devido a uma deficiente concentração de metano na fase inicial do processo de deposição;

  o segundo caso poderia ter como causa os seguintes factores:
  - temperatura de deposição excessiva, conduzindo à instalação de tensões elevadas na interface filme intermédio/substrato, pelo que era exigida uma correcção da potência de microondas e pressão no reactor;
- a obtenção de um filme muito escuro e com cristais pouco definidos, indicava a necessidade de diminuir o fluxo de metano;
- a obtenção de filmes heterogéneos, constituídos por grãos muito pequenos que coabitavam com outros de dimensões muito maiores, indicava uma deficiente nucleação, provocada provavelmente por uma excessiva concentração de C no processo, que não era totalmente aproveitado na síntese pelo facto do substrato estar a uma temperatura demasiado baixa.

As diversas tentativas de deposição realizadas, e os respectivos conjuntos de parâmetros, podem ser observados na tabela seguinte:

Tabela 3.12 Parâmetros de deposição utilizados na segunda série de deposições do trabalho experimental, sobre substratos ferrosos providos de filmes intermédios de Cr duro, e de Ti e Cr (PVD)

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | | ºC | min | min |
| 10 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A7 | 3000 | 90 | 300 | 9 | Quente | 249 | 60 | 15 |
| 11 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A8 | 2500 | 75 | 300 | 9 | Quente | 214 | 60 | 30 |
| 12 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A9 | 2500 | 70 | 300 | 9 | Quente | 207 | 60 | 30 |
| 13 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A10 | 2200 | 80 | 300 | 9 | Quente | 205 | 120 | 30 |
| 14 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A11 | 2750 | 75 | 300 | 15 | Quente | 226 | 30 | 30 |
| 15 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A12 | 2500 | 75 | 300 | 9 | Quente | 205 | 60 | 30 |
| 16 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A13 | 2500 | 70 | 250 | 10 | Quente | 205 | 30 | 30 |
| 17 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | A14 | 2650 | 75 | 250 | 12.5 | Quente | 221 | 30 | 30 |
| 18 | F. Fundido | Ti(PVD) | A1 | 2500 | 75 | 300 | 12 | Quente | 215 | 30 | 30 |
| 19 | F. Fundido | Ti(PVD) | A2 | 2200 | 75 | 300 | 12 | Quente | 204 | 45 | 30 |
| 20 | F. Fundido | Ti(PVD) | A3 | 2500 | 75 | 300 | 9 | Quente | 208 | 60 | 30 |
| 21 | F. Fundido | Ti(PVD) | A4 | 2200 | 80 | 300 | 9 | Quente | 198 | 30 | 30 |
| 22 | F. Fundido | Ti(PVD) | A5 | 2600 | 80 | 300 | 12 | Quente | 234 | 30 | 30 |
| 23 | F. Fundido | Ti(PVD) | A6 | 2500 | 70 | 300 | 12 | Quente | 210 | 30 | 30 |
| 24 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B7 | 2500 | 75 | 300 | 12 | Quente | 217 | 30 | 30 |
| 25 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B8 | 2500 | 90 | 300 | 15 | Quente | 234 | 90 | 30 |
| 26 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B9 | 2800 | 90 | 300 | 18 | Quente | 245 | 45 | 30 |
| 27 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B10 | 1800 | 90 | 300 | 15 | Quente | 185 | 45 | 30 |
| 28 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B11 | 1800 | 80 | 300 | 15 | Frio | 193 | 45 | 30 |
| 29 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | B12 | 1800 | 100 | 300 | 15 | Frio | 209 | 45 | 30 |
| 30 | F. Fundido | Cr(PVD) | B1 | 2000 | 80 | 300 | 15 | Frio | 208 | 45 | 30 |
| 31 | F. Fundido | Cr(PVD) | B2 | 2200 | 75 | 300 | 9 | Frio | 211 | 30 | 30 |
| 32 | F. Fundido | Cr(PVD) | B3 | 2000 | 90 | 300 | 9 | Frio | 205 | 30 | 30 |
| 33 | Vanadis 10 | Cr duro | C1 | 2000 | 75 | 300 | 9 | Quente | 184 | 45 | 30 |
| 34 | Vanadis 10 | Cr duro | C2 | 2000 | 75 | 300 | 9 | Quente | 184 | 120 | 30 |
| 35 | Vanadis 10 | Cr duro | C3 | 2500 | 75 | 300 | 12 | Quente | 208 | 30 | 30 |
| 36 | Vanadis 10 | Cr duro | C4 | 2500 | 80 | 300 | 12 | Quente | 214 | 30 | 30 |
| 37 | Vanadis 10 | Cr duro | C5 | 2000 | 75 | 300 | 12 | Quente | 183 | 60 | 30 |
| 38 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | D18 | 1700 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 178 | 7+45 | 30 |
| 39 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | D16 | 2000 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 197 | 7+60 | 30 |
| 40 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | D15 | 1700 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 179 | 7+60 | 30 |
| 41 | Vanadis 10 | Ti(PVD) | D14 | 1800 | 80 | 300 | 30+18 | Frio | 188 | 7+60 | 30 |
| 42 | F. Fundido | Ti(PVD) | D1 | 1700 | 75 | 300 | 30+12 | Frio | 181 | 7+60 | 30 |
| 43 | F. Fundido | Ti(PVD) | D2 | 1700 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 186 | 7+60 | 30 |
| 44 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | E17 | 1700 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 188 | 7+60 | 30 |
| 45 | Vanadis 10 | Cr(PVD) | E16 | 1700 | 75 | 300 | 30+12 | Frio | 184 | 7+60 | 30 |
| 46 | Vanadis 10 | Cr duro | F1 | 1800 | 80 | 300 | 30+18 | Frio | 189 | 7+60 | 30 |
| 47 | Vanadis 10 | Cr duro | F2 | 1700 | 75 | 300 | 30+18 | Frio | 183 | 7+60 | 30 |
| 48 | Vanadis 10 | Cr duro | F3 | 1600 | 90 | 300 | 30+18 | Frio | 175 | 7+60 | 30 |
| 49 | Vanadis 10 | Cr duro | F4 | 1700 | 80 | 300 | 30+21 | Frio | 187 | 7+60 | 30 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50 | Vanadis 10 | Cr duro | F5 | 1800 | 80 | 300 | 30+18 | Frio | 191 | 7+60 | 30 |
| 51 | Vanadis 10 | Cr duro | F6 | 1800 | 80 | 300 | 30+24 | Frio | 193 | 7+60 | 30 |
| 52 | Vanadis 10 | Cr duro | F7 | 1800 | 80 | 300 | 30+18 | Frio | 189 | 7+60 | 30 |
| 53 | Vanadis 10 | Cr duro | F8 | 2400 | 85 | 300 | 30+18 | Frio | 244 | 7+60 | 30 |

Em relação à tabela anterior, devem ainda ser tecidas as seguintes considerações:

- ao mudar de tipo de substrato ou de filme intermédio utilizado, não foram obrigatoriamente utilizadas as melhores condições registadas até ao momento com outros substratos ou filmes intermédios, visto o comportamento das amostras durante a síntese ser sensível ao material do filme intermédio e à preparação efectuada, a qual não foi igual para todos os filmes intermédios, como já foi referido atrás;
- a temperatura registada no termopar apresentou algumas incoerências. A mudança de um suporte tipo 'quente' para um tipo 'frio', altera a forma como o calor se escoa deste para a superfície superior do êmbolo (onde está colocado o termopar) que controla a distância da amostra à fonte de plasma, provocando diferenças substanciais na leitura da temperatura para parâmetros de deposição iguais;
- foram também notadas outras discrepâncias (embora muito menores) nas leituras da temperatura pelo termopar, mesmo para o mesmo tipo de suporte e condições idênticas de deposição. Esta medição, apesar dos erros a que estava sujeita, e da distância a que se encontrava dos valores reais, servia para compreender as consequências de algumas mudanças mais radicais, efectuadas simultaneamente em mais do que um parâmetro de deposição, após a realização de uma experiência mal sucedida;
- na deposição 38, foi efectuada uma deposição com duas concentrações diferentes de metano. Inicialmente, e durante um período de apenas 7 minutos, foi utilizada uma concentração de metano correspondente a 10% do fluxo de $H_2$, sendo depois reduzida para o valor estipulado para o restante processo de crescimento. Este procedimento visou aumentar a concentração de C na fase inicial da nucleação, incrementando assim o número de possíveis núcleos criados na superfície no início do processo. Este crescimento do número de núcleos seria também responsável por um menor tamanho do grão formado, aumentando a zona de contacto entre o filme sintetizado e o filme intermédio, melhorando assim a adesão. Devido aos bons resultados obtidos com a experiência inicial, o procedimento referido acabou por ser adoptado para as restantes deposições efectuadas;
- após algumas deposições realizadas no início desta série, foram adoptados períodos mais curtos de deposição. A implementação desta medida ficou a dever-se ao facto de se constatar que o filme se começava a degradar ao fim de algum tempo de deposição (cerca de 40 minutos). Assim, na tentativa de filmes inteiros, mesmo que muito finos, o tempo de deposição foi reduzido a 30 minutos, sendo esporadicamente ampliado para reavaliar a situação. A partir da 38ª deposição, como foram adoptadas potências de microondas menores, procedimento para melhoria da nucleação, e passou a ser utilizado por norma o suporte de tipo 'frio', foram testados períodos de deposição mais longos, os quais não ultrapassaram no entanto os 67 minutos;
- no decorrer desta série de deposições, e após várias tentativas efectuadas sem sucesso, os substratos de ferro fundido acabaram por ser preteridos a favor dos substratos de aço.

Após estas considerações, é chegado o momento de passar em revista os resultados obtidos nesta série de deposições.

### 3.9.4 Análise dos resultados obtidos

#### 3.9.4.1 Análise por SEM das deposições efectuadas

A análise efectuada por SEM a este conjunto de experiências, permitiu observar o seguinte:

- a presença de qualquer pequeno defeito nos filmes intermédios tornou-se suficiente para perturbar a nucleação e crescimento dos filmes de diamante. Estas perturbações fizeram-se sentir sob a forma de zonas de não nucleação de diamante, locais preferenciais de criação de fendas no filme de diamante pelo efeito de concentração de tensões durante o processo de arrefecimento e heterogeneidade no tamanho do grão;
- as amostras cujo substrato era ferro fundido, apresentaram também um maior índice de defeitos, independentemente do filme intermédio utilizado, principalmente sob a forma de nucleações secundárias, estruturas tipo 'couve-flor' e heterogeneidades no tamanho do grão. Estes efeitos mostraram-se sensíveis à espessura do revestimento intermédio;
- os filmes obtidos com uma potência de microondas mais elevada e em que foi utilizado o suporte 'quente', apresentaram um conjunto mais alargado de defeitos, nomeadamente, nucleações secundárias, estruturas tipo 'couve-flor', fendas e delaminações;
- em nenhum dos casos em que se verificaram delaminações foi notada a formação de alguma película de fuligem na interface filme intermédio/filme de diamante;
- nos casos em que se verificaram desequilíbrios entre a concentração de metano utilizada e a temperatura da superfície do substrato, foram detectadas falhas de nucleação, as quais se traduziam normalmente em zonas isentas de diamante ou na formação de um número restrito de grandes agregados de diamante, em detrimento de um acentuado número de pequenos grãos;
- o comportamento dos filmes durante a deposição, desenrolou-se essencialmente em função da temperatura. Foram observadas na quase totalidade das amostras diferenças, por vezes significativas, entre a morfologia dos bordos e do centro da amostra. A nucleação efectuou-se sempre de uma forma mais abundante e eficiente junto aos bordos. A espessura dos filmes, observada após delaminação, era sempre maior nos bordos do que no centro. Também as tensões, principalmente as de origem térmica, instalavam-se preferencialmente junto aos bordos, onde os filmes eram mais espessos e os grãos se juntavam de forma mais compacta. Foi observado que este último factor era o responsável pela degradação dos filmes durante o processo de deposição e também durante o processo de arrefecimento, a potências de microondas mais elevadas, e utilizando o suporte 'quente';
- só alguns (poucos) filmes realizados a potências de microondas mais baixas e utilizando o suporte 'frio', suportaram o processo de arrefecimento sem o aparecimento de fendas e delaminações;
- no entanto, para que a nucleação se efectuasse de forma eficiente, tornou-se indispensável o reforço da concentração de metano na fase inicial do processo;

- para condições idênticas de deposição, os filmes sintetizados sobre películas intermédias de Ti apresentavam um tamanho de grão inferior ao registado sobre filmes intermédios de Cr (PVD) ou Cr duro;
- a espessura dos filmes intermédios de Cr (PVD) mostrou ser insuficiente para travar o efeito de difusão do Fe, dando origem a falhas de nucleação pontuais, as quais pareciam corresponder a locais preferenciais de difusão do Fe a partir do substrato ('chaminés'). Em casos mais graves, nos quais os parâmetros de deposição também se mostraram inadequados, apenas se formavam alguns grãos avulso na superfície;

Em seguida, é apresentada a tabela 3.13 que, de uma forma sucinta, indica as amostras que possuíam cada uma das qualidades e defeitos sumariados.

Tabela 3.13 Quadro de qualidades e defeitos encontrados na observação por SEM, das amostras realizadas na segunda série de deposições

| **Qualidade** | **Amostras que possuíam esta qualidade** |
|---|---|
| Uniformidade do tamanho de grão | A12,C1,C2,C5,D15,F1,F2,F5 |
| Filmes praticamente isentos de fendas e delaminações | F1,F2,A8,A12,A13,A14 |
| **Defeito** | **Amostras que possuíam este defeito** |
| Falhas de nucleação graves | A6,B1-B3,B11,B12,D1,D2,D14,D16,D18,E16,E17 |
| Nucleações secundárias e estruturas tipo 'couve-flor' | A1–A14,D16,D18 |
| Heterogeneidades no tamanho do grão | A1,A3,A7,A9,A14-A18,B7-B9,D1,D2,D16,D18 |
| Mudança de estrutura do centro para os bordos | A3,A5,A9,A13 |
| Filmes não totalmente coesos | B7-B9,A2-A5,A9,A13,A14,D1,D2,D14 |
| Filmes com fendas e delaminações | A1-A5,A7-A10,C1-C5,F1,F3-F8 |
| Manchas escuras na superfície dos filmes | A1-A6,B1-B3,D1-D2 |
| Falhas devidas a defeitos dos filmes intermédios | A1,A2,A5,A6,B1-B3,B7-B12,E16-E17 |

As amostras F2 e D15, cujos filmes se apresentaram praticamente isentos de fendas e delaminações no final da deposição, pertenciam também ao grupo das que possuíam uma boa morfologia. São apresentadas na figura 3.44 as imagens referentes à morfologia das mesmas. Como pode ser observado, o grão formado na amostra F2 é maior e mais heterogéneo do que o formado sobre a amostra D15. Este facto poderá ter tido origem numa ou em várias das seguintes causas:

- maior apetência para a nucleação de diamante por parte do Ti do que do Cr;
- a maior rugosidade apresentada pelo filme intermédio de Ti (PVD) poderá também estar na origem de um maior número de pontos de nucleação, funcionando os picos microscópicos do filme de Ti (PVD) como pontos de elevada energia;
- a espessura do filme intermédio de Cr duro, sendo bastante menor do que a de Ti (PVD), poderá ser insuficiente para eliminar totalmente a difusão do Fe a partir do substrato.

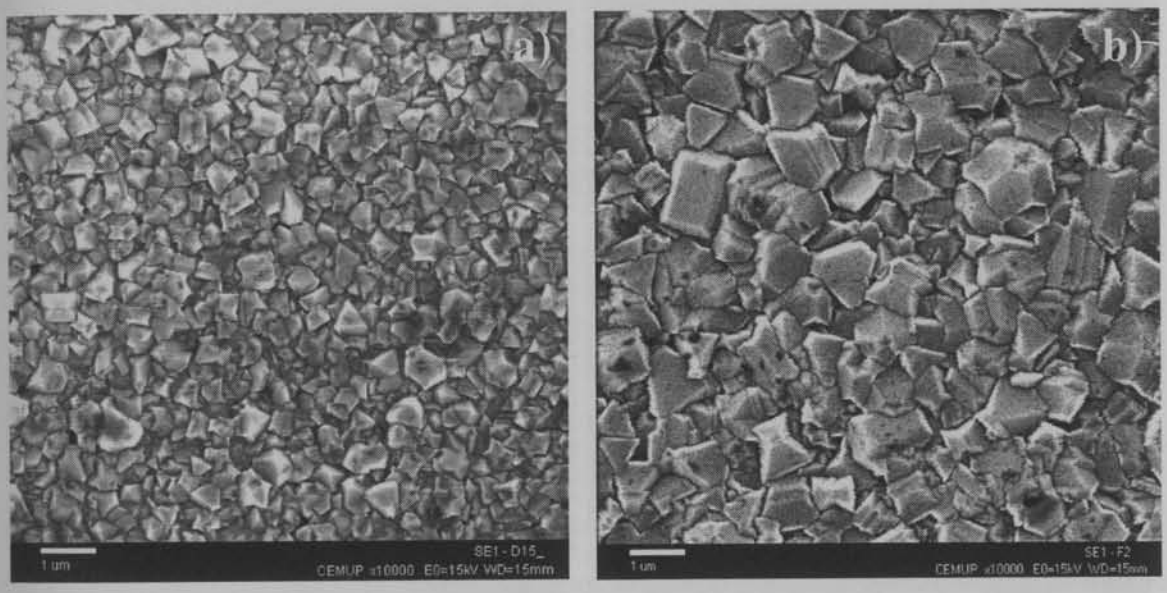



Figura 3.44 Aspecto da morfologia dos filmes relativos às amostras (a) D15 e (b) F2 (x10000)

Nesta série de deposições, foram ainda observadas outras amostras que, apesar de não possuírem um filme completo, apresentavam apenas pequenas delaminações junto aos bordos, possuindo uma morfologia idêntica à das amostras acima referidas. Outras amostras apresentavam filmes quase completos, mas apresentavam uma morfologia preenchida essencialmente por aglomerados de cristais, também designados por nucleações secundárias. A comparação entre a morfologia desejada ao nível das aplicações mecânicas e a morfologia assente essencialmente em nucleações secundárias pode ser observada nas figuras 3.45 e 3.46, a escalas diferentes.

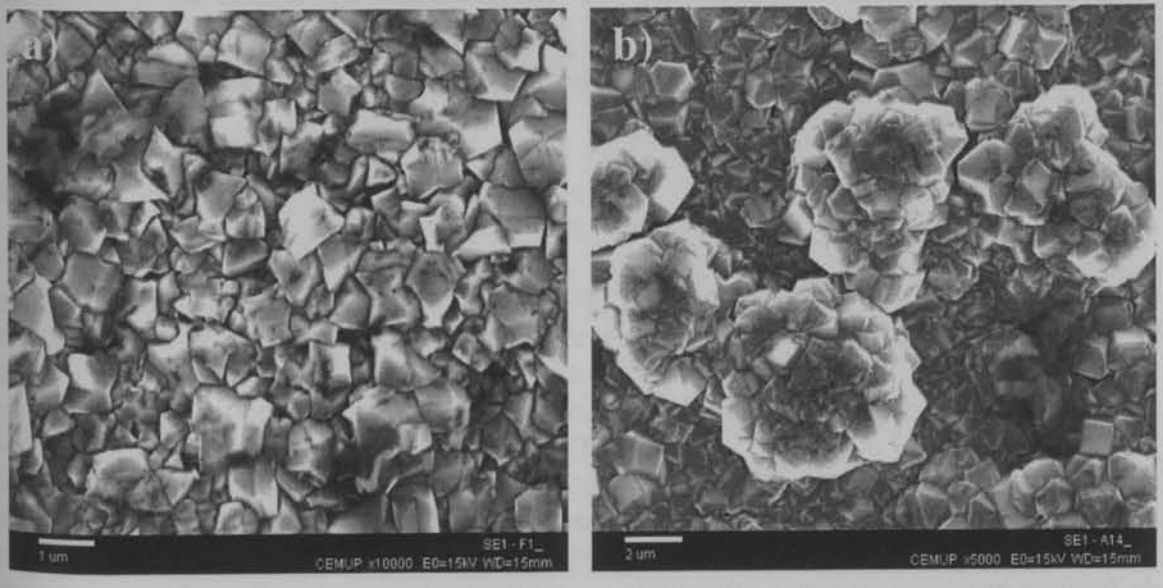



Figura 3.45 Comparação entre (a) a morfologia lisa da amostra F1 (x10000) e (b) a morfologia assente em nucleações secundárias da amostra A14 (x5000)

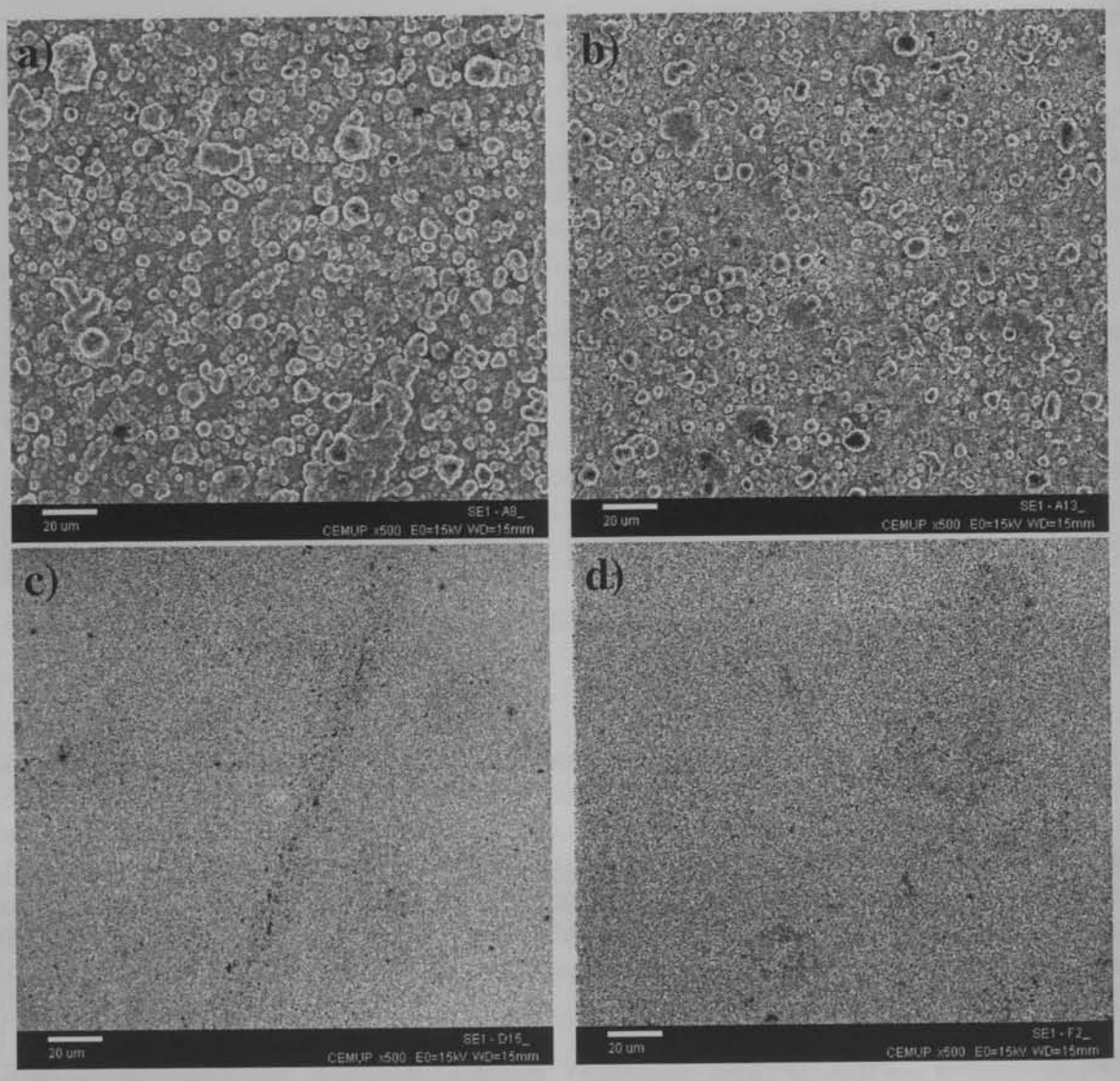



Figura 3.46 Comparação entre a morfologia assente em nucleações secundárias da amostra (a) A8 e (b) A13, e a morfologia lisa das amostras (c) D15 e (d) F2 (x500)

No entanto, as nucleações secundárias tornaram-se um problema menor, quando comparado com os outros defeitos referidos na tabela 3.13.

O factor temperatura mostrou influenciar fortemente a morfologia dos filmes. Esta influência fez-se mesmo notar nos melhores filmes, em que se verificaram diferenças do tamanho do grão no centro da amostra e junto aos bordos. Invariavelmente, foi observado um tamanho do grão no centro das amostras inferior ao registado nos bordos. Esse fenómeno poderá ser observado na figura 3.47, a qual ilustra a forma como a morfologia se mantém muito idêntica, verificando-se no entanto um incremento no tamanho do grão que, em certos casos, se mostrou ainda mais evidente. No entanto, nesta série de amostras, nunca foram registadas mudanças de morfologia drásticas da periferia para o centro, com cristais de formato quadrado ou rectangular numa zona e triangular na outra. Também nas amostras em que a nucleação se mostrou deficiente, o número de cristais formado junto aos bordos era maior do que no centro.

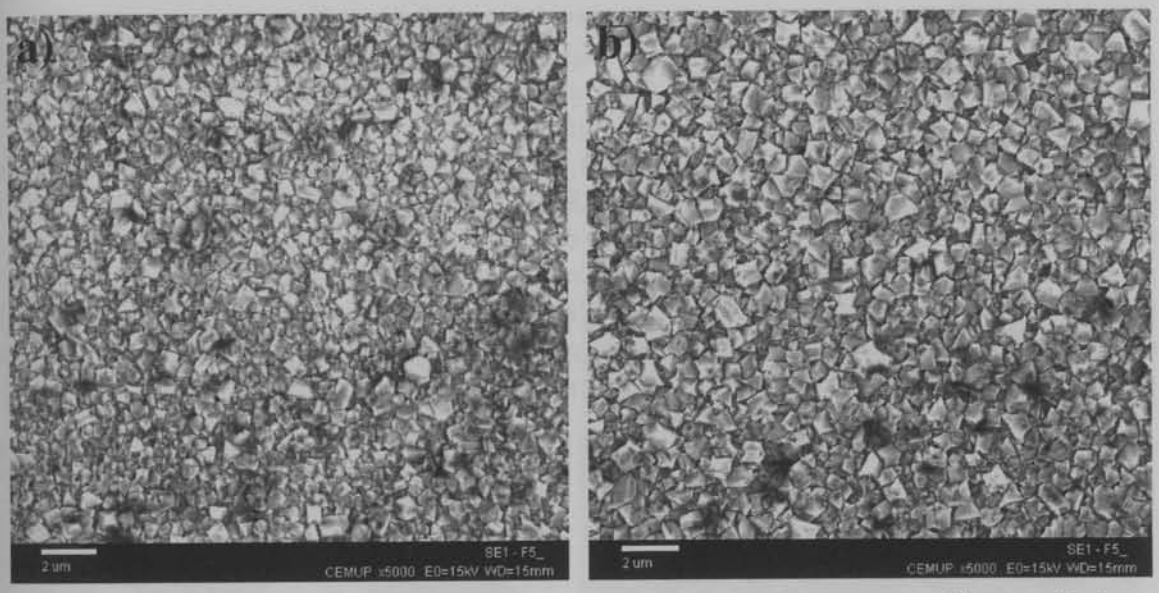



Figura 3.47 Imagens da evolução do tamanho do grão (a) do centro para (b) a periferia, na amostra F5 (x5000)

Em determinados casos, foram verificadas heterogeneidades apreciáveis no tamanho do grão. Estas heterogeneidades ocorreram essencialmente segundo duas formas: (i) de forma sistemática e intensa ao longo de toda a superfície da amostra, com grãos de maiores dimensões embebidos numa matriz de grãos de dimensões mais reduzidas e (ii) de forma pontual, ocorrendo um desenvolvimento anormal de um número muito restrito de grãos na totalidade da superfície da amostra, os quais se encontravam ligeiramente destacados da matriz onde estavam apoiados, e possuindo dimensões muito superiores ao tamanho médio do grão da matriz. Este último fenómeno, ocorreu de forma evidente na amostra F8, da qual poderão ser observadas imagens na figura 3.48.

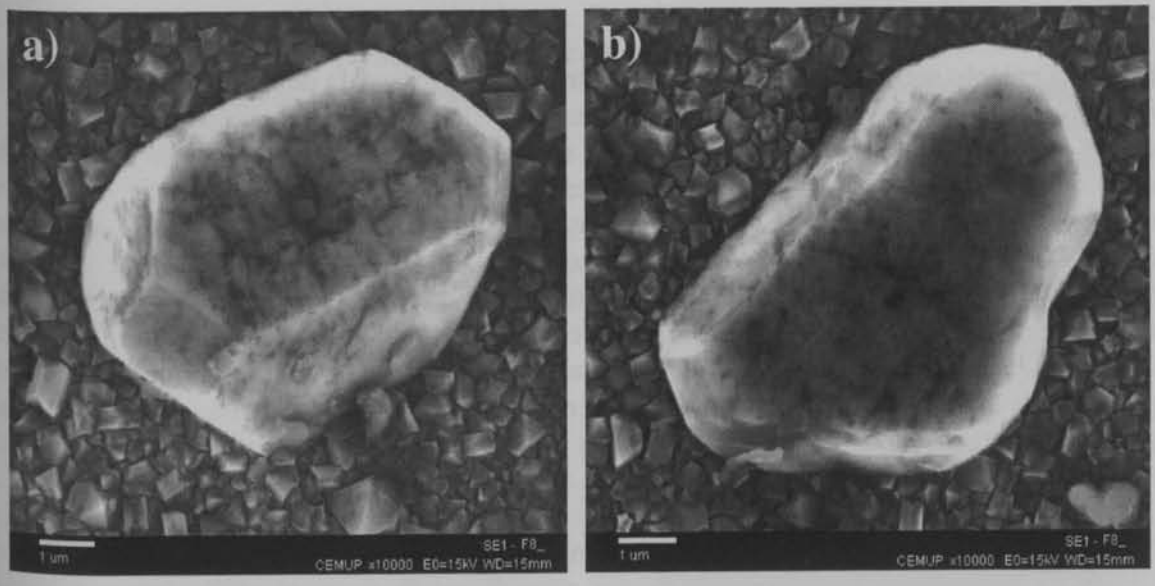



Figura 3.48 Imagens das heterogeneidades no tamanho do grão, ocorridas de forma extrema na amostra F8 (x10000)

As delaminações e fendas foram, sem dúvida, o defeito mais comum nesta série de deposições. À medida que a espessura dos filmes aumentava e a temperatura de deposição era incrementada, o nível de tensões de origem térmica instalado nos filmes de diamante aproximava-se ou ultrapassava o valor crítico de adesão deste ao filme intermédio, provocando inicialmente a abertura de fendas, e depois a delaminação dos filmes. Este efeito pode ser observado nas imagens da figura 3.49. A análise atenta destas imagens permite observar que as fendas, ao contrário do que é normal noutros materiais policristalinos, não se desenvolvem preferencialmente pelas fronteiras de grão, evoluindo indistintamente através de cristais ou de fronteiras de grão. Verifica-se ainda que os agregados de cristais de diamante, parecem conter níveis de tensões mais elevados, permitindo a criação de fendas que, em alguns casos, se limitam a atravessar apenas o próprio agregado de cristais.

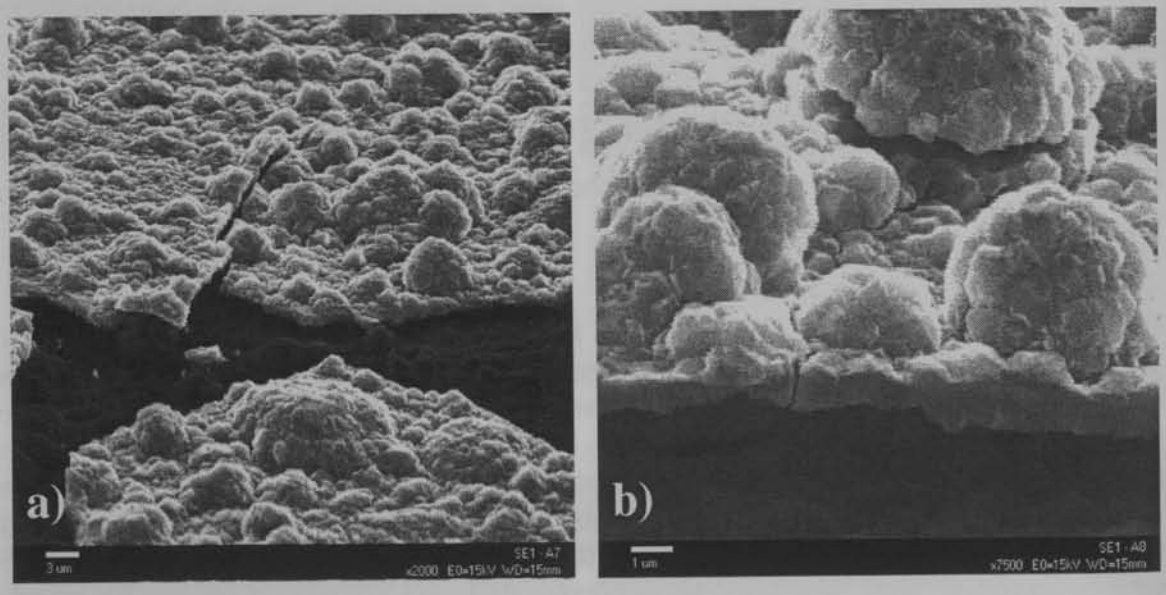



Figura 3.49 Imagens da evolução das fendas através (a) de um filme, na amostra A7 (x2000), e (b) num agregado de cristais de diamante, na amostra A8 (x7500)

Deve no entanto ser referido que os filmes intermédios, apesar da delaminação dos filmes de diamante, se mantiveram sem excepção aderentes ao substrato. Este facto revela que a adesão dos filmes intermédios ao substrato é superior à verificada entre estes e os filmes de diamante. Atendendo a que os filmes intermédios e o substrato possuem expansões diferentes quando sujeitos às elevadas temperaturas do processo CVD, verifica-se assim que a força de adesão dos filmes intermédios ao substrato é superior às tensões de corte de origem térmica geradas na interface. No entanto, a ocorrência de delaminação dos filmes de diamante isoladamente, isto é, sem que se verifique uma delaminação solidária dos filmes intermédios, prova que não existem fracturas nos filmes intermédios, o que só se torna possível devido a uma óptima capacidade de deformação plástica dos mesmos, a qual permite albergar os diferentes movimentos de expansão dos filmes intermédios e do substrato sem que se verifiquem roturas.

Na imagem 3.50 poderão ser examinadas imagens relativas a duas amostras nas quais os filmes de diamante delaminaram de forma parcial, sendo possível observar que o filme intermédio escureceu, provavelmente devido à formação de uma película intermédia de carbonetos, mantendo-se no entanto solidário com o substrato.

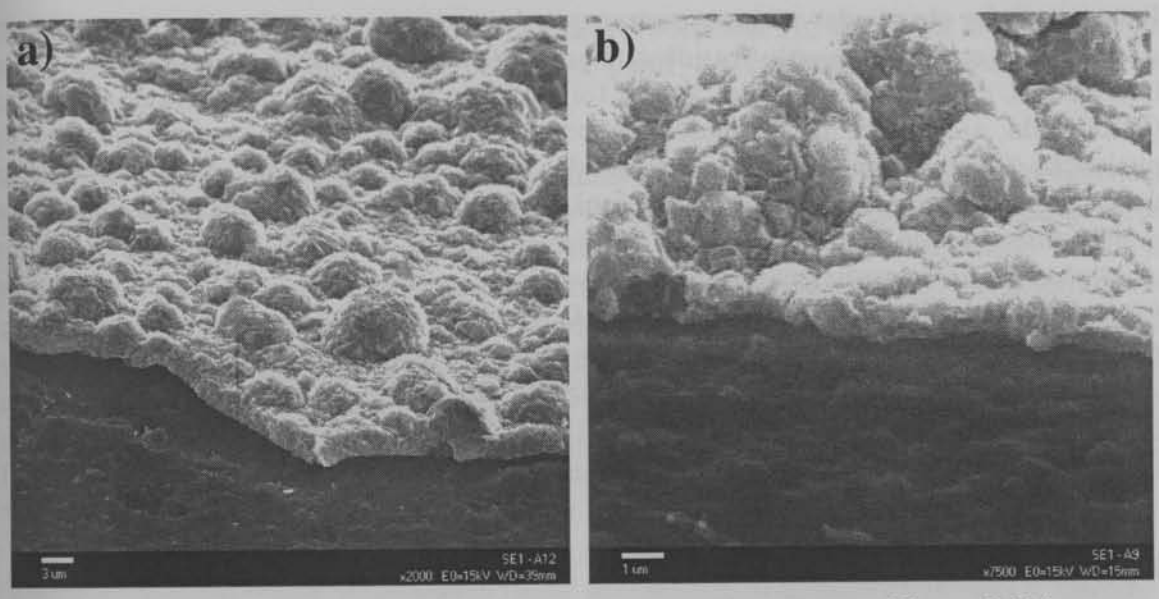



Figura 3.50 Imagens que ilustram a manutenção dos filmes intermédios solidários com o substrato, mesmo após a delaminação dos filmes de diamante ((a) amostra A12 (x2000) e (b) amostra A9 (x7500))

Algumas amostras apresentaram delaminações mais intensas e generalizadas. Os factores que poderão estar na origem deste acontecimento poderão ser os seguintes:

- tensões muito elevadas geradas no processo de arrefecimento;
- filme muito denso e coeso, com ligação muito forte ao substrato;

Durante o processo de arrefecimento, principalmente quando a potência de microondas utilizada era superior, foi possível observar a degradação do filme sob a forma de pequenos fragmentos que entretanto se desprendiam do filme intermédio tornando-se incandescentes, à medida que atravessavam a bola de plasma. Este fenómeno ocorria geralmente quando se procedia a uma redução da pressão dentro da câmara.

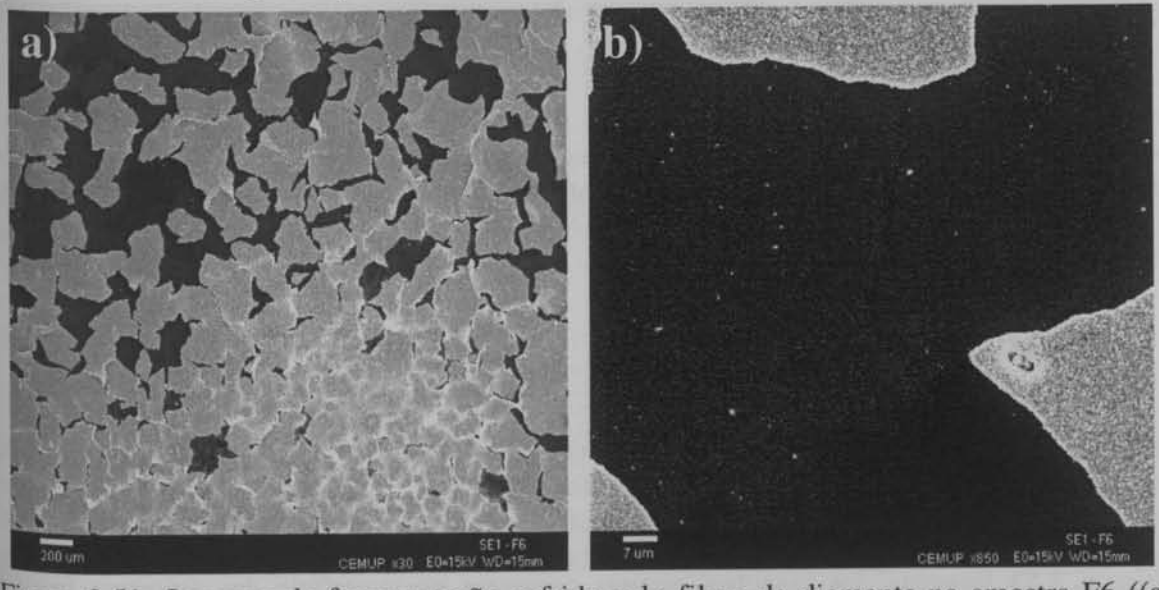



Figura 3.51 Imagens da fragmentação sofrida pelo filme de diamante na amostra F6 ((a) (x30) e (b) (x850))

Foram também observadas várias amostras que denotavam uma nucleação muito precária. Atendendo a que a preparação foi idêntica em todas as amostras de cada grupo de filmes intermédios, e que cada um destes grupos foi realizado numa operação única de deposição (eliminando a hipótese de variação das condições de deposição), as dificuldades de nucleação advieram muito provavelmente dos parâmetros adoptados para a síntese do diamante. As deficiências de nucleação aqui abordadas, referem-se principalmente a uma grande dispersão de pequenos cristais de diamante quase isolados, que não encontraram condições de síntese suficientemente favoráveis para se desenvolver tanto sob a forma de filme coeso como de nucleações secundárias. O fenómeno é ilustrado na figura 3.52.

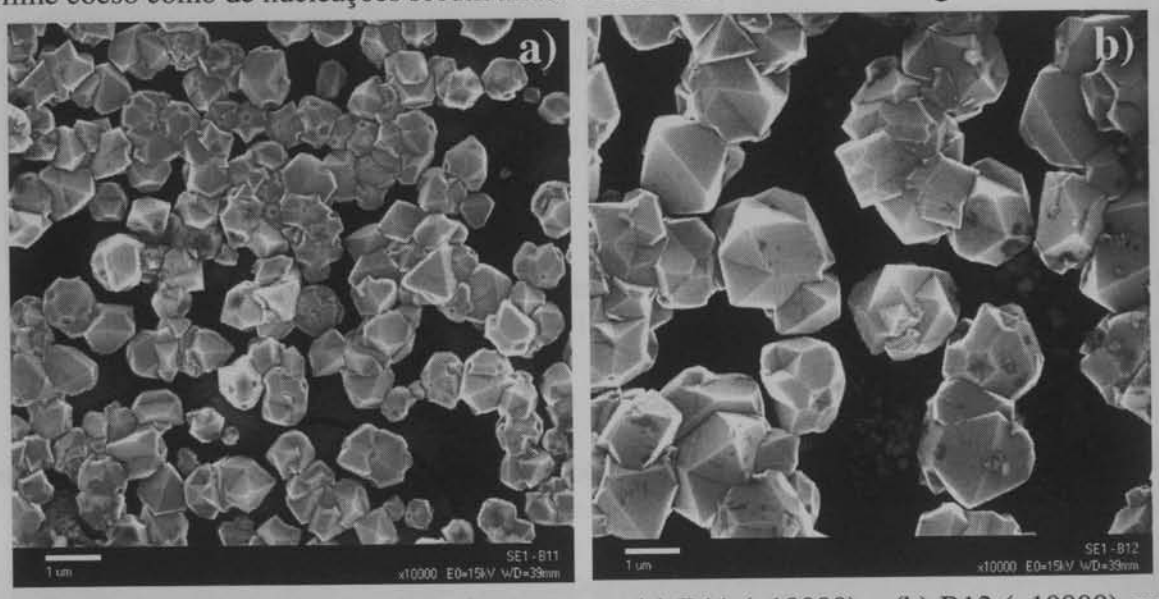



Figura 3.52 Imagens da superfície das amostras (a) B11 (x10000) e (b) B12 (x10000) que (entre outras) demonstraram uma nucleação muito deficiente

Algumas amostras em que os filmes de diamante não ficaram totalmente coesos, apresentavam algumas manchas escuras. Este fenómeno ocorreu de forma mais regular nas amostras cujo substrato era ferro fundido. A figura 3.53 ilustra a ocorrência desse fenómeno.

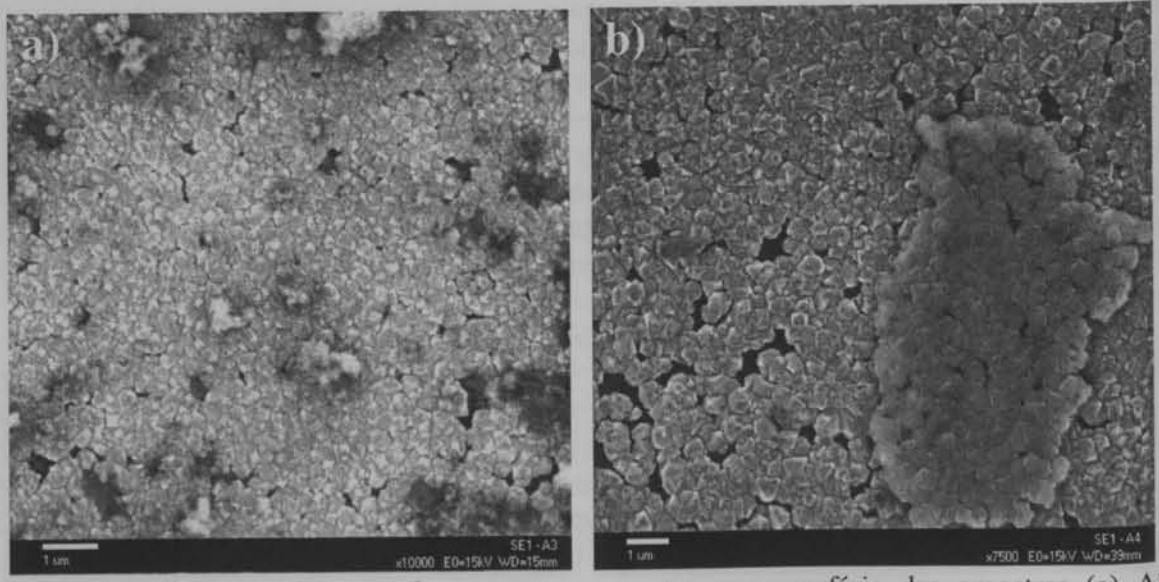



Figura 3.53 Imagens das manchas escuras presentes na superfície das amostras (a) A3 (x10000) e (b) A4 (x7500)

Se nos casos do tipo (a) da figura 3.53 era possível encontrar Fe, através de microanálise por raios-X, indicando fenómenos de difusão a partir do substrato, os casos do tipo (b) indicavam apenas a presença de C.

Foram também observados defeitos pontuais de nucleação, devidos a deficiências provenientes do processo de deposição dos filmes intermédios. Foi notado que qualquer pequeno defeito do filme intermédio conduzia a uma deficiente nucleação no local, provocando uma clareira na morfologia normal do filme. Essas clareiras, em determinados casos, eram acompanhadas de uma orla em que era perfeitamente visível uma diminuição do tamanho das cristalites formadas, até se chegar à total inexistência de formação de cristalites, ficando o filme intermédio deficiente à vista. Este fenómeno poderá verificar-se devido, muito provavelmente, à difusão do Fe a partir do substrato, a qual se efectua de forma mais evidente na ausência de um filme intermédio uniforme e compacto. O efeito na nucleação do diamante pode ser observado na figura 3.54.

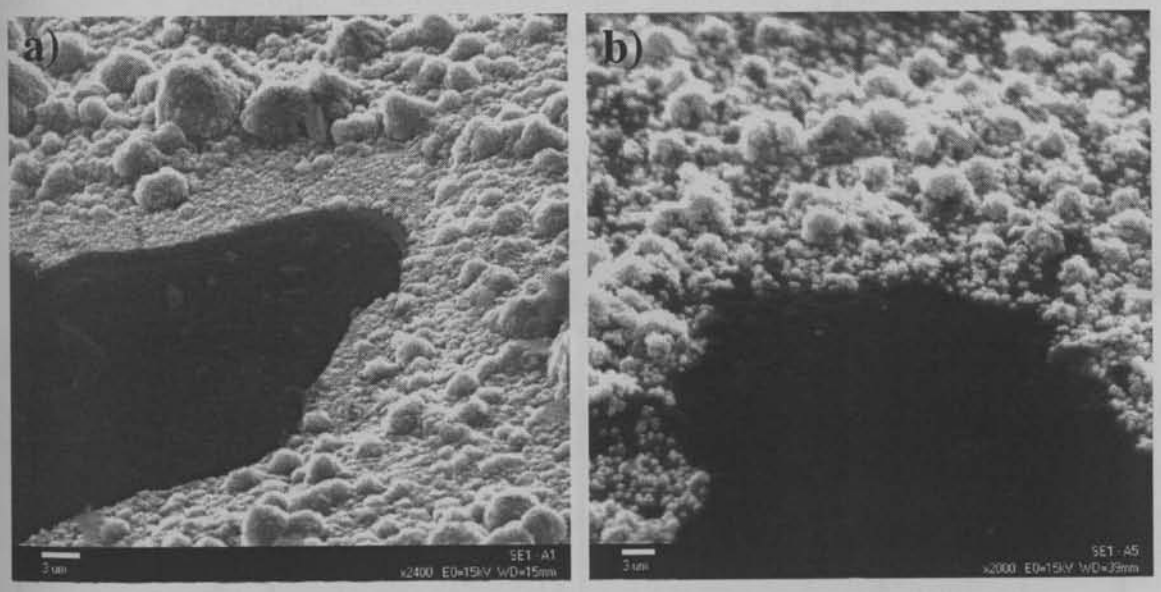



Figura 3.54 Imagens da superfície das amostras (a) A1 (x2400) e (b) A5 (x2000), que (entre outras) possuíam defeitos localizados de nucleação

A observação simples de alguns dos defeitos através da análise por microscopia electrónica de varrimento, tais como as manchas resultantes de deficiências nos filmes intermédios ou delaminações, carece de confirmação, pelo que se torna indicado proceder a uma microanálise por raios-X.

### 3.9.4.2 Microanálise por raios-X (EDS)

As afirmações produzidas na secção anterior, quando da análise por microscopia electrónica de varrimento, sobre a delaminação dos filmes de diamante que se efectua pela sua interface com o filme intermédio, e as deficiências detectadas nos filmes intermédios que causam problemas de nucleação, não foram efectuadas unicamente com base na observação por SEM. De facto, essas observações foram complementadas pela microanálise por raios-X com vista à confirmação das ideias recolhidas.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Para tal, as amostras que possuíam delaminações e deficiências pontuais de nucleação, foram sujeitas à microanálise por raios-X (EDS). Esse exame permitiu concluir que os filmes intermédios não se destacaram do substrato juntamente com os filmes de diamante, e que as deficiências pontuais de nucleação se ficam a dever essencialmente a defeitos dos filmes intermédios, que deixam enfraquecida a barreira de protecção à difusão do Fe a partir do substrato. A título de exemplo, são mostrados na figura 3.55 os espectros relativos à amostra A14 que, embora em pequena escala, congrega as deficiências que se pretendem analisar.

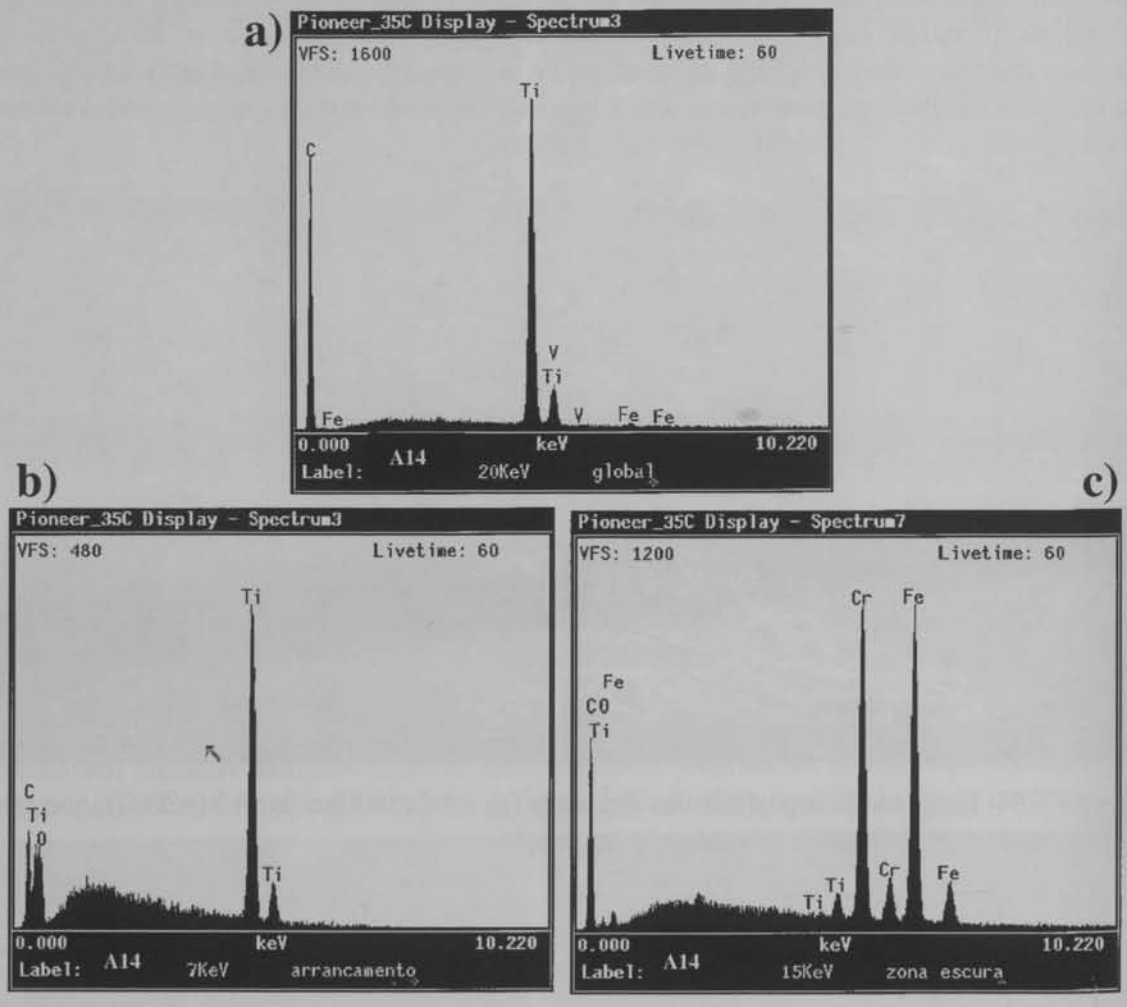



Figura 3.55 Espectros EDS relativos à microanálise (a) global, (b) de um arrancamento e (c) de uma zona escura da amostra A14

O espectro realizado sobre uma área mais abrangente da superfície da amostra A14, efectuado a 20KeV, permitiu observar picos expressivos de C (diamante) e de Ti (filme intermédio). Devido à espessura do filme de diamante ser reduzida, e ao potencial utilizado no feixe, a análise ainda reflecte o filme de Ti que se encontra por debaixo do diamante. O espectro realizado a uma delaminação (arrancamento), realizado com um potencial mais baixo (7KeV), denota essencialmente a presença de Ti. Já o espectro realizado sobre uma zona escura de deficiente nucleação, realizado com um potencial intermédio (15KeV), revela a presença da maior parte dos constituintes do substrato, tais como o Fe e o Cr.

um nível de tensão relativamente elevado. Além disso, a qualidade do diamante é também relativamente fraca, como pode ser observado pela largura total a meia altura do pico.

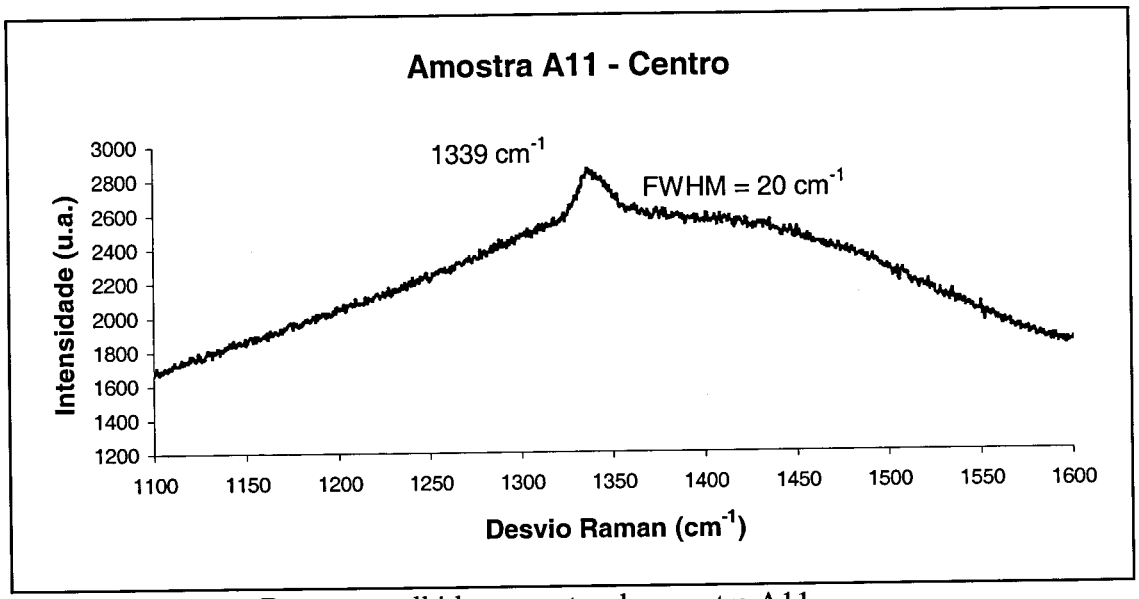



Figura 3.56 Espectro Raman recolhido no centro da amostra A11

Ao efectuar análise idêntica sobre uma zona junto ao bordo da mesma amostra, foi possível constatar que o desvio do pico é ainda superior ao registado no centro da amostra, diminuindo ligeiramente a largura total a meia altura. Estes factos revelam uma melhoria ligeira da qualidade do diamante (a qual pode ser induzida por um aumento da espessura do filme junto ao bordo, devido a uma temperatura da superfície superior nessa zona) e um incremento significativo do nível de tensão presente nessa zona do filme. Este facto explica a razão pela qual a degradação dos filmes se iniciou sempre juntos aos bordos. O espectro realizado numa zona junto ao bordo da amostra A11, pode ser observado na figura 3.57.

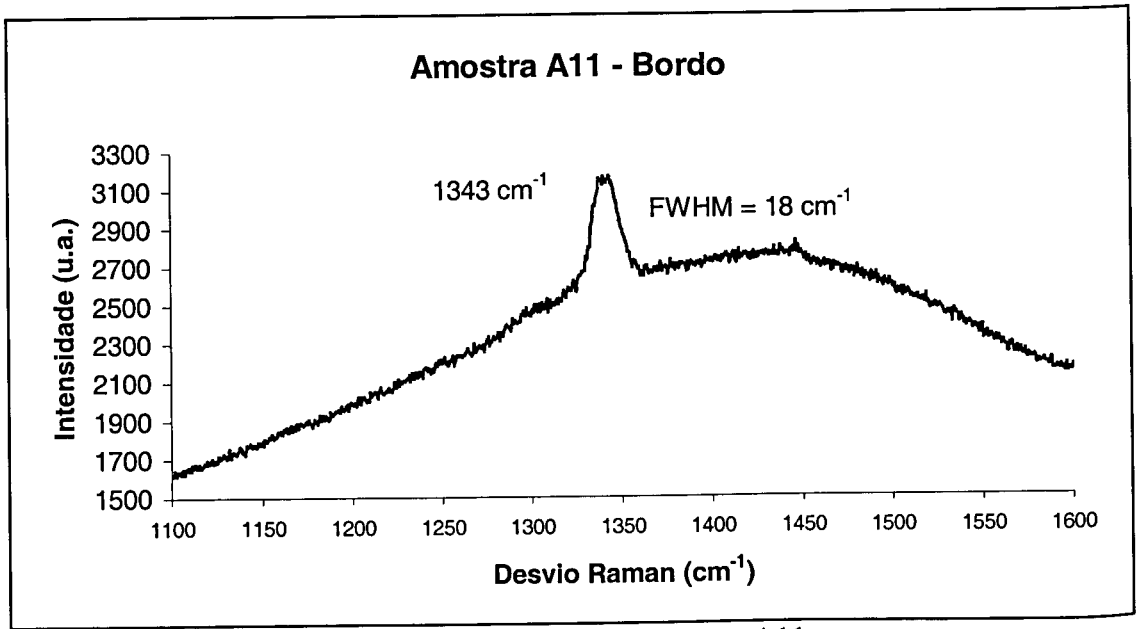



Figura 3.57 Espectro Raman recolhido no bordo da amostra A11

Uma análise idêntica, efectuada numa zona junto a uma delaminação, permitiu registar um pico relativamente intenso, com um desvio em relação à posição padrão relativamente pequeno e uma largura total a meia altura muito inferior à anteriormente registada. A origem destes factos está directamente relacionada com a libertação de tensão que se verifica no filme quando ocorre a delaminação.

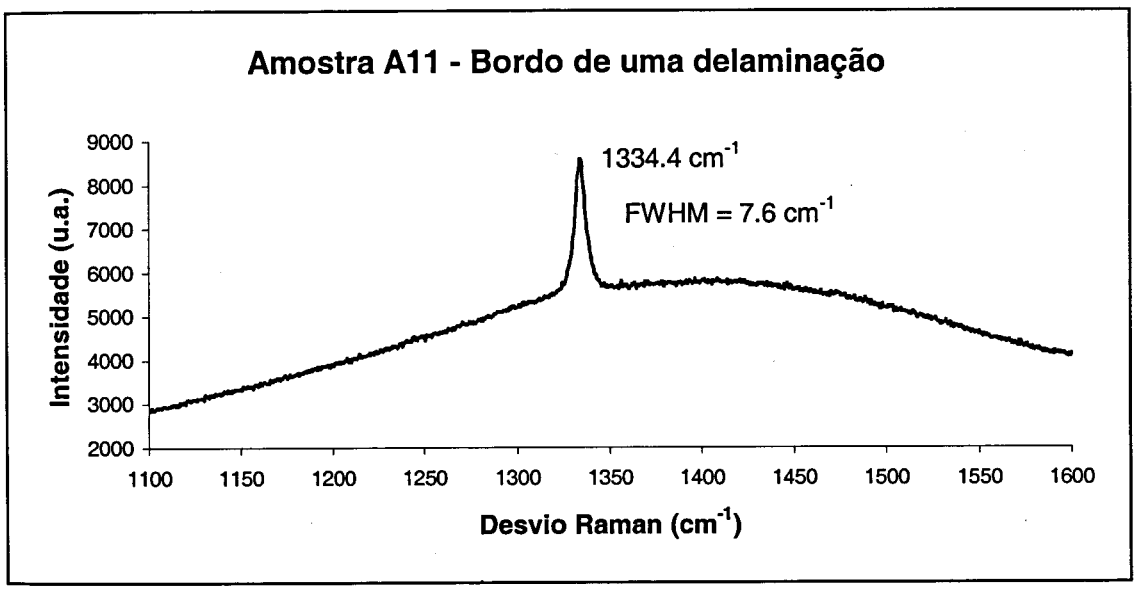



Figura 3.58 Espectro Raman recolhido num bordo do filme de diamante, junto a uma pequena delaminação na amostra A11

A figura 3.59 revela o espectro efectuado sobre o bordo da amostra F1, onde é possível observar um fortíssimo desvio do pico, relativamente à posição característica.

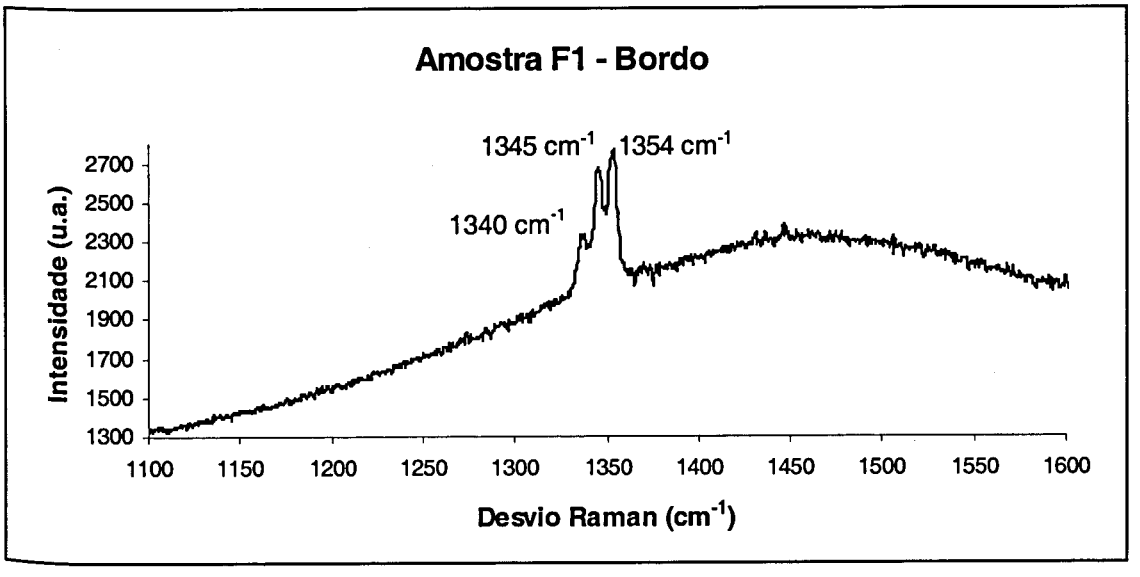



Figura 3.59 Espectro Raman recolhido no bordo da amostras F1

O nível de tensão é tão elevado, que degenera o pico, dividindo-o claramente em três. Considerando um valor médio de 0.5GPa por cada $cm^{-1}$ de desvio do pico [155], a atendendo a que o pico da direita se encontra desviado cerca de 22 $cm^{-1}$, poderemos considerar que as tensões instaladas no bordo do filme rondam os 11GPa. Estas tensões instalam-se essencialmente durante o processo de arrefecimento, devido às diferenças de coeficientes de expansão térmica existentes entre o diamante e os filmes intermédios, como resultado das elevadas temperaturas atingidas pela superfície das amostras durante o processo de deposição. No entanto, para potências de microondas superiores e utilizando o suporte 'quente', a degradação do filme verificou-se mesmo durante o processo de deposição, mostrando assim que mesmo durante o processo de deposição, à medida que a espessura sobe e os cristalites se acomodam mais densamente, são geradas tensões suficientemente elevadas para produzir a degradação dos filmes de diamante.

Também no centro das amostras foram registados desvios significativos do pico característico em relação ao valor padrão. A figura 3.60 ilustra isso mesmo. Deve entretanto ser referido que os filmes de diamante que apresentavam um pico mais degenerado e com maior desvio relativamente ao valor padrão, tinham sido sintetizados sobre filmes intermédios de Cr duro.

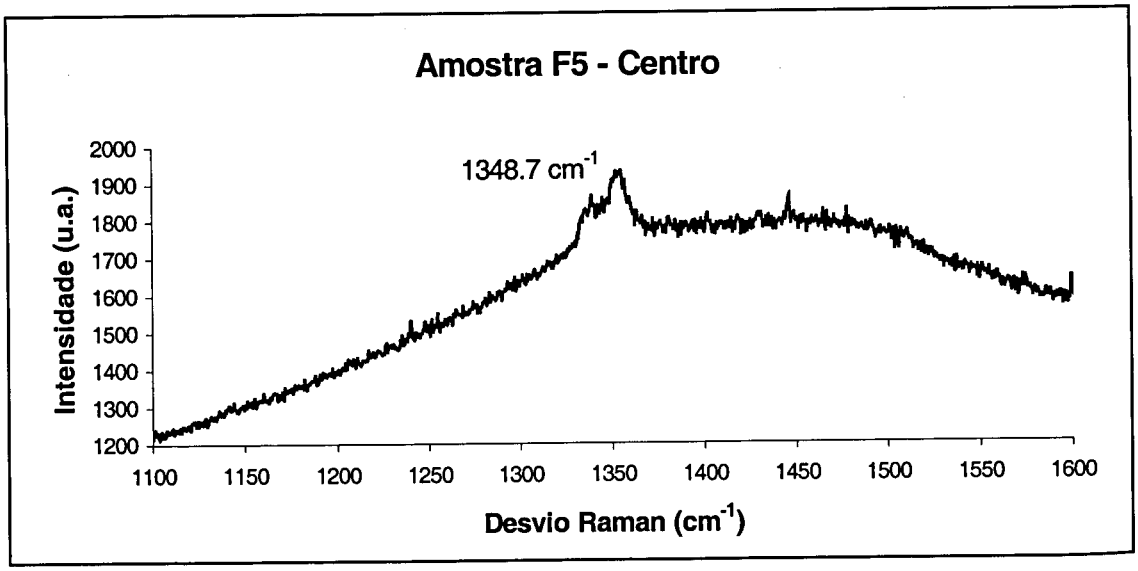



Figura 3.60 Espectro Raman recolhido sobre o centro da amostra F5

De facto, apesar dos filmes da série F terem sido sintetizados com potências de microondas relativamente baixas, e ter sido utilizado o suporte 'frio', as amostras apresentavam em geral um elevado nível de tensões, apesar da morfologia, coesão dos cristalites e integridade dos filmes serem características comuns a vários filmes dessa série.

Já os filmes depositados sobre amostras providas de Cr (PVD) apresentaram em geral uma nucleação deficiente, a qual se traduziu em espectros Raman caracterizados por picos de intensidade muito baixa, com desvios relativamente baixos e grande ruído de fundo. Este conjunto de observações pode ser explicado pela falta de coesão dos filmes, a qual está na origem de um baixo nível de tensões instaladas, e ainda pelo ruído causado pelo filme intermédio, o qual se torna visível ao feixe através dos intervalos existentes entre os cristalites de diamante.

Foram registados espectros com características idênticas nas amostras de ferro fundido, providas de filmes intermédios de Ti (PVD). A figura 3.61 ilustra precisamente o espectro recolhido sobre o centro de um filme de diamante não coeso, sintetizado sobre um substrato de ferro fundido provido de um filme intermédio.

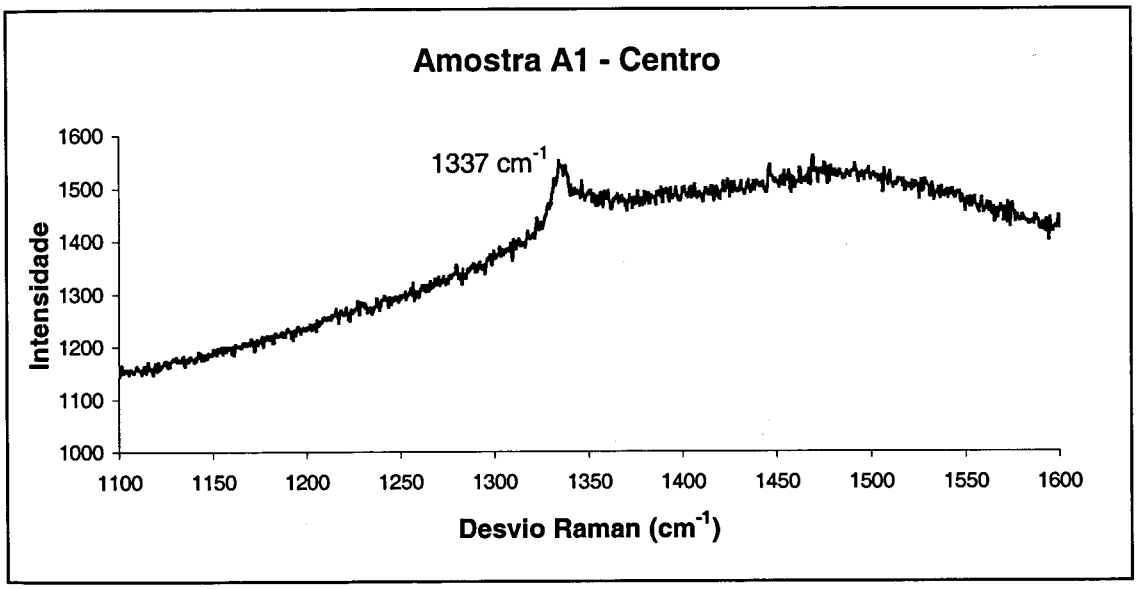



Figura 3.61 Espectro Raman recolhido sobre o centro da amostra A1

Assim, foi possível constatar que os resultados obtidos sobre a generalidade das amostras se podiam enquadrar em três tipos de espectros característicos:

1. as amostras que possuíam filmes de diamante coesos e densos, apresentavam um pico de intensidade média, uma largura total a meia altura relativamente dilatada, um ruído de fundo à direita do pico por vezes apreciável e um forte desvio, correspondente à qualidade do diamante sintetizado, efeito do substrato e filme intermédio, e ainda às tensões de origem térmica instaladas nos filmes. Os desvios registados relativamente ao valor padrão, nestes casos, atingiram um máximo de 33 $cm^{-1}$ e um mínimo de 11 $cm^{-1}$. A largura total a meia altura, por sua vez, atingiu um mínimo de 12 $cm^{-1}$ e um máximo de 35 $cm^{-1}$;
2. as amostras que possuíam delaminações, apresentavam picos relativamente intensos e largura total a meia altura reduzida, quando a zona de incidência do feixe se situava num bordo do filme de diamante, bastante próximo da zona de filme delaminado. O desvio dos picos relativamente ao valor padrão era bastante reduzido (a delaminação do filme tinha causado um alívio de tensões nas zonas adjacentes), os quais se situavam entre 1 e 6 $cm^{-1}$. A largura total a meia altura situou-se normalmente entre os 4 e os 9 $cm^{-1}$;
3. as amostras que possuíam filmes de diamante pouco coesos ou muito finos (espessura inferior a 0.6 μm), apresentavam picos bastante reduzidos (em determinados casos, a avaliação da largura total a meia altura tornou-se praticamente impossível) e desvios relativamente ao valor padrão pouco significativos. O desvio máximo registado não ultrapassou os 10 $cm^{-1}$, enquanto o mínimo ficou aquém dos 5 $cm^{-1}$.

### 3.9.5 Conclusões acerca da segunda série de deposições de diamante

Finda a análise da segunda série de deposições de diamante, foi possível extrair as seguintes conclusões:

- os filmes intermédios de Ti (PVD) apresentavam uma espessura adequada para actuarem como barreira à difusão. A espessura apresentada pelos filmes de Cr (PVD) e Cr duro mostrou ser insuficiente para as funções que lhe eram solicitadas;
- a superfície dos filmes intermédios realizados por PVD, devido à grande concentração de pequenos picos, mostrou uma maior apetência para a nucleação de diamante. Estas asperezas actuavam como locais de alta energia, favorecendo a nucleação, e serviam de pontos de ancoramento para suster o filme de diamante solidário com a amostra na contracção registada durante o arrefecimento;
- os substratos de ferro fundido apresentaram um nível superior de insucesso, muito provavelmente devido a uma maior difusão do Fe a partir do substrato para o plasma, e deste para a superfície da amostra provida de filme intermédio;
- a utilização de potências de microondas superiores e suporte 'quente', permitiram a obtenção de taxas de deposição superiores (na ordem dos 1.2 a 1.8 $\mu m \cdot h^{-1}$). No entanto, ao fim de cerca de 40 minutos de deposição, o filme começava a degradar-se nos bordos, alastrando a toda a superfície da amostra. Nesta gama de parâmetros de deposição, o tamanho dos cristalites era grande, sendo observadas no entanto algumas heterogeneidades;
- mesmo com potências de microondas elevadas, as amostras providas de filmes intermédios de Cr (PVD), evidenciaram sempre problemas de nucleação e adesão dos filmes de diamante, sendo frequente a observação de manchas escuras misturadas com zonas de cristalites de diamante. Essas manchas escuras correspondiam a compostos de C não-diamante e a constituintes do substrato que se tinham difundido. Nenhum dos filmes de diamante realizados sobre filmes intermédios de Cr (PVD) apresentou um aspecto coeso;
- os filmes intermédios de Ti (PVD) e de Cr duro, evidenciaram uma melhor apetência para a nucleação de diamante. No entanto, a preparação com vista à nucleação de diamante utilizada nos filmes intermédios realizados por PVD, não foi suficiente para promover a densidade de nucleação desejada, pelo que teve de ser aplicado outro método de preparação (B) mais eficaz;
- a adopção de potências de microondas inferiores (1600 – 1800W) e a utilização de suporte 'frio', permitiu reduzir e homogeneizar o tamanho das cristalites formadas, melhorando a morfologia dos filmes. Para melhorar a densidade de nucleação com esta gama de parâmetros de deposição, a concentração de metano foi melhorada numa fase inicial do processo de deposição, factor que se tornou muito importante para o sucesso relativo de algumas das amostras utilizadas nesta série de deposições. A taxa de crescimento, com esta gama de parâmetros, situou-se entre os 0.6 e 1 $\mu m \cdot h^{-1}$;
- o tamanho das cristalites de diamante sintetizadas junto aos bordos das amostras foi sempre superior ao apresentado no centro das mesmas. A espessura junto aos bordos era também superior. Este fenómeno está directamente relacionado com o facto da temperatura não ser uniforme em toda a superfície da amostras, sendo mais elevada nos bordos;

- os defeitos presentes nos filmes intermédios mostraram possuir um efeito catastrófico na síntese do diamante. Actuavam como locais preferenciais de difusão dos elementos do substrato que possuíam efeito catalítico, criando grandes aglomerados de C não-diamante na superfície da amostra;
- as tensões desenvolvidas nos filmes de diamante têm essencialmente origem na diferença de coeficientes de expansão térmica diferentes em relação ao material do filme intermédio e do substrato. Estas tensões eram tanto maiores quanto mais coeso e espesso se apresentava o filme de diamante. Assim, e pelos motivos atrás referidos, as tensões nos bordos foram geralmente superiores às registadas no centro das amostras;
- as delaminações, ocorridas durante o processo de deposição ou durante o arrefecimento, afectaram a maior parte dos filmes coesos realizados nesta série de deposições. As delaminações durante o processo de deposição ocorreram essencialmente na gama de potências de microondas mais elevadas, e limitaram o tempo de deposição a 30 minutos. As delaminações durante o processo de arrefecimento ocorreram tanto na gama de potências elevadas como médias;
- todas as delaminações dos filmes de diamante foram analisadas, não tendo sido observada qualquer rotura em nenhum dos filmes intermédios. O ponto fraco da ligação, e o mais solicitado por forças de corte, foi a interface filme de diamante / filme intermédio;
- os filmes intermédios, apesar de possuírem diferentes coeficientes de expansão térmica relativamente aos materiais dos substratos, apresentaram a ductilidade suficiente para susterem as tensões geradas na interface substrato / filme intermédio;
- os espectros Raman dos filmes coesos, traduziam o forte nível de tensão a que estavam sujeitos, apresentando desvios consideráveis em relação ao valor padrão. O valor máximo registado atingiu os 1355 $cm^{-1}$. Os picos observados neste tipo de filmes apresentava uma intensidade mediana e uma largura total a meia altura relativamente elevada. No entanto, junto a delaminações, os filmes apresentavam picos de intensidade acentuada, e com uma largura total a meia altura bastante reduzida, isto é, cerca de 4 $cm^{-1}$, valor equivalente ao registado em filmes de diamante CVD padrão.

Estas conclusões referem o sucesso muito relativo das deposições efectuadas nesta fase dos trabalhos práticos. A curiosidade de testar as melhores soluções encontradas nesta série de resultados modestos, conduziu à eleição de algumas destas amostras para a fase final de ensaios tribológicos. Os critérios que estiveram na base desta selecção, foram os seguintes:

- filme relativamente uniforme, mesmo que possuísse como morfologia predominante aglomerados de cristalites;
- filme coeso, mesmo que possuísse delaminações, desde que estas fossem de dimensão reduzida e se encontrassem junto aos bordos, de forma a não interferirem com a zona útil de realização dos ensaios tribológicos.

Assim, foram seleccionadas para serem sujeitas a ensaios tribológicos as amostras A8, A11, A12, A13, A14, D15 e F2.

Face aos resultados modestos registados até este momento, e tendo por base a publicação de alguns artigos referindo a utilização de filmes intermédios compósitos, o trabalho evoluiu nessa direcção.

## 3.10 Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio compósito – Terceira série de deposições CVD

Face aos resultados modestos anteriormente referidos, e esgotadas as possíveis alternativas que integrassem apenas filmes de Ti ou Cr, depositados por PVD ou electrodeposição, tornou-se necessário redireccionar o trabalho, com vista a eliminar ou minimizar os problemas referidos.

Assim, foram estabelecidas novas condições de projecto para os filmes intermédios, que se traduziam no seguinte:

- os filmes intermédios deveriam permitir uma óptima nucleação de diamante, que melhorasse a força de adesão na interface;
- os filmes intermédios deveriam possuir uma estrutura que facilitasse o bloqueio mecânico do filme de diamante entretanto formado, minimizando os movimentos de expansão e contracção durante o aquecimento e arrefecimento, respectivamente;
- o último material utilizado no filme intermédio (partindo do princípio de que o filme intermédio teria uma estrutura multicamada) deveria possuir uma plasticidade suficiente para se deformar perante as oscilações de temperatura existentes durante o processo, sem que se verificasse fissuração.

Com base nas premissas enunciadas, e nos trabalhos entretanto publicados em revistas da especialidade (devidamente referenciados na revisão bibliográfica), foram efectuadas diligências junto de alguns fabricantes de ferramentas abrasivas, no sentido de procurar encontrar uma empresa disposta a colaborar no processo. Esta abordagem permitiu compreender os processos que industrialmente estavam a ser aplicados para melhorar o comportamento à abrasão de determinadas ferramentas utilizadas no corte e polimento de pedras decorativas e vidros.

A solução encontrada pela indústria consistia essencialmente num revestimento compósito constituído por partículas de diamante, embebidas numa matriz de Ni realizada por electrodeposição. As partículas de diamante possuem uma granulometria média nunca inferior a 32μm. A matriz de Ni deverá ter uma espessura suficiente para assegurar uma acomodação segura das partículas do abrasivo, dependendo portanto da sua granulometria. Como o diamante não tem propriedades de condução eléctrica, as partículas abrasivas ficam com a extremidade superior totalmente isenta de Ni. A tenacidade da matriz de Ni permite suportar a fixação das partículas abrasivas, sem que estas se separem da matriz, quando sujeitas às forças de corte próprias de um processo de abrasão.

Visto esta solução adoptada industrialmente possuir algumas limitações, quando aplicada ao processo CVD, foram estudadas alternativas que apresentassem viabilidade de aplicação ao processo de síntese utilizado. Como o Ni integra o lote de elementos que reagem cataliticamente com o C, não é o elemento mais indicado para servir de base à nucleação do diamante. No entanto, este material possui provas dadas na adesão aos substratos de aço, servindo inclusivamente de base a revestimentos efectuados com outros materiais. Além disso, apresenta uma óptima tenacidade, o que é extremamente importante para assegurar a estabilidade das partículas abrasivas. No entanto, tornava-se necessário cobrir o Ni, a fim de melhorar a nucleação dos filmes de diamante.

A utilização de um filme sobre a matriz de Ni, tendo em vista a deposição do diamante por CVD, deveria obedecer às seguintes premissas:

- o material escolhido deveria poder ser aplicado por electrodeposição, de forma a não cobrir as partículas de diamante embebidas na matriz de Ni;
- o material deveria ter uma temperatura de fusão relativamente elevada, de forma a resistir às temperaturas próprias do processo CVD;
- o material deveria possuir uma plasticidade adequada às variações dimensionais impostas pelo ciclo térmico próprio dos processos CVD;
- o material deveria ser de aplicação industrial corrente.

Face a estas condições, a escolha recaiu sobre o Cu. Este material possui, no entanto, algumas propriedades que não são as mais desejáveis para a nucleação de diamante pelo processo CVD. De facto, o Cu possui um alto coeficiente de expansão térmica e uma relativamente fraca apetência para a nucleação de diamante por CVD, mesmo que devidamente preparada.

Para a realização do trabalho de deposição dos filmes compósitos, foi seleccionada a empresa "Dragão – Abrasivos, Lda.". A escolha recaiu sobre esta empresa devido à abertura manifestada pela sua direcção técnica no sentido de efectuar as deposições segundo a orientação pretendida e em pequenas quantidades, à sua capacidade técnica e experiência industrial e ainda à sua localização geográfica.

Com vista ao estudo da nucleação de diamante sobre filmes de Cu, foi efectuada uma experiência preliminar de curta duração. Para tal, foi solicitada uma amostra revestida a Cu por electrodeposição. O substrato utilizado para o efeito foi um aço rápido, de designação comercial ARK J 31 (F. RAMADA), o qual foi sujeito a uma electrodeposição prévia de cerca de 3-5μm de Ni, para melhorar a adesão do filme de Cu posteriormente electrodepositado, com uma espessura de 12-15μm.

Com vista a uma nucleação mais favorecida, foi efectuada uma preparação seguindo a metodologia do tipo A (ver tabela 3.8). Os parâmetros de deposição utilizados encontram-se indicados na tabela 3.14.

Tabela 3.14 Parâmetros de deposição utilizados na experiência preliminar, efectuada sobre filmes intermédios de Cu

| N.º da deposição | Substrato | N.º da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | 'Holder' | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | W | Torr | sccm | sccm | | ºC | min | min |
| 54 | Ark J 31 | D2Cu | 1800 | 80 | 300 | 12 | Frio | 189 | 30 | 30 |

Após esta experiência preliminar, foi efectuada a respectiva análise por microscopia electrónica de varrimento, a qual pode ser observada na figura 3.62.

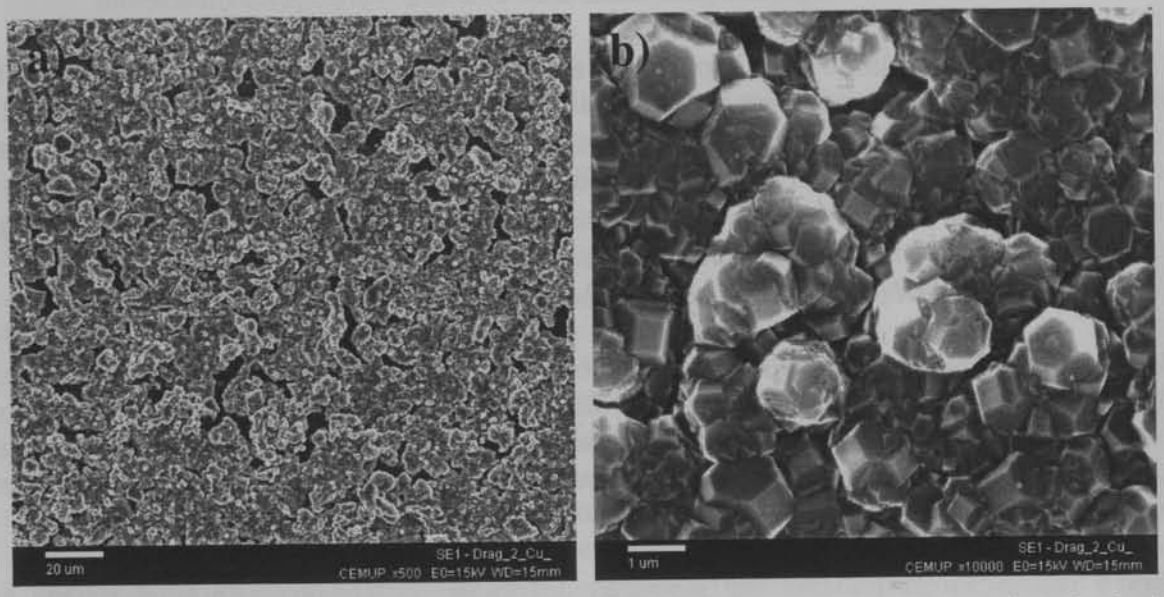



Figura 3.62 Imagens do diamante sintetizado sobre um filme de Cu electrodepositado ((a) x500 e (b) x10000)

Como se poderá constatar pela análise da figura, e apesar da preparação efectuada, a densidade de nucleação a partir do Cu não é a mais adequada, pois os agregados sintetizados não formam um filme coeso, como mostra a imagem (a) da figura 3.62. De qualquer forma, as cristalites formadas apresentam formas relativamente bem definidas, com predominância para uma morfologia do tipo (100), conforme poderá ser observado na imagem (b) da mesma figura.

Nesta fase, foi admitido que a incorporação de partículas de diamante na matriz, poderá constituir um factor de desenvolvimento de filmes de diamante mais densos, pelo que o trabalho foi direccionado neste sentido.

### 3.10.1 Fabricação dos filmes intermédios compósitos

A fabricação dos filmes intermédios compósitos seguiu parcialmente o processo usado de forma corrente para as deposições comerciais, usadas nas ferramentas abrasivas.

Após a lavagem inicial num banho próprio, as amostras foram mergulhadas num banho adequado à electrodeposição de Ni. As amostras eram imensas no banho apoiadas num suporte condutor, horizontalmente, ficando a superfície da amostra colocada a escassos milímetros da superfície. Após ligada a corrente, e com o processo de deposição do Ni em curso, era espalhada manualmente pela superfície da amostra uma solução composta pelo electrólito usado e por partículas de diamante com uma granulometria média de 32μm (granulometria média mais baixa disponível na empresa). Após escassos minutos, as amostras eram retiradas do banho destinado à electrodeposição de Ni, passando sucessivamente por um tanque de limpeza do electrólito anterior, tanque de preparação para

a electrodeposição seguinte e tanque de electrodeposição de Cu. No final do processo, as amostras foram passadas por água corrente e ar comprimido seco, de forma a minimizar possíveis oxidações do Cu.

Industrialmente, o processo engloba apenas a electrodeposição da matriz de Ni, a qual alberga as partículas abrasivas de diamante. Devido ao receio dos possíveis efeitos de reacção catalítica do Ni durante o processo CVD, esta película foi minimizada, tendo sido dado maior relevo ao filme mais espesso de Cu.

### 3.10.2 Caracterização dos filmes intermédios utilizados na terceira série de deposições

#### 3.10.2.1 Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios

Com vista à análise da morfologia e espessura dos filmes intermédios utilizados nesta fase, foi retirada uma amostra, a qual foi sujeita a um corte efectuado por uma serra na parte posterior, deixando as duas partes da amostra presas apenas pelo filme e alguns décimos de milímetro do substrato. Seguidamente, a amostra foi mergulhada em N líquido, e quebrada por deformação plástica.

Finda esta preparação, a amostra foi sujeita à observação por microscopia electrónica de varrimento, a qual permitiu recolher as imagens da figura 3.63.

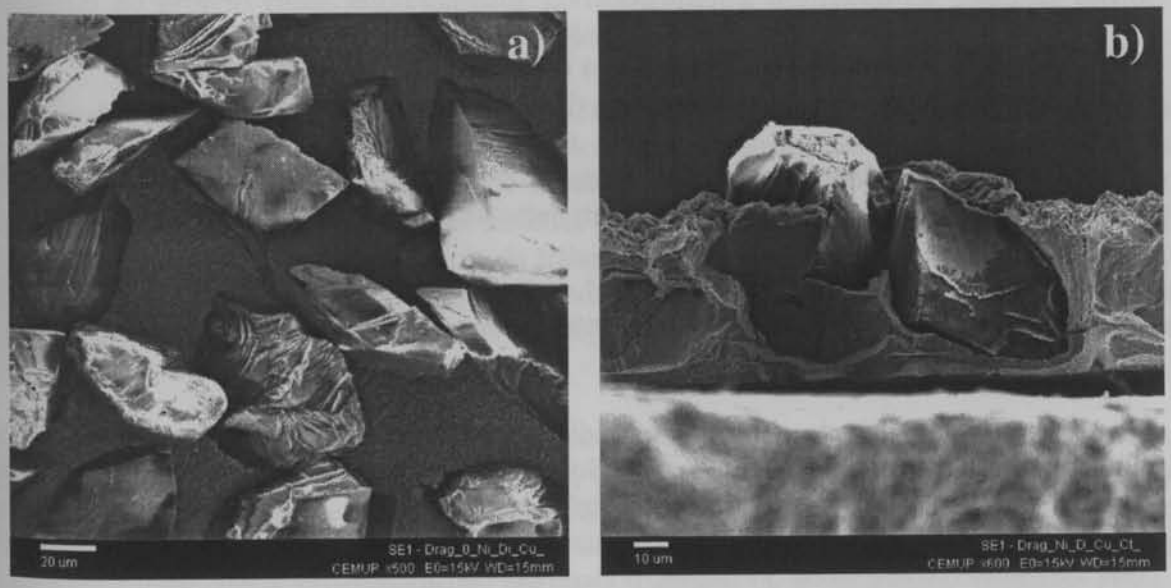



Figura 3.63 Imagens da morfologia (a) de topo (x500) e (b) em corte (x600), e espessura dos filmes compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante

A observação da secção total de corte permitiu retirar os valores mínimos e máximos das películas depositadas e das partículas abrasivas nelas inseridas, as quais são apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 3.15 Espessura das películas intermédias de Ni e Cu, e dimensões das partículas de diamante, que compõem o filme compósito

| Constituinte | Espessura / Dimensões (μm) |
|---|---|
| Ni | 4 - 11 |
| Cu | 18 - 35 |
| Partículas de diamante | 22 – 46 |

A análise atenta das imagens da figura 3.63 permitem concluir o seguinte:

- a espessura dos filmes não é regular ao longo de toda a superfície da(s) amostra(s);
- existe uma película prévia de Ni electrodepositado, que se destina a melhorar a adesão do filme compósito ao aço, e conservar a distribuição das partículas de diamante;
- existe uma película superior bastante mais espessa de Cu, a qual reforça a matriz criada pelo Ni e serve simultaneamente de barreira ao efeito catalítico do Ni na presença do C durante o processo CVD;
- a película do Cu possui uma rugosidade considerável, a qual se fica a dever à sua espessura, pois, para espessuras menores, como a utilizada na experiência prévia, a morfologia é bastante mais lisa;
- algumas partículas de diamante, dependendo da sua posição e dimensão, ficaram cobertas pelo filme de Cu. No entanto, a maior parte ficou com uma área exposta suficiente para promover uma nucleação de diamante acrescida e o bloqueio mecânico pretendido;
- apesar da solução que continha as partículas de diamante ser aplicada de forma manual, a distribuição das mesmas na matriz era bastante homogénea;
- a rugosidade patenteada por este tipo de filme intermédio é bastante elevada.

Devido à heterogeneidade e rugosidade destes filmes compósitos, a realização de "scratch-tests" para avaliação da adesão tornou-se completamente inviável.

### 3.10.2.2 Análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos

A análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos foi efectuada com o auxílio do rugosímetro HOMMEL TESTER T 500. Sobre as superfícies, e seguindo a metodologia anteriormente referida, foram efectuadas três apalpações em zonas distintas da mesma amostra. O valor médio das medições efectuadas pode ser consultado na tabela 3.16. Dados complementares sobre essas medições podem ser consultados no anexo destinado a esse efeito.

Tabela 3.16 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios compósitos utilizados na terceira fase dos trabalhos experimentais

| Filme intermédio compósito | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|
| Ni + Partículas de diamante + Cu | 2.8 | 19.1 | 24.5 |

A rugosidade média aritmética ($R_a$) apresenta valores relativamente elevados, situando-se mesmo assim abaixo dos valores previstos, tendo em atenção a inclusão de partículas com uma granulometria relativamente elevada. Os valores registados para a rugosidade, e as imagens de SEM, provam que a cobertura efectuada pelos filmes electrodepositados é bastante boa, deixando apenas uma pequena parte das partículas não imersas na matriz.

O conjunto de experiências efectuado nesta série de deposições, utilizou dois tipos diferentes de substrato: o Vanadis 10 e o Ark J 31. Tal facto ficou a dever-se a um elevado número de amostras que foram perdidas nos banhos de electrodeposição, quer em experiências prévias quer em perda efectiva durante a imersão nos tanques de ácidos utilizados para a limpeza. Visto haver necessidade de realizar um maior número de experiências, e devido à inexistência do mesmo material para os substratos, foi seleccionado um aço rápido, com composição diferente, mas com características idênticas ao inicialmente utilizado. Como o corte e preparação das amostras foi diferente, a rugosidade final foi também diferente, conforme já foi referido na secção destinada a esse efeito. No entanto, devido à espessura do filme intermédio compósito, as diferenças de rugosidade dos substratos não se fizeram sentir na rugosidade final dos filmes compósitos.

### 3.10.3 Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios compósitos, para a síntese de diamante por CVD

A rugosidade patenteada por estes filmes intermédios, e a dureza das partículas de diamante externas ao próprio filme multi-camada, inviabilizaram a utilização de qualquer um dos tipos de preparação referidos nas séries de deposições anteriores.

Atendendo à ductilidade característica do Cu, e aos processos utilizados por inúmeros investigadores para promover a melhoria da densidade de nucleação em ambientes CVD, foi experimentada a imersão das amostras numa solução contendo partículas de diamante, sujeita a agitação por ultra-sons. Para o efeito, foi criado um suporte magnético que permitia a fixação da amostra com a superfície de trabalho voltada para baixo, de forma a receber o impacto das partículas de diamante agitadas pelos ultra-sons de forma frontal. Os pormenores da composição da solução e tempos de preparação encontram-se descritos na tabela 3.8 – metodologia C.

Este tipo de preparação foi efectuado inicialmente numa amostra provida de um filme único de NI com partículas de diamante embebidas, visto ser o único disponível no momento para efectuar esse teste. Apesar das adversidades esperadas pela exposição do Ni ao plasma de CVD contendo C, os resultados permitiram concluir que o diamante crescia em cima das partículas expostas de diamante e nucleava também nos intervalos deixados pelas extremidades dessas partículas, correspondentes ao filme de Ni. Nessa experiência preliminar foram utilizados os parâmetros indicados na tabela 3.17 e, apesar do tempo de deposição relativamente curto a que foi sujeita e das condições desfavoráveis oferecidas pelo material utilizado no filme intermédio, foi possível observar a formação de núcleos de diamante, que posteriormente se desenvolviam em torno de si próprios. A figura 3.64 ilustra aquilo que acabou de ser referido.

Tabela 3.17 Parâmetros de deposição utilizados na experiência preliminar sobre filmes intermédios compósitos de Ni + partículas de diamante

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | | ºC | min | min |
| 55 | Vanadis 10 | Ni + D | D1 | 1500 | 80 | 300 | 30+12 | Frio | 162 | 60 | 30 |

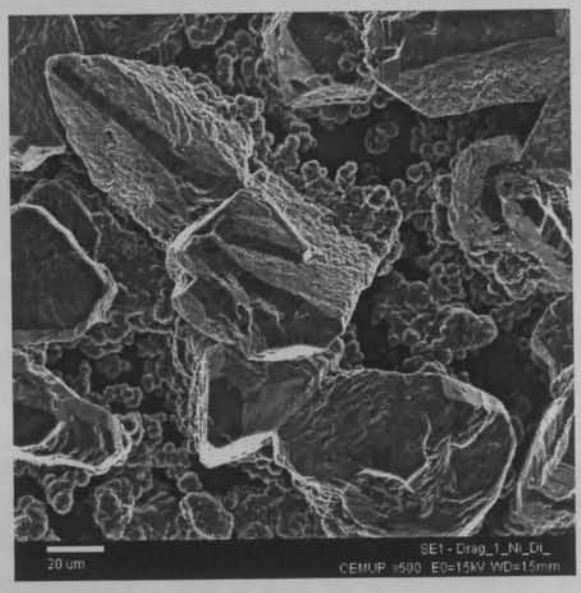



Figura 3.64 Imagem da nucleação e crescimento de diamante, numa amostra provida de um filme intermédio compósito de Ni + partículas de diamante

Assim, tendo em atenção as dificuldades inerentes à deposição de diamante sobre Ni, e que numa fase posterior apenas o Cu e as partículas de diamante iriam ficar expostas ao plasma, o método foi considerado como apto para o efeito.

### 3.10.4 Parâmetros utilizados na terceira série de deposições CVD

A selecção dos parâmetros de partida para esta nova série de deposições estava, à partida, dificultada por diversos factores, tais como:

- o Cu, conforme tinha sido verificado numa experiência preliminar de estudo de nucleação, apresenta uma coloração/luminosidade completamente diferente da registada com os filmes intermédios anteriormente utilizados, quando exposto ao plasma;
- o Cu, perante as temperaturas utilizadas nas deposições anteriores, difunde-se parcialmente para o plasma, depositando-se seguidamente no suporte utilizado;

- a espessura total do filme compósito é bastante superior à anteriormente utilizada, sendo suficiente para tornar necessário o ajustamento dos parâmetros de deposição;
- as condições de sustentação do plasma poderiam sofrer alterações devido à mudança da geometria das amostras.

Este conjunto de questões, impediram a adopção imediata dos parâmetros correspondentes às melhores deposições efectuadas até ao momento, sobre outros tipos de filmes intermédios. Por esse motivo, foi entendido por bem efectuar algumas deposições prévias, de forma a tentar aquilatar das melhores condições, com vista a tornear os problemas novos que estas amostras levantaram. Para o efeito, foram efectuadas quatro deposições, com os parâmetros indicados na tabela 3.18. Nesta pré-série, foram utilizadas apenas amostras circulares com o substrato em Ark J 31, visto serem as que introduziam um maior número de variáveis, relativamente às experiências anteriores.

Tabela 3.18 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições preliminares de aferição, sobre filmes intermédios compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | | °C | min | min |
| 56 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | ZB1 | 2000 | 75 | 300 | 30+15 | Frio | 189 | 60 | 30 |
| 57 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | ZB2 | 1400 | 70 | 300 | 30+12 | Frio | 139 | 90 | 30 |
| 58 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | ZB3 | 1800 | 80 | 300 | 30+18 | Frio(*) | 159 | 60 | 30 |
| 59 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | ZB4 | 1250 | 70 | 300 | 30+12 | Frio(*) | 124 | 90 | 30 |

(*) Com utilização de máscara de Cu.

A realização destas experiências foi intercalada por observações em microscópio óptico, com vista a alterar os parâmetros de forma a optimizar as condições de nucleação e deposição.

Na primeira deposição experimental, a potência de microondas aplicada mostrou-se exagerada, pelo que foi corrigida, juntamente com a pressão no reactor. O tempo de deposição foi ampliado, para facilitar a inspecção dos fenómenos de nucleação e crescimento do diamante. No entanto, em ambas as experiências foi observada uma alta difusão de Cu a partir do filme intermédio, o qual se depositou parcialmente no suporte utilizado. Além disso, a observação visual da amostra durante o processo de deposição permitiu constatar que as superfícies expostas ao plasma se encontravam bastante brilhantes, o que se verificou ser uma característica do Cu. Perante estas observações, foi decidido rodear as amostras por uma máscara igualmente de Cu, com a mesma espessura da amostra, com vista a reduzir a exposição da amostra ao plasma. Esta máscara ocupava quase totalmente a área do suporte deixada vaga pela amostra. No entanto, as experiências realizadas com esta máscara não apresentaram quaisquer melhorias na morfologia e qualidade dos filmes sintetizado. Além disso, a utilização desta máscara promoveu uma perda de referencial dos valores entretanto entendidos como mais vantajosos para a deposição. Face a estes problemas, esta possível solução foi abandonada.

Para a primeira deposição efectiva, foi seleccionado um conjunto de parâmetros que teve por base a segunda experiência efectuada, com uma ligeira correcção da pressão no reactor. Os tempos de deposição mais alongados, utilizados nas experiências prévias, mostraram não ser um factor perturbador no processo.

Nas deposições subsequentes, os parâmetros foram corrigidos em função dos resultados obtidos e da observação da superfície da amostra durante o processo de deposição. Os princípios de correcção dos parâmetros obedeceram aos seguintes critérios:

- a luminosidade excessiva da superfície da amostra durante a deposição, acompanhada por uma difusão e deposição de Cu no suporte, indicava a necessidade de diminuição da potência de microondas e, eventualmente, da pressão no reactor;
- por outro lado, a deficiente nucleação de diamante na superfície do filme de Cu, denotava a necessidade de incrementar a potência e/ou a pressão no reactor;
- a conjugação de uma luminosidade excessiva com a observação de deficiências na nucleação do filme intermédio, indicava a necessidade de uma eventual mudança de suporte;
- a observação de fendas nos filmes de diamante, denotava a necessidade de redução da potência de microondas e/ou da pressão no reactor.

As diversas tentativas de deposição efectuadas, e os respectivos conjuntos de parâmetros, podem ser observados na tabela seguinte:

Tabela 3.19 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições efectuadas sobre filmes intermédios compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | | ºC | min | min |
| 60 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag3 | 1400 | 75 | 300 | 18+9 | Frio | 149 | 180 | 30 |
| 61 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag4 | 1400 | 55 | 300 | 18+9 | Frio | 131 | 120 | 30 |
| 62 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag5 | 1250 | 60 | 300 | 30+15 | Quente | 125 | 120 | 30 |
| 63 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag6 | 1300 | 50 | 300 | 30+15 | Quente | 121 | 120 | 30 |
| 64 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag7 | 1200 | 55 | 300 | 30+12 | Quente | 119 | 300 | 30 |
| 65 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag8 | 1400 | 55 | 300 | 30+12 | Quente | 136 | 300 | 30 |
| 66 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag9 | 1750 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 162 | 300 | 30 |
| 67 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag10 | 1600 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 152 | 300 | 30 |
| 68 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag11 | 1700 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 157 | 300 | 30 |
| 69 | Vanadis | Ni+D+Cu | Drag12 | 1650 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 158 | 300 | 30 |
| 70 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag13 | 1600 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 150 | 60 | 30 |
| 71 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag14 | 1400 | 60 | 300 | 30+9 | Quente | 135 | 300 | 30 |
| 72 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag15 | 1300 | 60 | 300 | 30+9 | Quente | 130 | 300 | 30 |
| 73 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag16 | 1350 | 60 | 300 | 30+9 | Quente | 131 | 300 | 30 |
| 74 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag17 | 1350 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 134 | 300 | 30 |
| 75 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag18 | 1400 | 60 | 300 | 30+12 | Quente | 134 | 300 | 30 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 76 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag19 | 1300 | 60 | 300 | 30+18 | Quente | 129 | 150 | 30 |
| 77 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag20 | 1300 | 75 | 300 | 30+9 | Quente | 125 | 90 | 30 |
| 78 | Ark J 31 | Ni+D+Cu | Drag21 | 1400 | 75 | 300 | 30+9 | Quente | 140 | 240 | 30 |

Em relação a esta série de deposições, e à correcção dos parâmetros efectuada ao longo dos trabalhos, devem ainda ser referidos os seguintes aspectos:

- a primeira deposição decorreu relativamente bem, mas foi observado um brilho muito intenso na superfície da amostra, denotando que a temperatura utilizada poderia ser excessiva, embora o diamante sintetizado apresentasse um bom aspecto. A correcção efectuada na pressão mostrou-se desacertada. A conjugação destas duas observações, conduziu à posterior substituição do suporte 'frio' pelo 'quente', com o intuito de diminuir a potência e melhorar simultaneamente a nucleação e crescimento do diamante. Esta opção revelou-se correcta, pelo que não mais foi abandonado este tipo de suporte, nesta série de deposições;
- após períodos de deposição mais curtos, nas primeiras quatro deposições efectuadas, o tempo de deposição foi alargado para cinco horas, sem que se verificassem anomalias devido a essa opção;
- algumas amostras apresentaram uma ligeira película de Cu na superfície de suporte, proveniente do processo de electrodeposição, dando origem a um apoio deficiente da amostra no suporte. Este problema não foi correctamente avaliado na amostra "Drag 14", conduzindo ao sobreaquecimento de uma zona da superfície, tornando de difícil avaliação os resultados obtidos na parte da superfície que não esteve tão exposta a este problema. As amostras utilizadas em deposições posteriores, foram todas sujeitas a uma passagem da superfície de apoio em lixa, antes da preparação da superfície de trabalho, de forma a eliminar o problema de mau assentamento da amostra no suporte;
- foram ainda sentidos problemas resultantes de defeitos nos filmes intermédios compósitos, nas amostras "Drag 3", "Drag 20" e "Drag 21", as quais apresentaram alguns vestígios de fusão junto aos bordos, devido a aumento anormal da temperatura em zonas específicas da superfície. Estes problemas, após análise efectuada no microscópio óptico, foram atribuídos a defeitos provenientes do processo de electrodeposição do Cu. Ao fim de algum tempo de deposição, a amostra começava a mostrar zonas mais brilhantes junto a uma parte do bordo, a qual parecia absorver progressivamente maior potência de microondas, tornando-se incandescente e promovendo a fusão do Cu. Após concluído o processo de deposição, a zona identificada apresentava sintomas claros de fusão, enquanto a restante superfície possuía diamante de qualidade relativamente boa; estes problemas, visto terem surgido com maior incidência na fase final desta série de deposições, acabaram por não ter uma interferência directa na modificação dos parâmetros de deposição;
- as amostras realizadas em aço Vanadis 10 e formato quadrado, mostraram-se algo sensíveis a potências de microondas iguais ou inferiores a 1400W. Acima de 1600W, apresentaram geralmente fissuras, após o processo de arrefecimento;
- as amostras realizadas em aço Ark J 31 e formato redondo, mostraram-se sensíveis a potências de microondas iguais ou superiores a 1400W, apresentando fissuras após o processo de arrefecimento. Neste campo, não foram registadas excepções.

Realizadas estas considerações sobre as dificuldades operacionais sentidas durante esta série de deposições, é chegado o momento de passar em revista os resultados obtidos.

### 3.10.5 Análise dos resultados obtidos

#### 3.10.5.1 Análise por SEM das deposições efectuadas

A análise SEM efectuada a esta série de amostras, permitiu observar o seguinte:

- foram detectados alguns comportamentos anómalos dos filmes intermédios compósitos, os quais, para condições de deposição muito semelhantes, apresentavam características morfológicas algo diferenciadas. Estes comportamentos anómalos, foram atribuídos à falta de homogeneidade dos filmes intermédios compósitos, provavelmente devido ao seu processo de realização manual;
- as amostras de diferentes substratos, mostraram comportamentos diferentes, para condições de deposição idênticas. Tal facto, não pareceu advir do material do substrato, mas sim de uma ligeira diferença de espessura de base das amostras (cerca de 0.2mm), a qual é suficiente para obrigar à reformulação dos parâmetros de deposição;
- o crescimento facilitado do diamante sobre as partículas inseridas na matriz de Ni + Cu, não se alastrou às cristalites entretanto formadas sobre o filme de Cu, mostrando crescimentos autónomos que, no entanto, se uniam numa fase posterior;
- o diamante sintetizado por CVD sobre a parte não imersa das partículas implantadas na matriz de Ni + Cu, em determinados casos, mostrou crescer de forma epitaxial, sendo perfeitamente notórias as diversas etapas de crescimento. Os parâmetros seleccionados para cada deposição, não mostraram interferir de forma drástica na forma como o crescimento se efectua sobre estas partículas. No entanto, o crescimento epitaxial mostrou-se mais intenso para temperaturas de deposição menores (menor potência de microondas e menor pressão no interior do reactor);
- o diamante sintetizado por CVD sobre os filmes de Cu, desenvolveu-se essencialmente em função dos parâmetros de deposição utilizados;
- no decorrer desta série de deposições, a velocidade de crescimento do diamante sobre os filmes de Cu, nunca conseguiu acompanhar a velocidade de crescimento registada sobre as partículas de diamante. Este facto, ajudou na maior parte dos casos, a ampliar significativamente a rugosidade da superfície da amostra, a partir do filme intermédio compósito;
- a utilização de temperaturas mais altas, através da utilização de potências de microondas mais elevadas, e o elevado coeficiente de expansão térmica do Cu, conduziram ao incremento das tensões de corte instaladas na interface, as quais vieram a estar na origem da observação de fendas e delaminações em algumas amostras, após o processo de arrefecimento. A plasticidade característica do Cu, não produziu os efeitos desejados de acomodação de tensões, permitindo a repetição de alguns insucessos já anteriormente experimentados;
- o bloqueio mecânico pretendido com a inserção de partículas de diamante na matriz, resultou apenas de forma parcial. As movimentações criadas pela matriz, constituída em grande parte por Cu, provocaram o deslocamento das partículas de diamante nela inseridas, promovendo assim elevadas tensões de corte na interface filme de Cu / filme de diamante, e nas próprias partículas inseridas na matriz, no plano de intercepção destas com o filme de diamante. Estas forças de corte acabaram por se fazer notar, através do corte de partículas de diamante por esse plano de intercepção.

Finda a apresentação desta análise sucinta das observações realizadas por SEM, é apresentado o quadro das principais qualidades e defeitos apresentadas pelas diversas amostras trabalhadas nesta série.

Tabela 3.20 Quadro de qualidades e defeitos encontrados na observação por SEM, das amostras realizadas na terceira série de deposições

| **Qualidade** | **Amostras que possuíam esta qualidade** |
|---|---|
| Crescimento epitaxial nos grãos de diamante | Drag 5,6,7,10,15,16,20,21 |
| Crescimento mais acentuado sobre o filme de Cu | Drag 3,9,10,11,12,14,16,20 |
| Filme praticamente isento de fendas e delaminações | Drag 10,13,15,16,19 |
| **Defeitos** | **Amostras que possuíam este defeito** |
| Fusão parcial do filme intermédio compósito | Drag 3,14,20,21 |
| Nucleações secundárias e estruturas tipo 'couve-flor' | Drag 3,4,7,9 |
| Falhas de nucleação | Drag 3,4,5,7,17,18 |
| Filmes não coesos | Drag 6,8,17,18,19,21 |
| Filmes com fendas e delaminações | Drag 4,6,8,9,11,12,14,21 |
| Corte parcial das partículas de diamante pelo plano de intercepção com o filme CVD | Drag 21 |

Seguidamente, são apresentados alguns registos fotográficos sobre as amostras desta série, as quais documentam as observações realizadas.

As amostras que não apresentaram problemas relacionados com os filmes intermédios, e em que as condições de deposição se mostraram mais correctas, possuíam uma morfologia bastante regular, mostrando uma relativamente boa integração dos cristais de diamante nucleados sobre o Cu com o crescimento efectuado sobre as partículas inseridas na matriz. Nenhum filme estava isento de algumas descontinuidades. No entanto, e em determinadas amostras, esses defeitos não eram suficientemente graves para considerar os filmes inaptos para ensaios tribológicos, pois essas descontinuidades, poderiam actuar como zonas de relaxação de tensões, visto se encontrarem uniformemente distribuídas por toda a superfície das amostras, e a agregação das partículas de diamante implantadas com o filme desenvolvido em seu redor, ser bastante boa. Isso mesmo pode ser observado nas imagens da figura 3.65, realizadas com uma baixa ampliação.

Outras amostras desenvolveram um padrão bastante regular de zonas isentas de nucleação de diamante, conforme poderá ser observado na figura 3.66. Algumas destas amostras, apesar de possuírem uma nucleação bastante intensa em determinadas zonas, apresentavam outras praticamente isentas de diamante. Estas zonas mostravam também a ausência de partículas de diamante inseridas na matriz, facto que poderá ter estado na origem deste tipo de morfologia. A observação deste tipo de defeito em algumas amostras, conduziu ao seu afastamento do conjunto seleccionado para ser sujeito aos ensaios tribológicos.

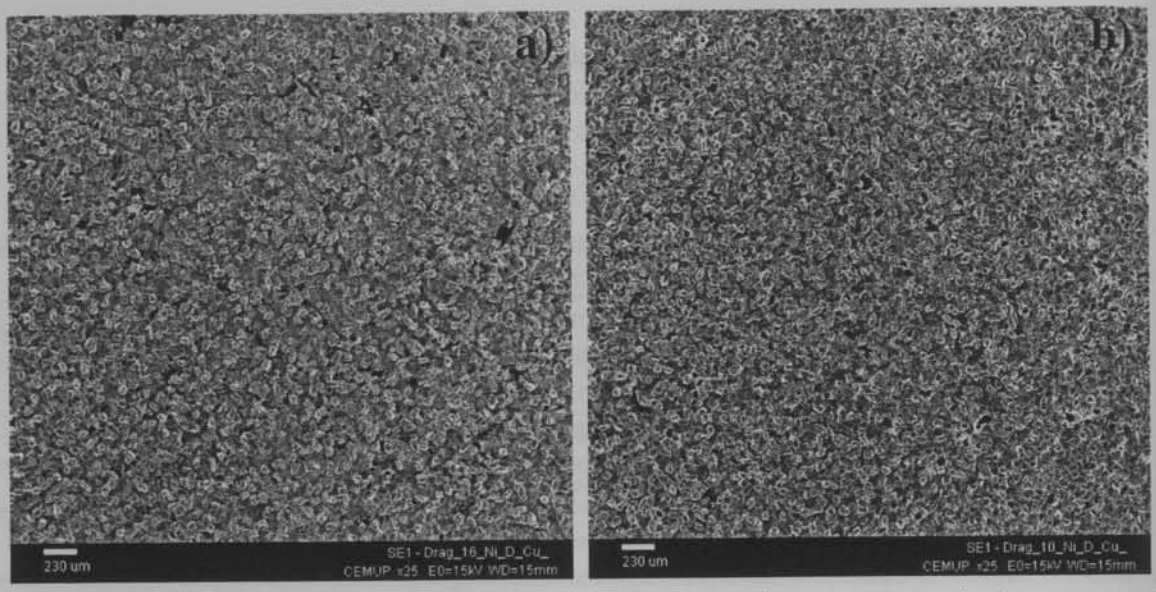



Figura 3.65 Imagens da morfologia relativamente homogénea, apresentada (entre outras) pelas amostras "Drag 10" e "Drag 16" (x25)

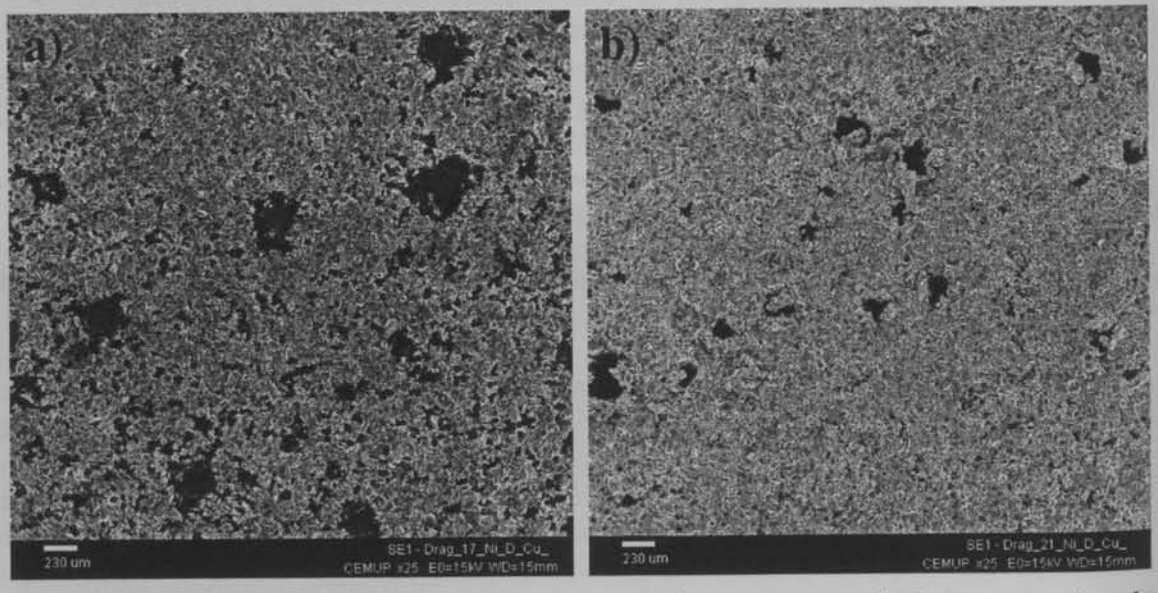



Figura 3.66 Imagens da morfologia pouco homogénea, apresentada (entre outras) pelas amostras "Drag 17" e "Drag 21" (x25)

Os defeitos detectados nos filmes de diamante, que tinham por base anomalias mais extensas existentes nos filmes intermédios compósitos, apresentaram morfologias distintas sobre a mesma amostra, divididas por linhas relativamente bem definidas. A observação das amostras antes do processo CVD, não fazia prever qualquer diferença de comportamento ao longo da superfície da amostra. No entanto, visto a superfície das amostras ter sido submetida na sua totalidade ao mesmo tipo de preparação, o apoio ter sido devidamente efectuado, e a amostra ter sido colocada no centro do suporte (concentricamente com a bola de plasma), tudo indica que só uma electrodeposição heterogénea poderá ter estado na origem de tais anomalias. A figura 3.67 ilustra a forma como estes defeitos se fizeram sentir, isto é, sob a forma de falhas extensas de nucleação numa mesma amostra que possuía zonas de nucleação intensa de diamante, ou através de pequenos agregados de diamante muito

frequentes numa zona da amostra, mesmo ao lado de locais de nucleação relativamente homogénea de cristalites de diamante. A observação deste tipo de defeitos na superfície das amostras, foi considerada decisiva para a sua eliminação do conjunto seleccionado para testes tribológicos, já que não apresentava garantias de um comportamento uniforme ao longo de toda a superfície de trabalho.

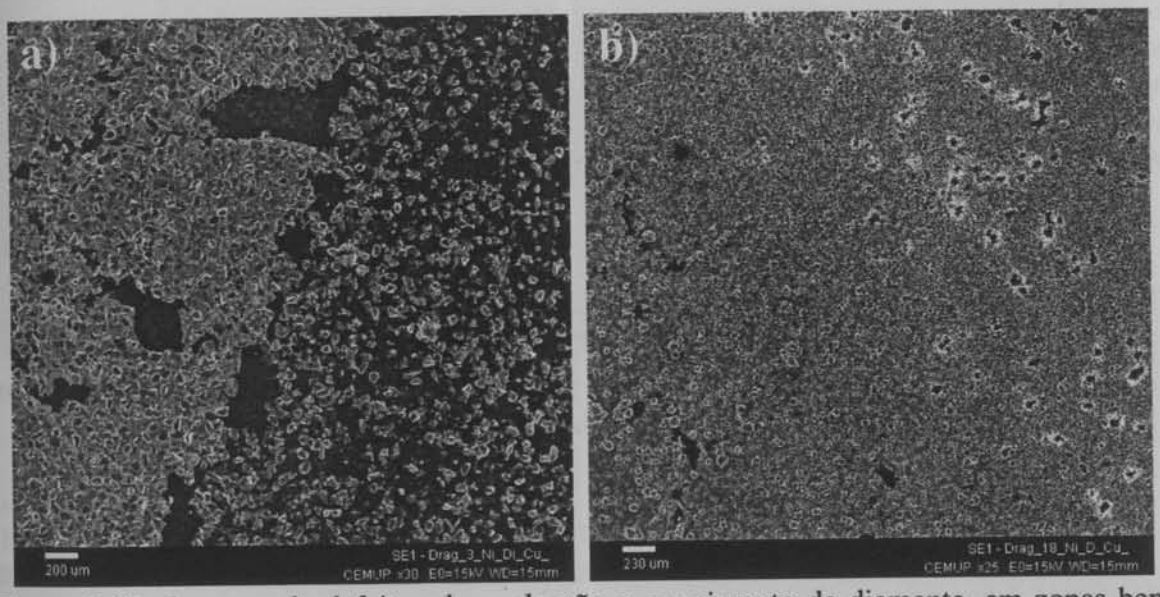



Figura 3.67 Imagens de defeitos de nucleação e crescimento de diamante, em zonas bem definidas das amostras "Drag 3" (x30) e "Drag 18" (x25)

Foram também observadas algumas amostras que possuíam uma morfologia caracterizada por falhas de filme de diamante em zonas interligadas, as quais apresentavam uma geometria idêntica à das fendas, embora com uma largura superior. Este fenómeno pode ser observado nas imagens apresentadas na figura 3.68. Embora não tenha sido encontrada uma explicação clara e evidente para este fenómeno, torna-se no entanto provável que estas falhas estejam associadas a deformações plásticas ocorridas ainda durante o aquecimento, devido à forte expansão do Cu, originada pela elevada temperatura do processo, e que não tenham sido devidamente compensadas pela retracção verificada durante o arrefecimento. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação directa entre a observação deste tipo de defeitos e os parâmetros utilizados na síntese por CVD, já que ocorreu a potências de microondas bastante distintas (pressão e concentração de metano idênticos e o mesmo tipo de suporte utilizado). A observação pormenorizada dos bordos destes defeitos, indicava claramente que não existiam vestígios de descontinuidades abruptas, resultantes de um eventual processo de delaminação, e uma microanálise por raios-X das zonas isentas de diamante sintetizado por CVD, indicava claramente a presença de C, Cu e Ni, constituintes do filme intermédio compósito. Este tipo de defeito só constituiu causa de exclusão das amostras, nos casos em que os "canais" eram demasiado largos e frequentes, como no caso da amostra "Drag 11", apresentado na figura 3.68 (a).

Em determinados casos, os parâmetros de deposição seleccionados mostraram-se bastante desenquadrados com os objectivos traçados. O brilho e luminosidade emitidas pelo Cu ao longo das primeiras deposições, provocou alguma insegurança no rumo das correcções a introduzir nos parâmetros do processo, levando a uma diminuição significativa da temperatura na superfície das amostras durante a síntese.

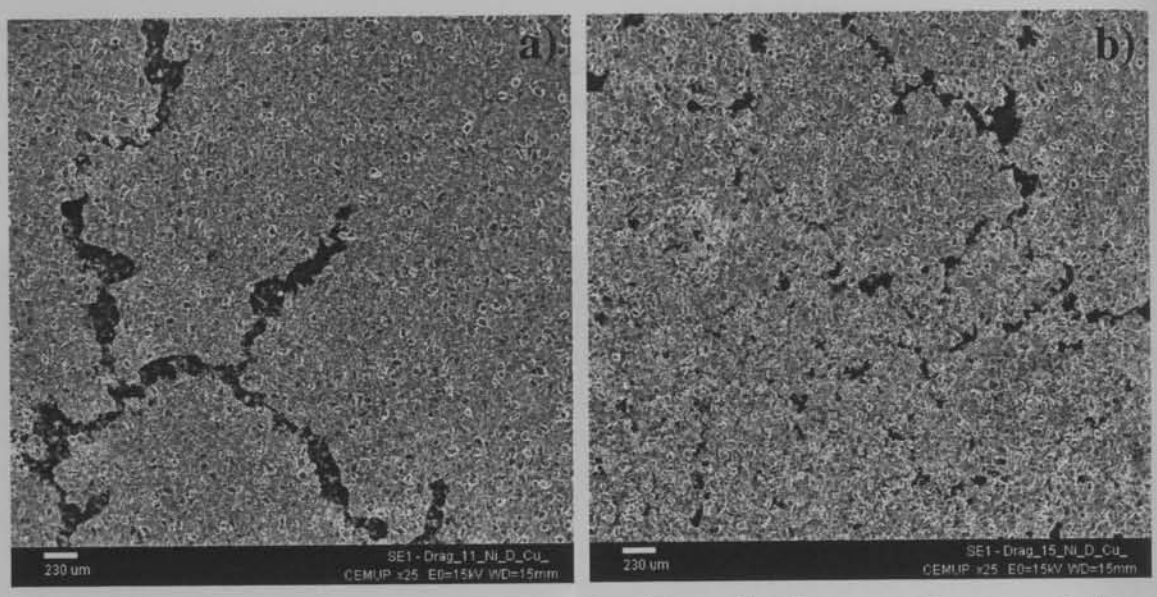



Figura 3.68 Imagens de descontinuidades dos filmes de diamante, dispostas de forma alinhada (entre outras) nas amostras "Drag 11" e "Drag 15" (x25)

Nos casos em que a selecção da potência de microondas e pressão no reactor recaiu sobre valores mais baixos, verificou-se a formação generalizada de cristalites extremamente pequenas, tanto sobre o filme de Cu como sobre as partículas de diamante inseridas na matriz. Estes conjuntos de parâmetros, mostraram-se também favoráveis à formação de agregados relativamente volumosos de cristalites de diamante sobre o Cu. Estas amostras apresentavam uma falta de coesão acentuada, devido à fraca espessura do filme de diamante desenvolvido sobre o Cu, motivo pelo qual as amostras mais susceptíveis a este problema, foram eliminadas na selecção final. Na figura 3.69, podem ser observadas duas imagens que retractam este tipo de problema.




Figura 3.69 Imagens da morfologia da superfície de algumas amostras, em que foi registada uma preponderância acentuada para o crescimento de cristalites muito pequenas de diamante, sobre os grãos já implantados na matriz, (entre outras) nas amostras "Drag 6" e Drag 7" (x500)

Nas amostras que foram submetidas à síntese de diamante com um conjunto de parâmetros mais adequado (potência de microondas igual ou ligeiramente superior a 1400W, e pressão no reactor de 60Torr), o crescimento de diamante sobre as partículas inseridas na matriz, mostrou um comportamento algo diferente, sendo registado com frequência um crescimento orientado, do tipo epitaxial. A morfologia predominante registada neste tipo de crescimento, efectuou-se segundo a direcção (100), isto é, sob a forma de faces quadrangulares. As imagens que compõem as figuras 3.70 e 3.71 ilustram a forma como estas faces se desenvolvem sucessivamente, mantendo quase sempre o paralelismo entre si. Deve no entanto ser referido que o crescimento epitaxial se verificou sempre em torno das partículas de diamante inseridas na matriz, e nunca a partir das cristalites nucleadas sobre os filmes de Cu.

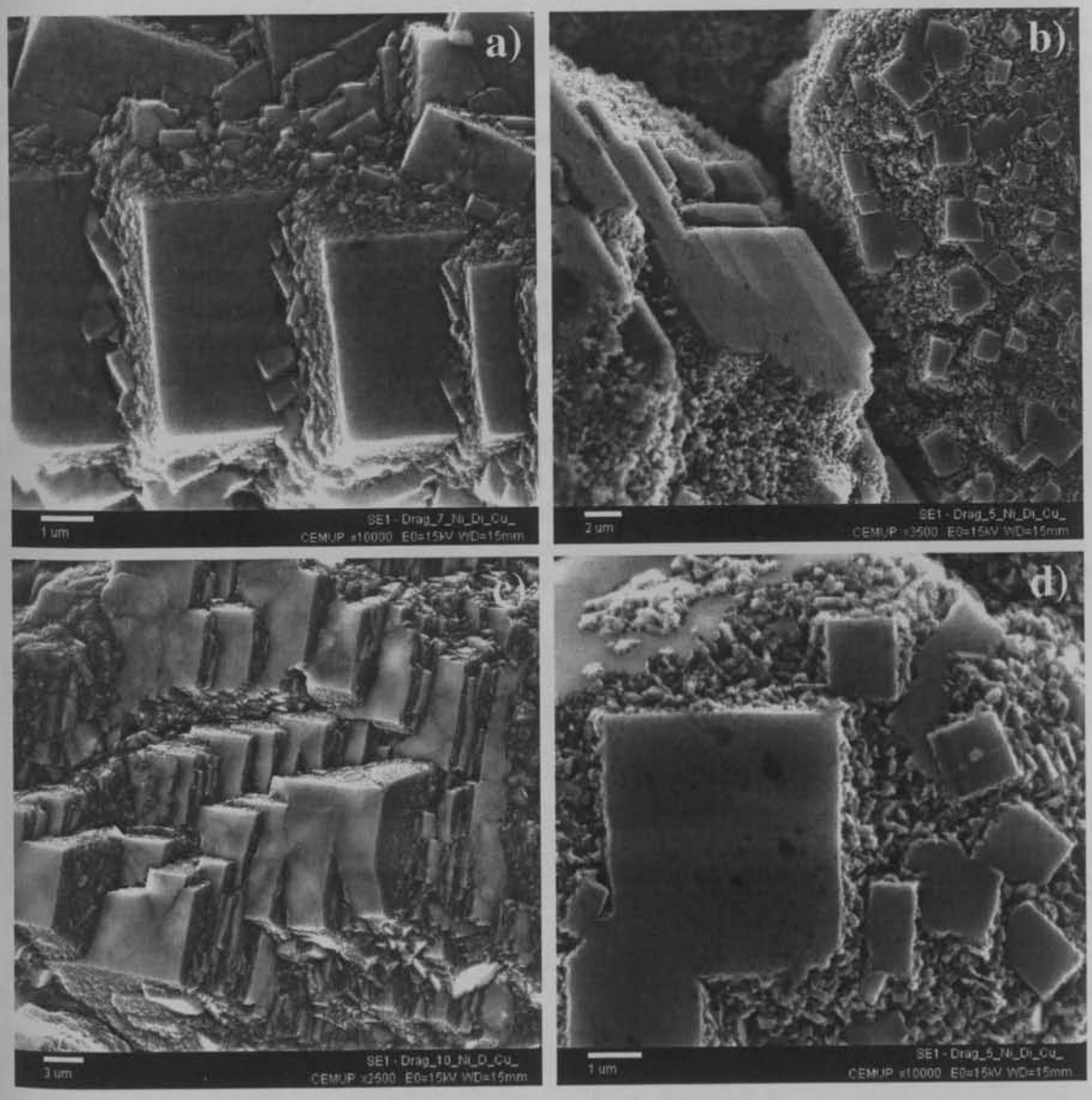



Figura 3.70 Imagens do crescimento epitaxial registado em diversas amostras, sobre as partículas inseridas na matriz ((a) amostra "Drag 7" (x10000), (b) amostra "Drag 5"(x3500), (c) amostra "Drag 10"(x2500) e (d) amostra "Drag 5"(x10000))

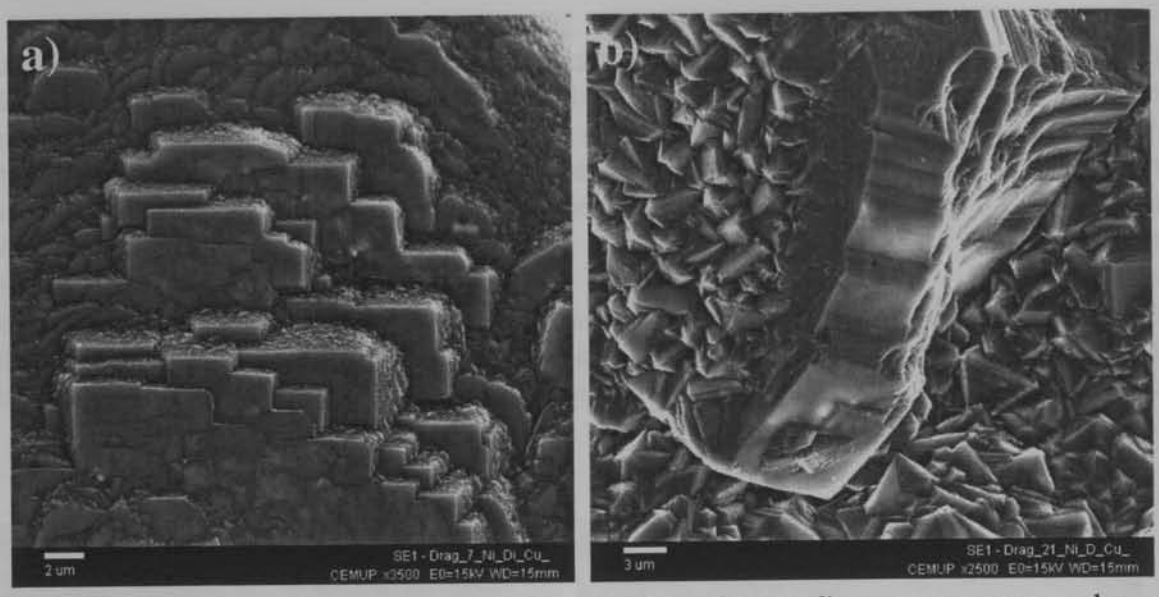



Figura 3.71 Imagens do crescimento epitaxial registado em diversas amostras, sobre as partículas inseridas na matriz ((a) amostra "Drag 7" (x3500) e (b) amostra "Drag 21"(x2500))

No entanto, este comportamento diferenciado no desenvolvimento de cristalites a partir dos filmes de Cu, e de crescimento epitaxial sobre as partículas de diamante inseridas na matriz, não se registou de forma generalizada. Efectivamente, alguns conjuntos de parâmetros de deposição, permitiram a obtenção de densidades de nucleação elevadas sobre os filmes de Cu, acompanhadas de níveis de crescimento ainda mais intensos nas partículas de diamante inseridas na matriz, com uma morfologia muito semelhante em ambos os casos. Algumas amostras como a "Drag 14", por exemplo, registaram o desenvolvimento de diamante de morfologia semelhante sobre a quase totalidade da superfície de trabalho, conforme poderá ser observado na figura 3.72. Neste caso concreto, a rugosidade não foi fortemente ampliada pela síntese do filme de diamante, relativamente à apresentada pelo filme intermédio.

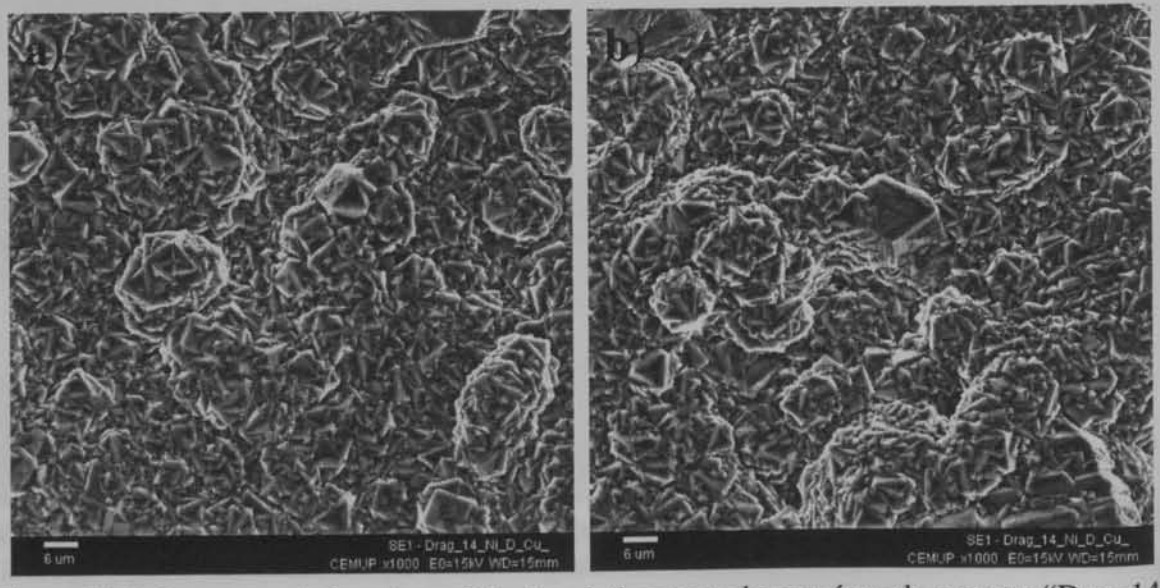



Figura 3.72 Imagens relativas à morfologia relativamente homogénea da amostra "Drag 14" (x1000)

Esta seria a morfologia idealmente pretendida no desenvolvimento deste trabalho, embora a rugosidade destas amostras ainda apresentasse valores incomportáveis para a maioria das aplicações mecânicas. Devido à forma compacta como as cristalites se apresentavam neste tipo de amostras, torna-se previsível que a óptima qualidade do diamante desenvolvido, fosse acompanhada de um nível de tensões internas algo elevado. As amostras que possuíam este tipo de morfologia, e que não apresentavam anomalias dignas de registo, foram seleccionadas para serem sujeitas a testes tribológicos de desgaste por micro-abrasão.

Outras amostras, apresentavam também zonas que possuíam uma óptima morfologia. No entanto, o envolvimento das partículas integradas na matriz pelo filme de diamante sintetizado sobre o Cu, não se efectuou de forma tão favorável, verificando-se um maior desfasamento no seu desenvolvimento, conforme se poderá constatar através da observação das imagens da figura 3.73. Visto as partículas utilizadas na realização de todos os filmes compósitos, ter sido retirada do mesmo lote de fabricação, e não havendo motivos para acreditar na heterogeneidade das suas características, a razão principal para este desenvolvimento diferenciado do diamante, deverá estar relacionado essencialmente com o conjunto de parâmetros de deposição utilizado. Apesar da maior rugosidade apresentada por este tipo de morfologia, tal factor não se tornou impeditivo da selecção destas amostras para a realização de ensaios tribológicos, na ausência da observação de outros defeitos mais gravosos.

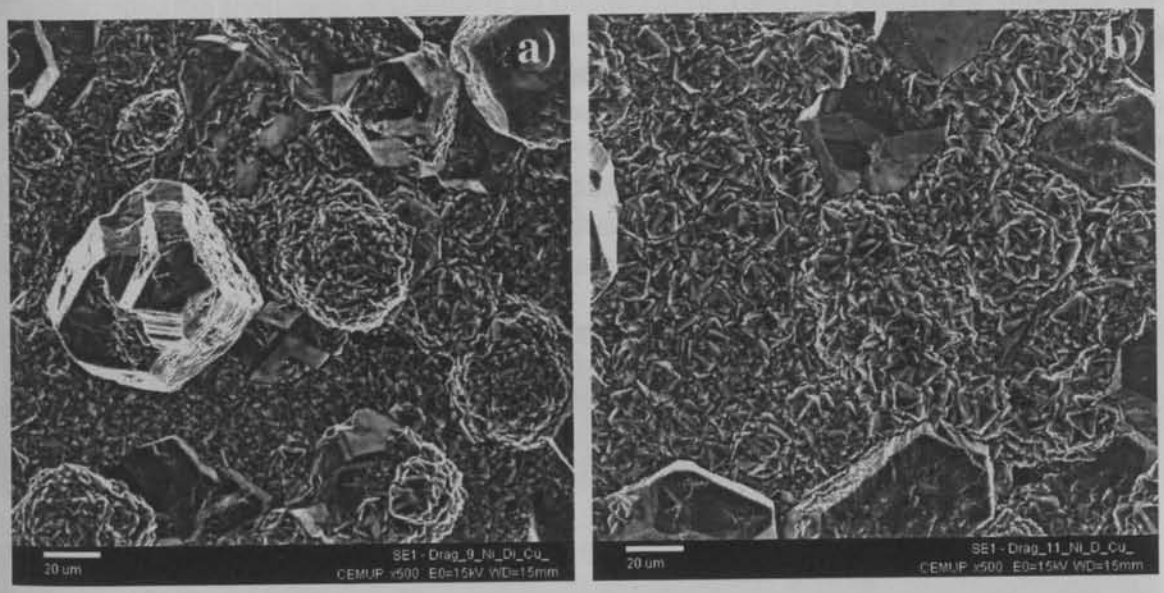



Figura 3.73 Imagens do desenvolvimento diferenciado do diamante, sobre os filmes de Cu e as partículas de diamante inseridas na matriz ((a) amostras "Drag 9" e (b) "Drag 11" (x500))

Em algumas amostras, em que os parâmetros de deposição permitiram uma forte densidade de nucleação e desenvolvimento de cristalites de diamante, registaram-se heterogeneidades pontuais, tais como a formação de cristais de dimensões substancialmente superiores à observada na generalidade do filme. Estes cristais, encontravam-se perfeitamente integrados no filme desenvolvido por CVD, e apresentavam uma forma perfeitamente definida, ao contrário dos cristalites envolventes, conforme poderá ser observado nas imagens da figura 3.74. Este tipo de observação foi muito pouco comum, e não constituiu um factor impeditivo na selecção final para os ensaios tribológicos.

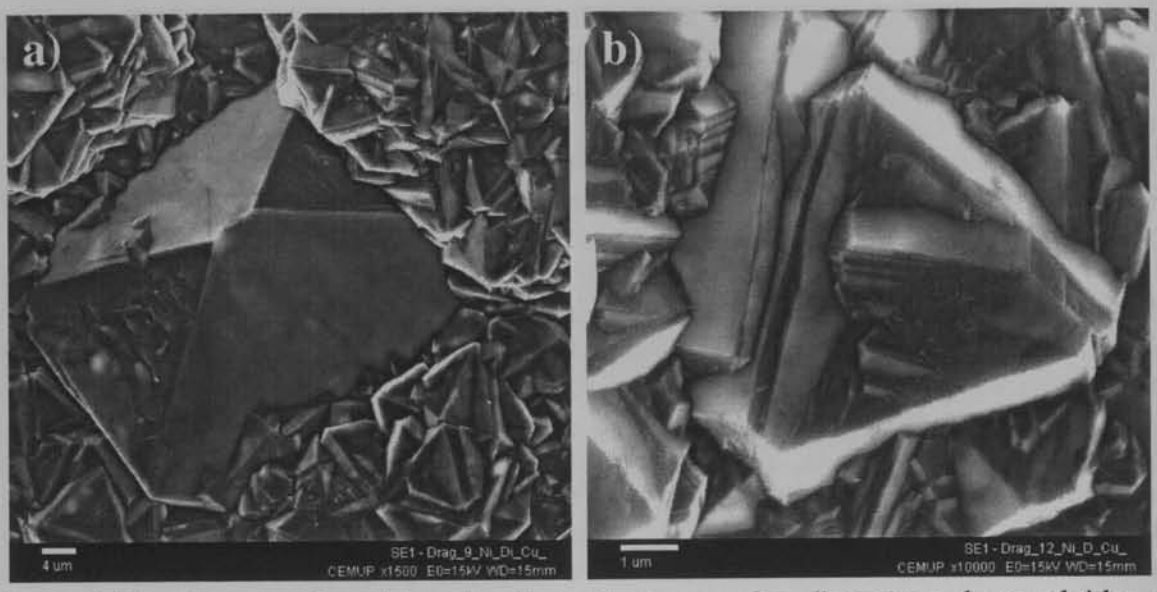



Figura 3.74 Imagens de cristais de diamante de grandes dimensões desenvolvidos e integrados em filmes de grão relativamente pequeno ((a) amostra "Drag 9" (x1500) e (b) "Drag 12" (x10000))

As amostras que foram sujeitas a um conjunto de parâmetros mais favorável, apresentaram uma óptima densidade de nucleação sobre os filmes de Cu, como pode ser observado nas imagens das figuras 3.75 e 3.76. No entanto, este comportamento favorável sobre os filme de Cu, foi acompanhado de algumas anomalias, tais como:

- fissuras no filme de diamante (sem sequência no filme de Cu)
- crescimento não homogéneo sobre as partículas de diamante inseridas na matriz
- crescimento não homogéneo sobre toda a área do filme de Cu da amostra

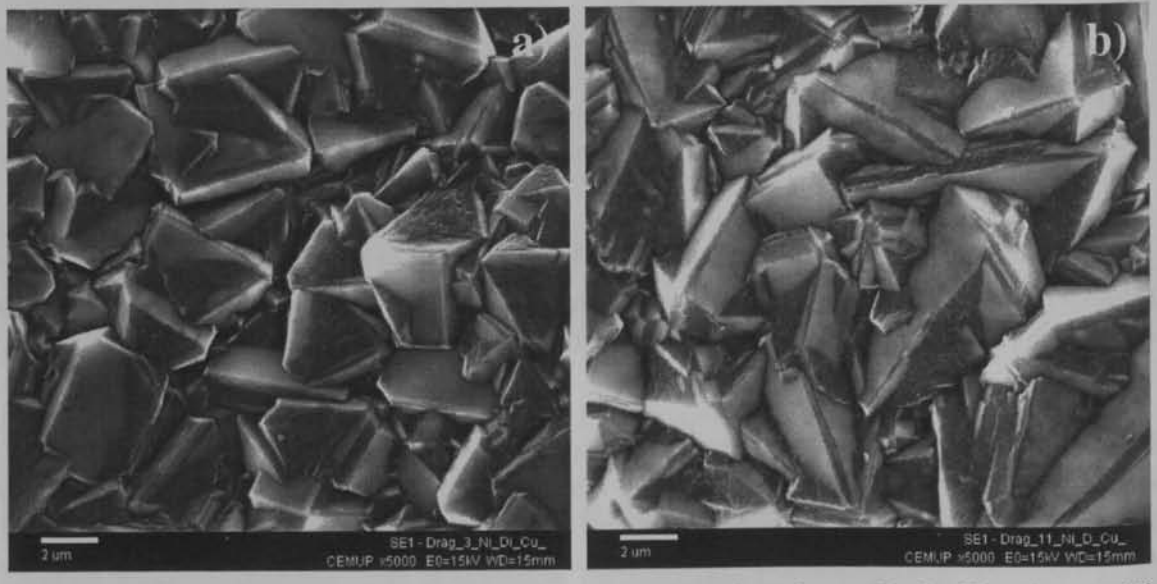



Figura 3.75 Aspecto da morfologia do diamante sintetizado sobre o Cu do filme intermédio compósito, perante um conjunto favorável de parâmetros de deposição ((a) amostra "Drag 3" (x5000) e "Drag 11" (x5000))




Figura 3.76 Aspecto da morfologia do diamante sintetizado sobre o Cu, perante um conjunto favorável de parâmetros de deposição ((a) amostra "Drag 21" (x5000) e "Drag 15" (x5000))

A observação de fissuras nos filmes de diamante, aconteceu essencialmente nas amostras que foram sujeitas a um conjunto de parâmetros, em que a potência de microondas e a pressão no interior do reactor, excederem os níveis que se mostraram mais favoráveis à obtenção de um filme homogéneo. Este fenómeno ocorreu principalmente quando a potência de microondas utilizada era igual ou superior a 1600W nos substratos de Vanadis 10 e 1400W nos substratos de Ark J 31, para uma pressão igual ou superior a 60Torr e suporte 'quente'. Na figura 3.77 podem ser observadas imagens das fissuras registadas em alguns filmes, após o processo de arrefecimento.

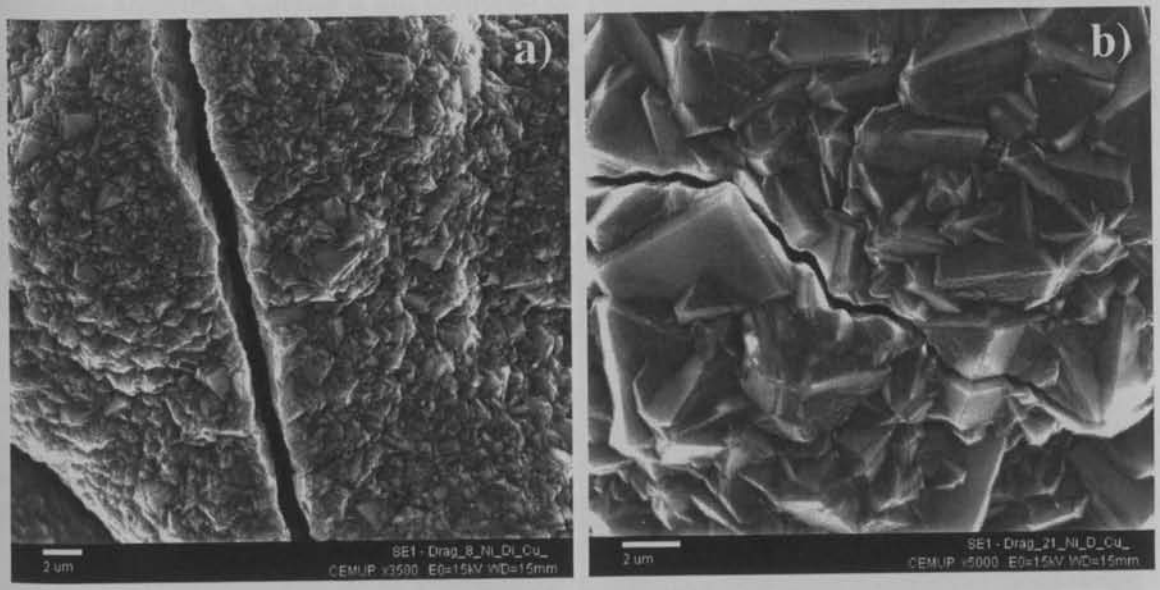



Figura 3.77 Imagens das fissuras registadas em diversos filmes de diamante ((a) amostra "Drag 8" (x3500) e (b) "Drag 21" (x5000))

Deve ainda ser referido que estas fissuras, à semelhança do que tinha sido referido em séries de deposição anteriores, não progridem preferencialmente pelas juntas de grão, atravessando indiscriminadamente pelo meio de cristais, aglomerados ou fronteiras de grão. Este fenómeno está patente nas imagens que constituem a figura 3.78. Na imagem (a) desta figura, poderá observar-se a forma como a fissura progride através dos planos de mais fácil clivagem, registando várias mudanças de direcção a 90°, durante a travessia do aglomerado.

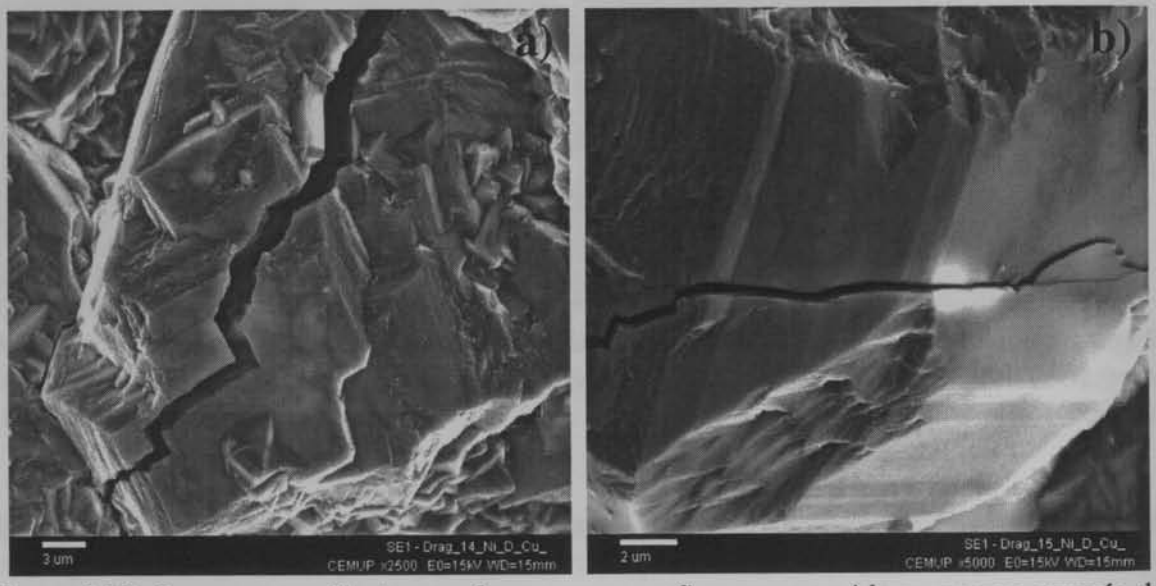



Figura 3.78 Imagens que ilustram a forma como as fissuras progridem, mesmo através de grãos e aglomerados de diamante ((a) amostras "Drag 14" (x2500) e (b) "Drag 15" (x5000))

Algumas destas fissuras desenvolveram-se de forma mais acentuada, conduzindo a delaminações do filme de diamante, as quais, na maior parte dos casos, não foram acompanhadas de delaminação do filme compósito, conforme poderá ser observado na imagem (a) da figura 3.79.

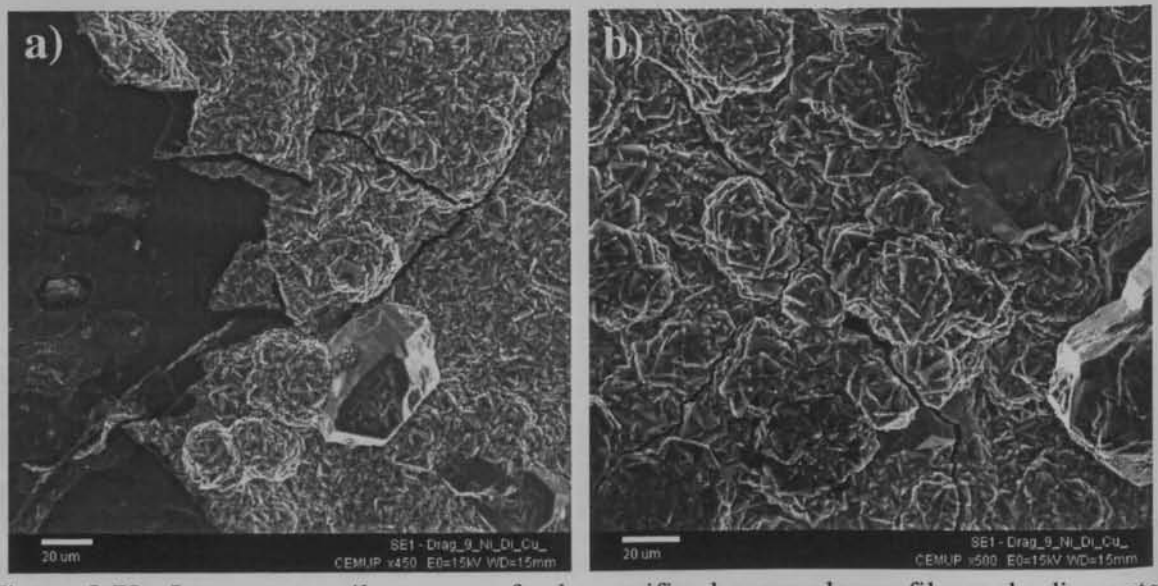



Figura 3.79 Imagens que ilustram as fendas verificadas em alguns filmes de diamante, realizados nesta série de deposições (amostra "Drag 9" (a) (x450) e (b) (x500))

### 3.10.5.2 Análise dos filmes por espectroscopia Raman

Para a análise por espectroscopia Raman dos filmes de diamante desta série de deposições, foi utilizado o mesmo equipamento JOBIN YVON T 64000 que tinha sido utilizado para a análise das séries anteriores, tendo sido utilizados os parâmetros referidos na secção 3.8.2.2.

A realização destas análises teve por fim os seguintes objectivos:

- analisar a qualidade do diamante obtido em cada amostra;
- verificar possíveis diferenças qualitativas do diamante desenvolvido sobre as partículas de diamante inseridas na matriz e sobre os filmes de Cu;
- analisar o nível de tensão a que os filmes estão sujeitos.

Com vista à persecução dos objectivos atrás delineados, foram realizadas análises sistemáticas sobre as diversas amostras realizadas, as quais incidiram sobre as seguintes zonas:

- nos vales (centro) da superfície das amostras que possuíam um filme coeso, entre as partículas de diamante inseridas na matriz;
- nos picos (centro) das partículas inseridas na matriz, após se ter desenvolvido diamante por CVD;
- nos vales (bordos) da superfície das amostras que possuíam um filme coeso, entre as partículas de diamante inseridas na matriz;
- nos picos (bordos) das partículas inseridas na matriz, após se ter desenvolvido diamante por CVD;
- em situações pontuais de cristais de dimensões apreciáveis.

A realização dos exames e análise dos espectros obtidos, tornou possível referir de uma forma sucinta o seguinte:

- todos os espectros recolhidos sobre as amostras produzidas nesta série de deposições, apresentavam um desvio do pico Raman bastante inferior ao registado nas séries anteriores, independentemente da análise se efectuar sobre o bordo ou sobre o centro das amostras. O desvio máximo obtido (centro/vale da amostra "Drag 6") foi de 8 $cm^{-1}$, quando nas séries anteriores se verificaram frequentes desvios superiores a 20 $cm^{-1}$. No entanto, a maior parte dos espectros obtidos no centro/vale destas amostras, revelava desvios inferiores a 3 $cm^{-1}$. Este facto revela que os filmes se encontram sujeitos a tensões muito menores, o que se traduzirá numa maior eficiência em serviço;
- continuaram a verificar-se diferenças entre os espectros recolhidos nos bordos e no centro das amostras (comparação entre vales ou entre picos), indicando que, mesmo com tempos de deposição superiores e, consequentemente, espessuras superiores, continuam a existir heterogeneidades entre o diamante desenvolvido nos bordos e no centro, muito provavelmente devido à diferença de temperatura existente entre as duas zonas. O diamante obtido nos bordos continua a apresentar um pico mais intenso, embora este incremento na intensidade seja normalmente acompanhado de um desvio superior;

- os espectros registados sobre os picos existentes no centro e bordo das amostras, apresentavam normalmente um desvio, e uma largura total a meia altura, inferiores aos registados nos vales das mesmas zonas. Este facto, reflecte a maior liberdade que estes picos possuem (menor nível de tensão), a qualidade dos cristais utilizados na fabricação dos filmes compósitos, e a menor influência causada pelo substrato e filmes intermédios sobre o diamante sintetizado.

Seguidamente, são apresentados alguns dos espectros mais representativos obtidos sobre esta série de amostras. Para ilustrar as diferenças existentes nos espectros obtidos sobre as diferentes zonas de uma mesma amostra, são apresentados os quatro espectros referentes à análise efectuada sobre a amostra "Drag 10", nas figuras 3.83, 3.84, 3.85 e 3.86.

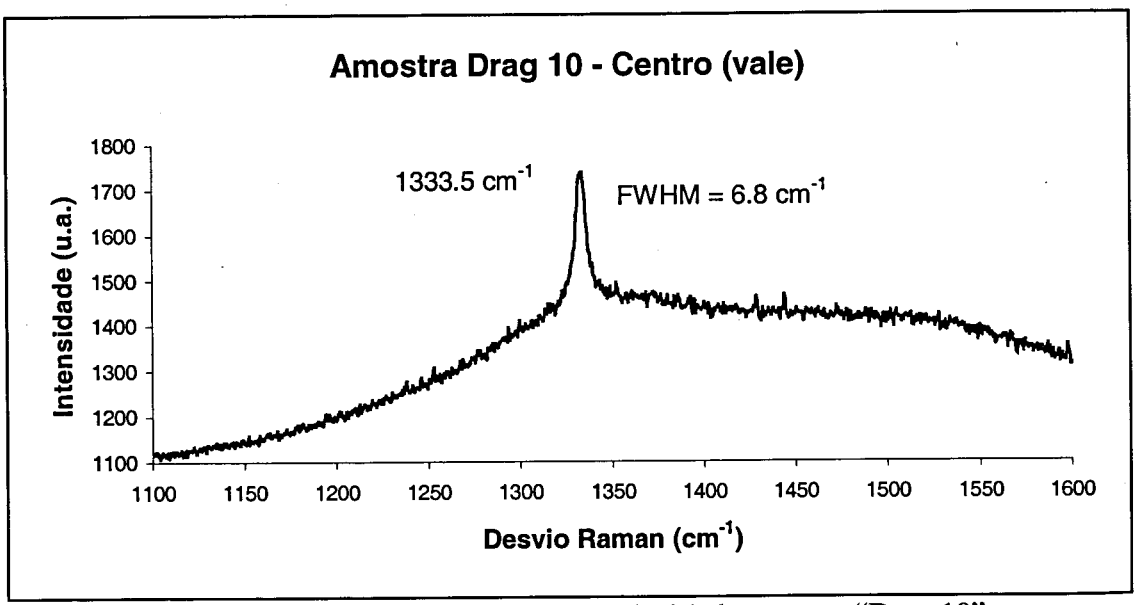



Figura 3.83 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra "Drag 10"

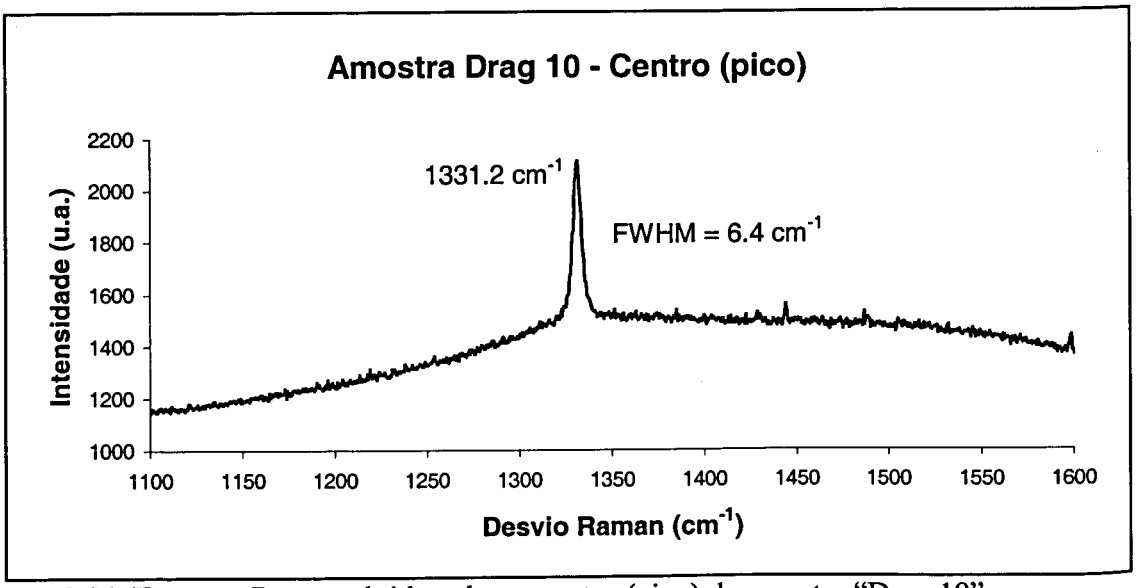



Figura 3.84 Espectro Raman obtido sobre o centro (pico) da amostra "Drag 10"

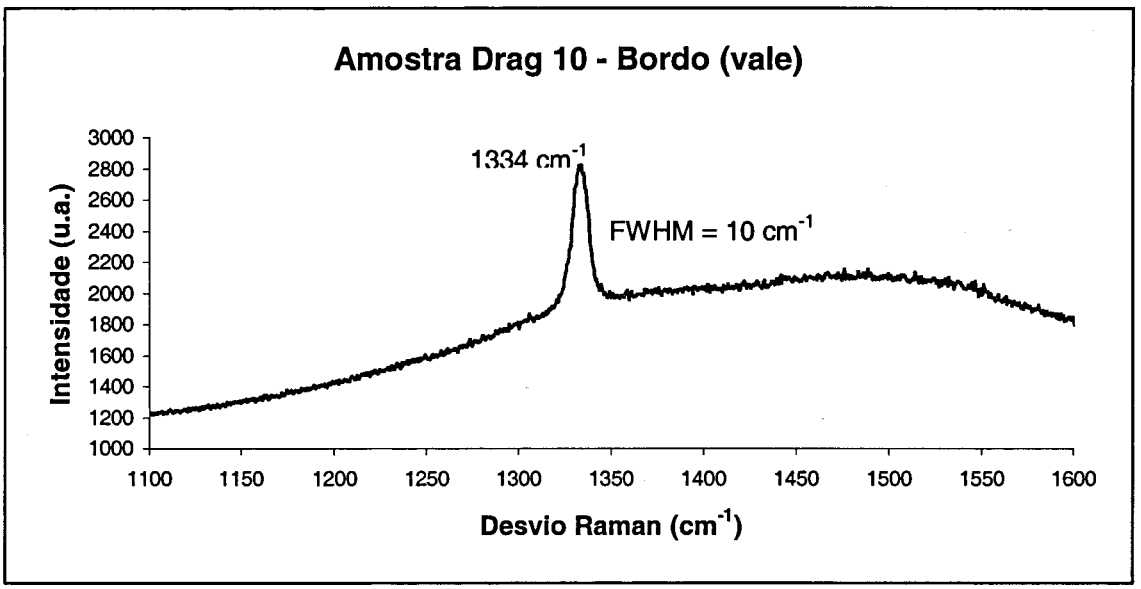



Figura 3.85 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 10"

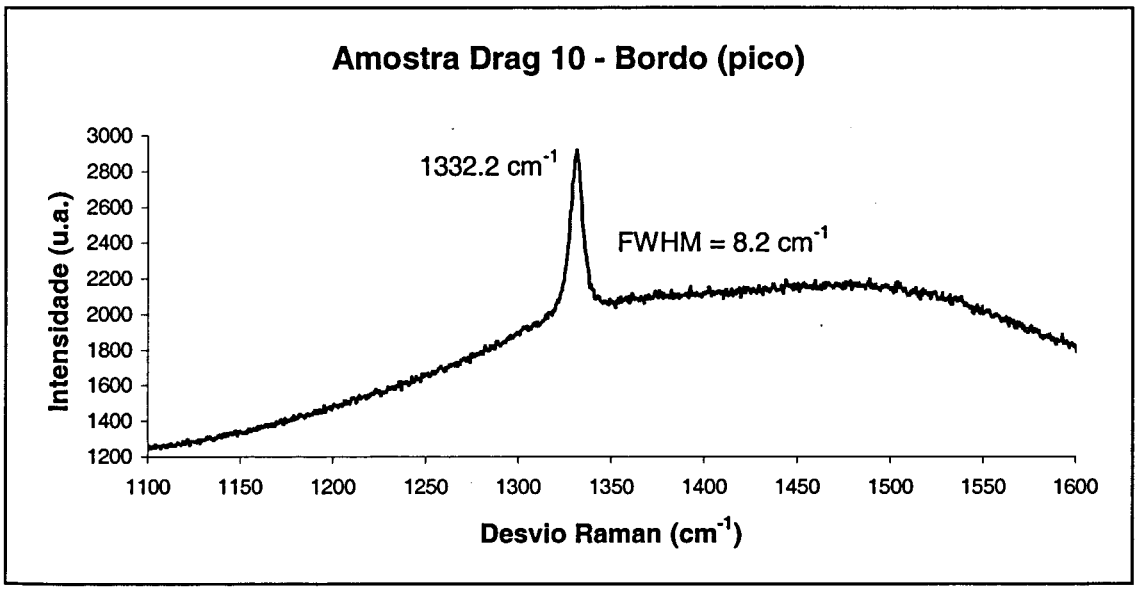



Figura 3.86 Espectro Raman obtido sobre o bordo (pico) da amostra "Drag 10"

Conforme se poderá observar nesta série de espectros, existe sempre um desvio Raman menor nos picos do que nos vales, embora as diferenças sejam diminutas. Também na largura total a meia altura se verifica a tendência dos vales apresentarem valores superiores aos dos picos, embora aqui as diferenças sejam inferiores à própria resolução do equipamento utilizado. Conforme se poderá constatar pela análise dos espectros apresentados, o desvio máximo nesta amostra ocorre nos vales dos bordos, não ultrapassando os 2 $cm^{-1}$, valor que corresponderá a cerca de 1GPa de tensão instalada. A largura total a meia altura máxima registada sobre esta amostra é de 10 $cm^{-1}$, o que, atendendo ao tipo de substratos utilizados, e aos materiais utilizados no intermédio compósito multicamada, não pode ser considerado exagerado, tendo em atenção que os valores registados sobre gemas de diamante rondam os 4 $cm^{-1}$.

Pontualmente, foram registados espectros com valores de desvio e largura total a meia altura mais interessantes, como os apresentados na figura 3.87, registados sobre um pico do bordo da amostra "Drag 13", em que o desvio é praticamente nulo, e a largura total a meia altura (3.8 $cm^{-1}$) se enquadra nos melhores valores indicados pela literatura.

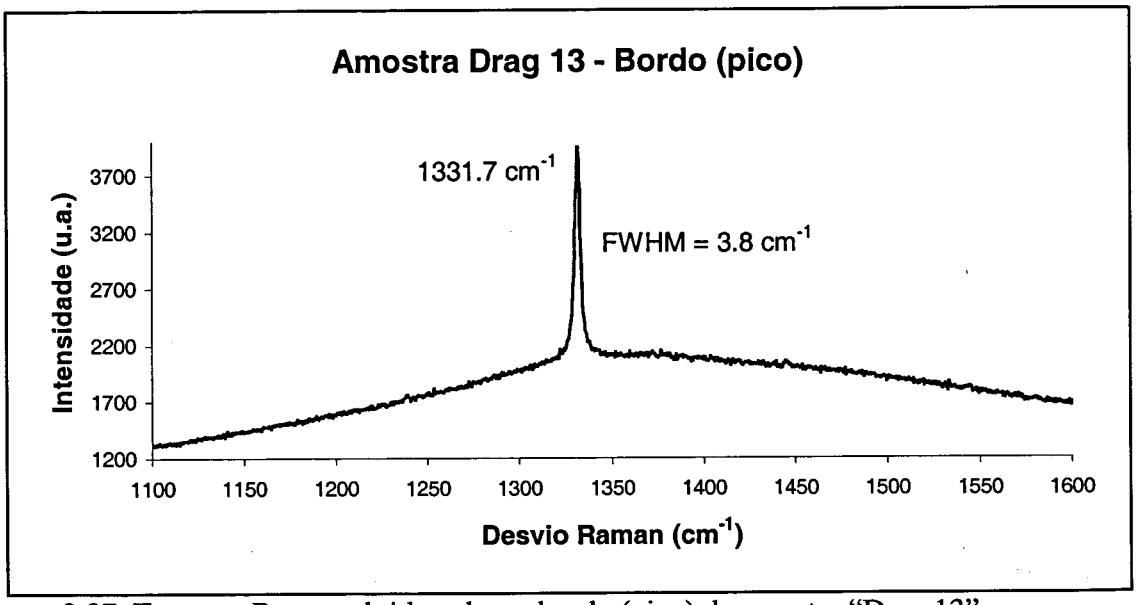



Figura 3.87 Espectro Raman obtido sobre o bordo (pico) da amostra "Drag 13"

O espectro representativo da qualidade de diamante mais fraca em cada uma das amostras, correspondia ao efectuado sobre os vales do centro das amostras. Nesta zona, sujeita a temperaturas menores do que nos bordos, os espectros apresentavam normalmente uma maior largura total a meia altura, embora o desvio do pico, na maior parte dos casos, apresentasse valores marginais (inferiores à resolução do equipamento – 1 $cm^{-1}$). Na figura 3.88 é apresentado um espectro relativo a uma dessas zonas, o qual é idêntico a muitos outros registados sobre as amostras consideradas como aceitáveis.

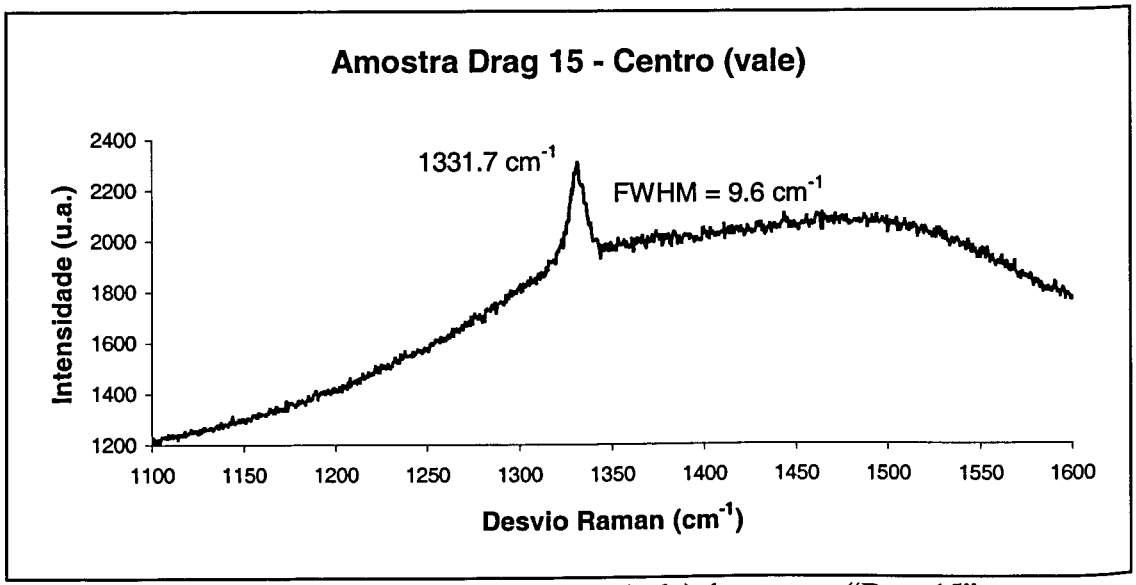



Figura 3.88 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 15"

O ruído de fundo normalmente situado à direita do pico relativo ao diamante, é atribuído geralmente à influência causada pelo substrato e filme intermédio compósito, atendendo à boa adesão que os filmes de diamante parecem apresentar a este conjunto.

No entanto, as amostras que foram sujeitas a conjuntos de parâmetros de deposição que se mostraram inadequados, principalmente devido a níveis de potência de microondas e pressão no reactor insuficientes, apresentaram espectros condizentes com as observações efectuadas por SEM. Na figura 3.89, pode ser observado o espectro referente à análise efectuada sobre um vale do centro da amostra "Drag 8", o qual revela a relativamente fraca qualidade do filme desenvolvido nesta amostra. Estranhamente, o desvio do pico atingiu os 3.8 $cm^{-1}$, valor que pode ser considerado exagerado, se atendermos ao facto de que o filme apresentou um comportamento heterogéneo, com diamante registando problemas de crescimento numas zonas, e filme de diamante apresentando fissuras, nas restantes. O espectro apresentado, adequa-se mais a esta última situação.

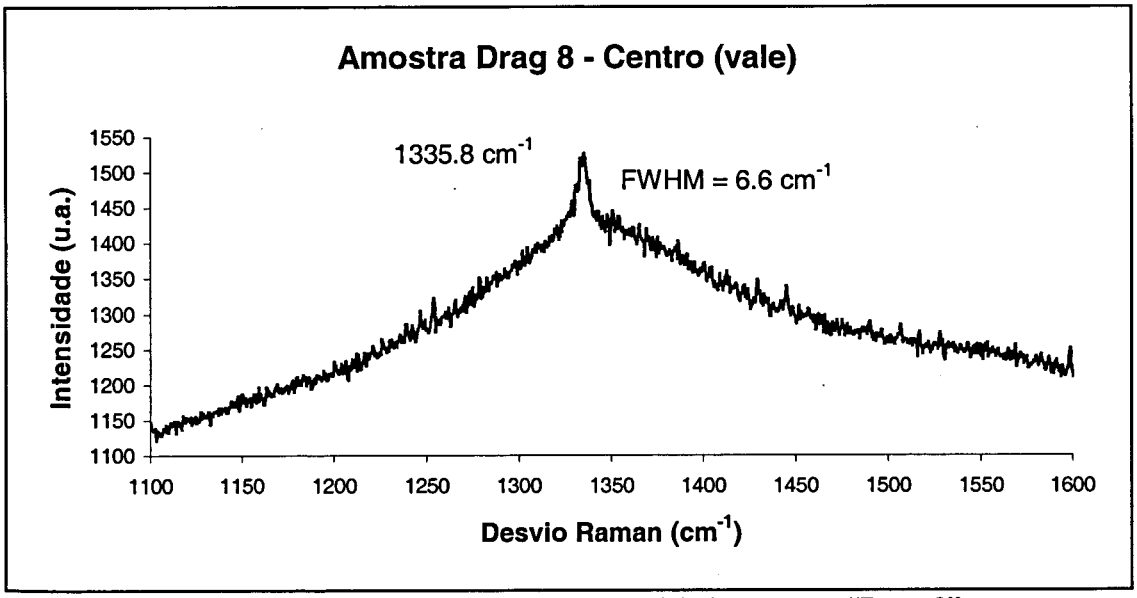



Figura 3.89 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra "Drag 8"

Assim, foi possível constatar que os resultados obtidos sobre a generalidade das amostras se podiam enquadrar em três tipos de espectros característicos:

- picos intensos e finos, sem bandas largas laterais, com desvios mínimos relativamente ao valor padrão, característicos das zonas de diamante sintetizado sobre as partículas inseridas na matriz do filme compósito, mais libertas de tensão devido à ausência de pressões laterais, e mais afastadas do efeito do substrato e filme intermédio;
- picos intensos mas ligeiramente mais largos, com uma banda larga à sua direita, e com desvios mínimos relativamente ao valor padrão, característicos do diamante formado sobre os filmes de Cu, tanto nos bordos como no centro das amostras, mais sujeitos a tensões, devido à coexistência de cristalites formadas a partir da mesma base, e mais sujeitos à influência do substrato e filme intermédio;

- picos pouco intensos e bastante largos, sujeitos a um ligeiro desvio para a direita, característicos de filmes que apresentaram deficiências no seu desenvolvimento, devido a defeitos nos filmes intermédios, conjunto de parâmetros de deposição inadequado, ou mau assentamento no suporte durante o processo de deposição.

### 3.10.6 Conclusões sobre a terceira série de deposições CVD

Finda a análise da terceira série de deposições de diamante, foi possível extrair as seguintes conclusões:

- os filmes intermédios compósitos multi-camada de Ni + Cu + D, actuaram de forma eficaz como barreira à difusão do Fe e do C, não tendo sido registado qualquer problema que pudesse ter a sua origem neste fenómeno (excepção feita às amostras que apresentaram filmes intermédios defeituosos);
- atendendo à sua realização artesanal, os filmes intermédios apresentaram uma homogeneidade bastante boa, e um nível de defeitos relativamente reduzido;
- os filmes intermédios utilizados nesta série de deposições, apresentaram uma óptima adesão ao substrato, não tendo sido registada qualquer delaminação destes filmes conjuntamente com os filmes de diamante;
- a utilização dos filmes de Cu esteve certamente na origem da forte diminuição do nível de tensões instaladas nos filmes de diamante após o processo de arrefecimento;
- o Cu apresentou algumas dificuldades de nucleação, devido ao facto de não formar carbonetos, e de ser algo instável perante as gamas de temperatura utilizadas neste processo de deposição;
- o Cu sofreu uma forte difusão durante a fase inicial do processo, a qual era visível após deposição, pela cor do suporte da amostra e pelas paredes do reactor. A análise da deposição de Cu nestes elementos, permitiu concluir que, cerca de 20% da espessura de Cu utilizada no filme intermédio, se difunde para o plasma nos momentos iniciais do processo, logo que a temperatura o permite, depositando-se posteriormente nas paredes do reactor, e no suporte da amostra. Presume-se que esta difusão vá diminuindo, à medida que as cristalites de diamante se vão formando na superfície da amostra;
- a difusão do Cu, criou algumas barreiras ao incremento da potência de microondas e pressão no reactor utilizadas no processo, impondo um intervalo relativamente estreito de condições adequadas para a nucleação e crescimento do diamante;
- mesmo perante estas dificuldades, foram registadas óptimas densidades de nucleação nos filmes de Cu, quando os parâmetros de deposição se mostraram mais adequados;
- tornou-se bastante difícil promover um desenvolvimento idêntico do diamante sobre os filmes de Cu, e sobre as partículas de diamante inseridas na matriz. Apenas um conjunto de parâmetros se mostrou mais adequado a este intento: o utilizado na síntese do filme correspondente à amostra "Drag 14";
- a rugosidade apresentada pela generalidade das amostras é demasiado elevada para a grande maioria das eventuais aplicações deste tipo de revestimento. No entanto, convém recordar que a granulometria das partículas de diamante inseridas na matriz era a mais baixa disponível de imediato, por parte da empresa produtora, podendo no entanto ser utilizada uma outra granulometria mais baixa, desde que adquirida atempadamente. Neste caso, o uso de granulometria mais baixa, exigia a adaptação do processo de distribuição à nova dimensão das partículas.

A curiosidade de testar as melhores soluções encontradas nesta série de resultados ainda relativamente modestos, conduziu à eleição de algumas destas amostras para a fase final de ensaios tribológicos. Assim, foram seleccionados todos os filmes relativamente homogéneos e coesos, mesmo que possuíssem micro-fissuras ou nucleações secundárias. Foram eliminados os filmes heterogéneos e/ou que possuíssem fissuras graves, delaminações ou fractura dos grãos de diamante inseridos na matriz. Foram ainda excluídas as amostras que revelaram problemas de assentamento no suporte durante o processo de deposição, ou que apresentaram vestígios de zonas fundidas devido a anomalias dos filmes intermédios.

Assim, foram seleccionadas para serem sujeitas a ensaios tribológicos as amostras "Drag 10", "Drag 13", "Drag 15", "Drag 16" e "Drag 19", tendo sido eliminadas todas as outras.

Conforme se encontra expresso nas conclusões atrás retiradas, a utilização do Cu nos filmes intermédios abriu novas expectativas, devido à fraca incidência de delaminações nos filmes de diamante sintetizados, e ao nível relativamente reduzido de tensões internas presentes nos filmes, conforme foi comprovado através de análises Raman

Conjugando alguns resultados promissores obtidos com os filmes de Ti realizados por PVD no CATIM na segunda série de deposições, e os benefícios apresentados pela utilização do Cu nesta série, e atendendo a que o Ti se revelou mais benéfico à nucleação do diamante e o Cu se mostrou o mais indicado para absorver as diferenças de coeficientes de expansão térmica, foi delineada uma nova série de deposições.

## 3.11 Tentativa de síntese do diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio multicamada Ni/Cu/Ti – Quarta série de deposições CVD

Visto as soluções atrás referidas não terem apresentado resultados significativos, e na ausência de referências que pudessem contribuir para uma orientação segura do trabalho, foram estabelecidas novas linhas de progressão. A experiência anteriormente adquirida, permitia partir para uma solução inteiramente nova, que evitasse os problemas anteriormente sentidos, e congregasse o que de melhor se tinha observado.

Assim, foram estabelecidas novas condições de projecto para os filmes intermédios, que se traduziam no seguinte:

- o filme intermédio a utilizar teria que passar obrigatoriamente por uma estrutura multi-camada, já que se torna difícil conjugar as propriedades de deformação plástica (filme espesso) com as propriedades de boa nucleação de diamante;
- o primeiro filme a ser depositado, deveria possuir uma boa adesão ao substrato e uma capacidade de deformação plástica suficientemente grande para absorver a diferença de coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme de diamante. Para que este efeito seja uma realidade, é necessário que este filme possua uma espessura suficiente para fluir no aquecimento e arrefecimento, sem pôr em causa a integridade do filme adjacente, a sua própria integridade e a adesão que o liga ao substrato e ao filme adjacente. Este filme não precisa de ter características adequadas à nucleação e crescimento de diamante, já que não ficará em contacto directo com o plasma;

- devido à especificidade deste filme (boa adesão e espessura considerável), o método ideal para a sua realização seria a electrodeposição. O material mais indicado, em função das experiências anteriormente realizadas, seria o Cu, o qual necessita de uma camada prévia de Ni relativamente fina para que a adesão ao aço seja a melhor;
- sobre este filme seria colocado um outro, com propriedades adequadas a uma boa nucleação de diamante. Face às experiências anteriormente realizadas, a primeira escolha recai sobre o Ti. A espessura deste filme pode e deve ser diminuta, com vista a melhorar a sua adesão ao filme anterior. O processo mais indicado para a realização de filmes finos de Ti é o PVD.

Nesta fase, o trabalho afastou-se de tudo aquilo que se encontrava relatado nas publicações consultadas. Apesar de já terem sido testadas por vários autores, diversas soluções que passavam por estruturas multi-camada, nenhuma tinha apostado em soluções que passassem pelo Cu, como charneira entre o substrato e o filme de diamante. Além disso, os filmes utilizados por esses autores eram normalmente muito finos, contrariamente ao que se afigurava como ideal neste trabalho.

Para a realização dos filmes intermédios, foram contactadas as firmas que tinham produzido as melhores soluções testadas em cada campo: a firma "Dragão – Abrasivos, Lda." para a realização das electrodeposições de Ni/Cu, e a firma CATIM (Lisboa) para a realização dos filmes de Ti por PVD.

Para a elaboração desses filmes, foram transmitidas aos fabricantes as seguintes instruções:

- electrodeposição de Ni/Cu:
  - ► a espessura da película de Ni deveria ser restringida ao mínimo necessário para garantir o efeito de adesão pretendido;
  - ► a película de Cu deveria ser espessa (35μm ± 15μm);
  - ► os banhos utilizados deveriam estar isentos de impurezas provenientes da electrodeposição de outras peças;
  - ► deveriam ser evitadas correntes excessivas no processo de electrodeposição, de forma a não deteriorar o filme de Cu;
  - ► deveria ser efectuada uma secagem e armazenamento adequado das amostras, após a electrodeposição do Cu, de forma a evitar possíveis oxidações da superfície;

- deposição de Ti por PVD:
  - ► o filme deveria ser depositado sem N;
  - ► a espessura do filme deveria estar contida entre 1 e 4μm;
  - ► deveriam ser adoptados parâmetros de deposição que permitissem uma elevada velocidade de projecção das partículas de Ti a partir do alvo, por forma a melhorar a adesão.

Os intervalos atrás referidos para a espessura dos diversos filmes, foi propositadamente alargado, visto terem sido detectadas algumas dificuldades por parte dos fabricantes em cumprir instruções mais apertadas, conforme foi já referido em secções anteriores.

Após a realização dos filmes, procedeu-se à sua caracterização.

### 3.11.1 Caracterização dos filmes intermédios multi-camada de Ni/Cu/Ti

#### 3.11.1.1 Análise por SEM da morfologia e espessura da estrutura multi-camada

Com vista à análise da morfologia e espessura dos filmes intermédios utilizados nesta fase, foi retirada uma amostra, a qual foi sujeita a um corte efectuado por uma serra na parte posterior, deixando as duas partes da amostra presas apenas pelo filme e alguns décimos de milímetro do substrato. Seguidamente, a amostra foi mergulhada em N líquido, e quebrada por deformação plástica. Seguidamente, foi observada por SEM, mas, apesar dos cuidados aplicados no seu corte, a superfície de fractura mostrou-se demasiado deformada para poder ser observada com algum rigor. A fraca espessura do filme de Ti, comparativamente à forte espessura do filme de Cu, e a deformação plástica que mesmo assim ocorreu na superfície de fractura, impedia a medição adequada da espessura das diversas camadas.

Assim, recorreu-se à preparação metalográfica clássica, impregnando a amostra numa resina apropriada, e procedendo ao seu polimento com todo o cuidado necessário, tendo em atenção a diferença de dureza existente entre as diversas camadas, e a possível deformação plástica da película de Cu sobre os filmes adjacentes.

Finda esta preparação, a amostra foi sujeita à observação por microscopia electrónica de varrimento, a qual permitiu recolher as imagens da figura 3.90.

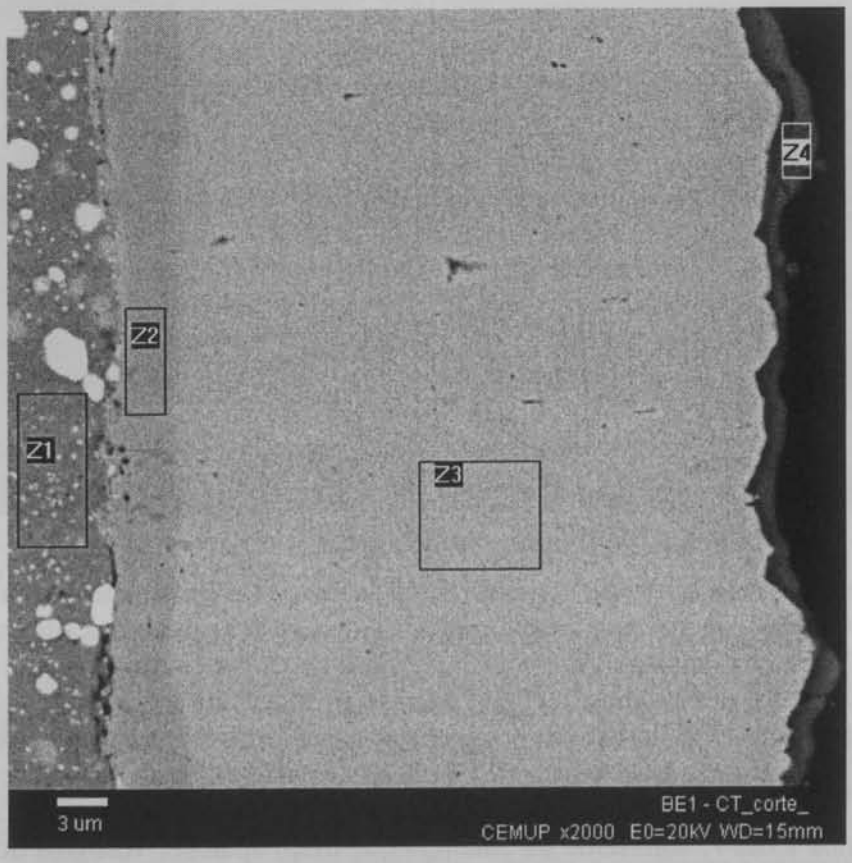



Figura 3.90 Imagem da vista em corte da estrutura multi-camada Ni/Cu/Ti, utilizada nesta série de deposições (electrões rectrodifundidos) (x2000)

Conforme poderá ser observado na imagem da figura 3.90, foram identificadas quatro zonas distintas, identificadas como Z1, Z2, Z3 e Z4, sobre as quais se efectuaram microanálises de raios-X, de forma a verificar a sua constituição. Os espectros resultantes dessas microanálises poderão ser observados na figura 3.91.

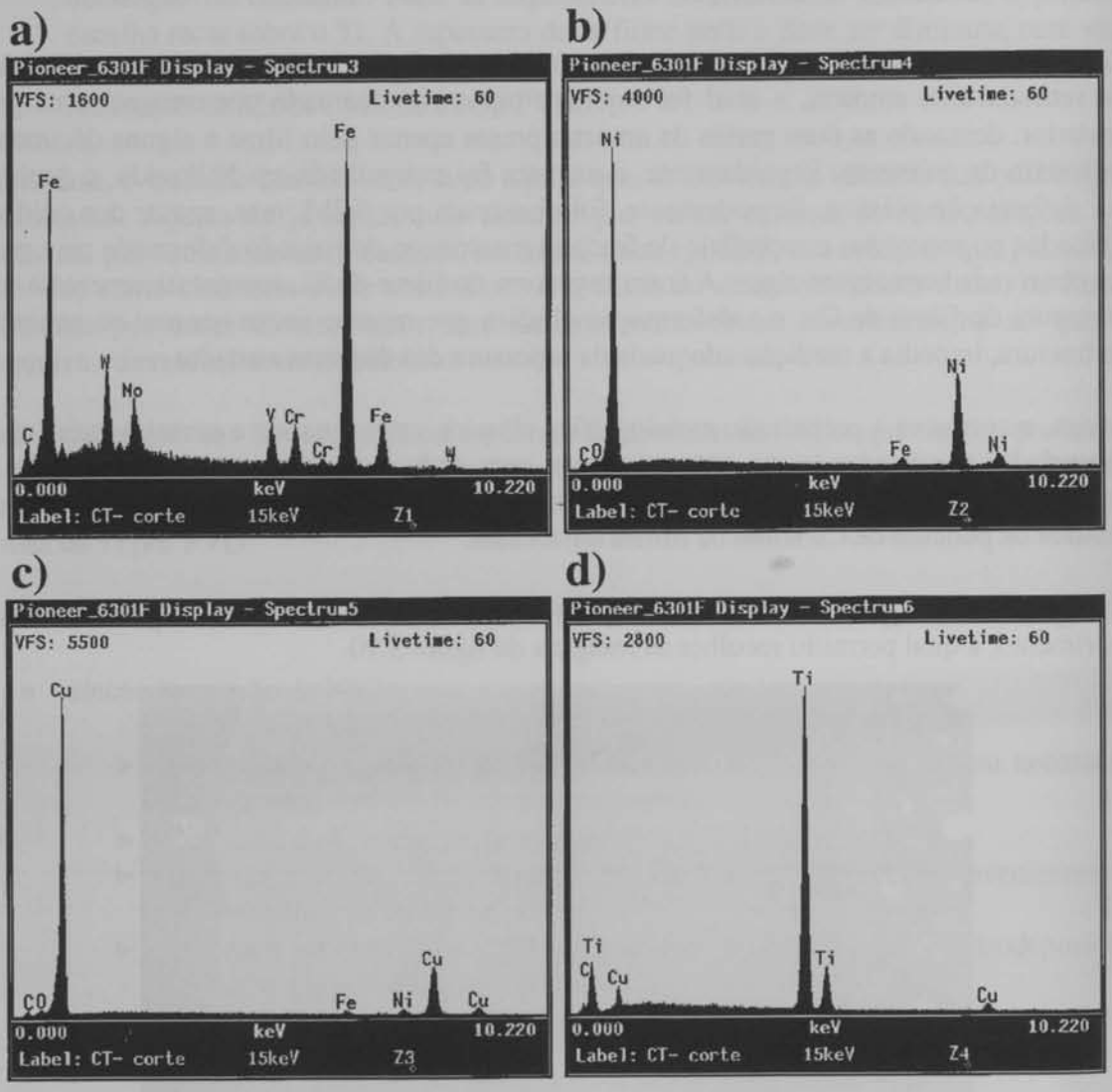



Figura 3.91 Espectros resultantes das microanálises realizadas sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da imagem da figura 3.90

Conforme se poderá constatar pela análise do espectro a) da figura anterior, a zona Z1 diz respeito ao substrato, enquanto o espectro b), c) e d) dizem respeito aos filmes intermédios de Ni, Cu e Ti, respectivamente. Poderá ainda observar-se que os espectros correspondentes às diversas películas intermédias, ainda revelam a presença do constituinte referente a um dos filmes adjacentes. Tal facto fica a dever-se à interacção do feixe de análise com as zonas adjacentes. Para diminuir essa interacção, poderia ter sido reduzido o potencial do feixe, situação que iria produzir uma degradação dos resultados da microanálise, motivo pelo qual foi mantido nos 15KeV, admitindo de antemão que iriam aparecer vestígios do constituinte referente a uma das áreas adjacentes.

Analisando ainda a imagem da figura 3.90, poderá constatar-se que a espessura das diversas películas intermédias se situa dentro dos seguintes valores:

Tabela 3.21 Espessura dos filmes constituintes da estrutura multi-camada da figura 3.90

| Filme | Espessura (μm) |
|---|---|
| Ni | 3 - 4 |
| Cu | 32 - 38 |
| Ti | 0.5 – 2.5 |

Conforme se poderá constatar, as espessuras registadas estiveram contidas dentro dos intervalos especificados, com excepção para determinadas zonas dos filmes de Ti, em que a espessura pecou por defeito.

A morfologia foi também analisada por microscopia electrónica de varrimento, verificando-se que o filme de Ti realizado por CVD, devido à sua diminuta espessura, acompanha e amplifica a rugosidade própria do filme de Cu electrodepositado. A imagem da figura 3.92 ilustra a morfologia destes filmes multi-camada. Nessa imagem pode ainda observar-se que o aspecto irregular do Ti sobre o Cu, indicando que o processo de deposição PVD promoveu o arrancamento de partículas de maiores dimensões a partir do alvo, projectando-as a elevada velocidade sobre o filme de Cu, incrementando assim a adesão.

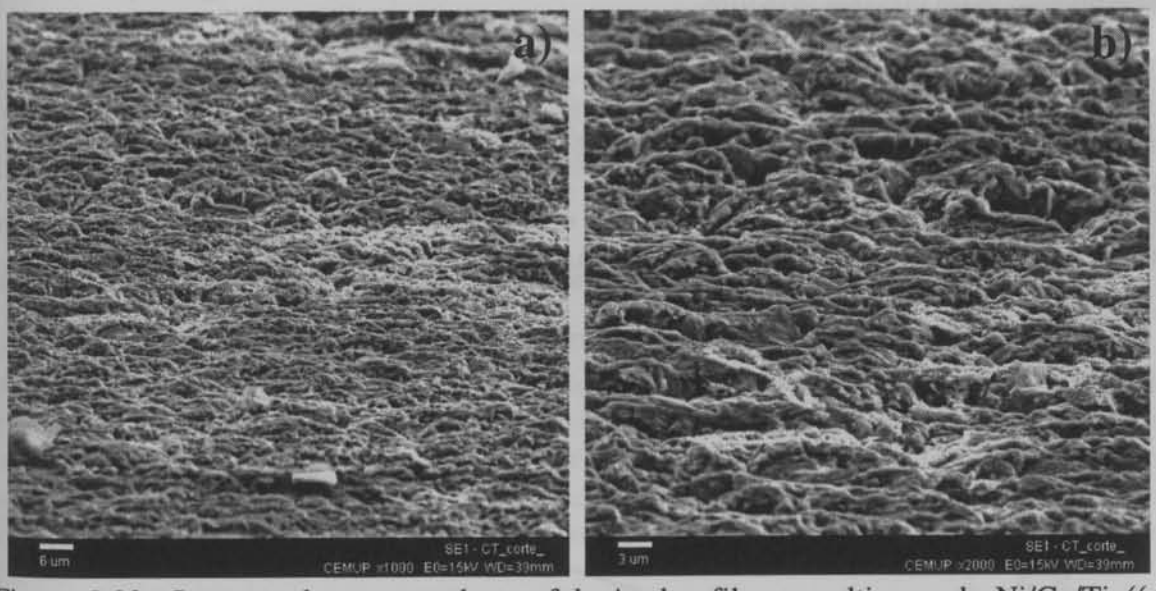



Figura 3.92 Imagens do aspecto da morfologia dos filmes multi-camada Ni/Cu/Ti ((a) (x1000) e (b) (x2000))

Pela análise das figuras 3.90, 3.91 e 3.92, e tabela 3.21, poderemos referir de uma forma sucinta o seguinte:

- as espessuras medidas nos diversos filmes intermédios situavam-se dentro dos valores especificados no projecto;
- a espessura relativamente elevada do filme de Cu, transforma a rugosidade orientada segundo sulcos paralelos do substrato, numa rugosidade mais uniforme segundo o plano XY (plano de trabalho);

- devido ao processo e tempo de deposição do filme de Ti, verificaram-se algumas irregularidades na sua espessura, ao longo da superfície resultante do corte transversal. Este facto levantou algumas dúvidas quanto à eficácia do trabalho que este filme iria desempenhar.

Finda a análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento, os filmes multi-camada foram sujeitos a testes de adesão.

### 3.11.1.2 Análise da adesão dos filmes multi-camada Ni/Cu/Ti

Atendendo à estrutura multi-camada do filme intermédio, e à forte heterogeneidade existente nas características das diversas películas que o compõem, não se afigurava como viável a quantificação da força de adesão do conjunto ao substrato. Existia a hipótese de realização de "pull-off tests" sobre as amostras, mas as forças de adesão máximas permitidas por esta técnica, são demasiado baixas para poderem ser utilizadas neste caso. Além disso, esse teste apenas iria conduzir à ruptura pela interface com ligação mais frágil, podendo não fornecer qualquer informação conclusiva acerca do conjunto.

Através de "scratch-tests", a análise afigurava-se também complicada, atendendo à rugosidade da superfície, e às características de baixa dureza e elevada deformabilidade patenteadas pelas diversas películas.

Face a estes condicionalismos, e com a certeza de que era inviável quantificar a força de adesão da estrutura multi-camada ao substrato, foram efectuadas duas fases de "scratch-tests": uma apenas sobre o conjunto Ni/Cu electrodepositado, e outra sobre o conjunto total.

Conforme era previsível, a primeira fase conduziu à obtenção de um gráfico linear, característico do comportamento dúctil do Cu, o qual pode ser observado na figura 3.93.

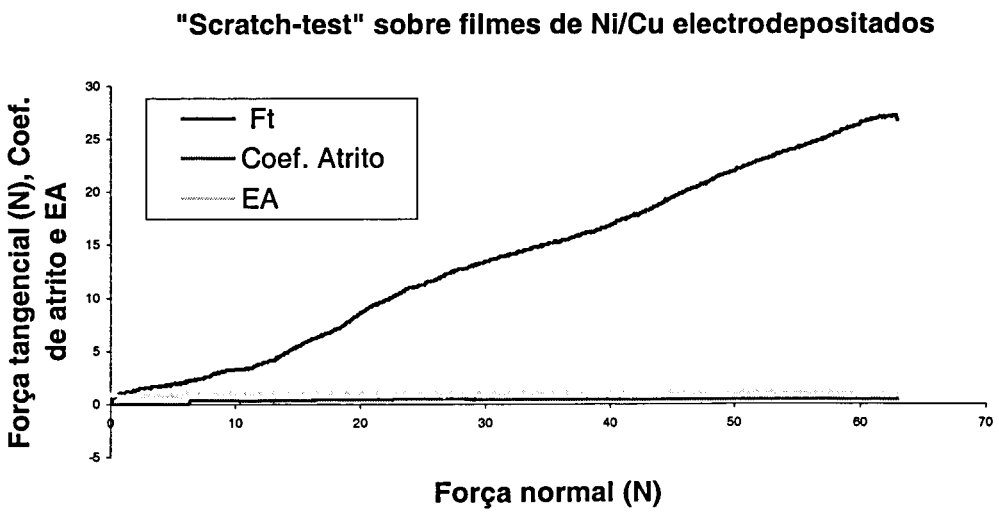



Figura 3.93 Imagem do gráfico relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra revestida com Ni/Cu electrodepositado, com carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica

Numa segunda fase, foram efectuadas duas experiências semelhantes sobre o conjunto total (Ni/Cu/Ti). Os resultados, como era esperado, mostraram-se inconclusivos, conforme pode ser observado na figura 3.94.

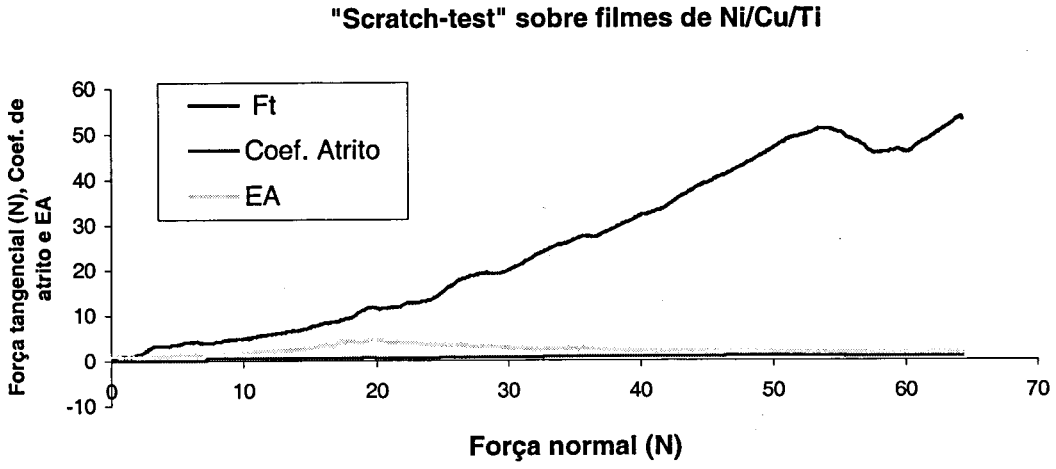



Figura 3.94 Imagem do gráfico relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra revestida com Ni/Cu/Ti com uma carga normal máxima de 60N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica

A informação contida no gráfico da figura 3.94, não permite identificar sinais de emissão acústica relevantes, verificando-se apenas uma ligeira perturbação na força tangencial entre os 55 e 60N, a qual se pode ficar a dever a heterogeneidades existentes na superfície.

### 3.11.1.3 Análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos

A análise da rugosidade dos filmes intermédios compósitos, foi efectuada com o auxílio do rugosímetro HOMMEL TESTER T 500. Sobre as superfícies, e seguindo a metodologia anteriormente referida, foram efectuadas três apalpações em zonas distintas da mesma amostra. O valor médio das medições efectuadas, pode ser consultado na tabela 3.22. Dados complementares sobre essas medições podem ser consultados no anexo destinado a esse efeito.

Tabela 3.22 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios multi-camada utilizados na terceira fase dos trabalhos experimentais

| Filme intermédio multi-camada | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|
| Ni + Cu | 0.54 | 4.27 | 6.61 |
| Ni + Cu + Ti | 1.27 | 10.69 | 14.48 |

Conforme se poderá observar no quadro anterior, a rugosidade própria do filme de Cu electrodepositado é amplificada pela realização do revestimento de Ti por PVD, devido ao facto de se verificar uma acumulação preferencial de partículas de Ti nos picos mais moderados, resultantes da electrodeposição do Cu. Este mesmo fenómeno pode ser observado na figura 3.90, anteriormente apresentada.

Nesta série de deposições, foram utilizados apenas substratos de aço Ark J 31, os quais possuíam sulcos perfeitamente orientados, resultantes da rectificação. Tendo em atenção esse factor, as apalpações efectuadas foram realizadas em diferentes direcções, no sentido de verificar se a deposição dos filmes de Ni e Cu tinha eliminado essa orientação preferencial dos sulcos, tornando mais uniforme a superfície, em termos de morfologia, facto que se veio a confirmar. O valor da rugosidade $R_a$ apresentada no final da electrodeposição do Ni/Cu, está compreendido entre a rugosidade longitudinal e transversal, registadas pelos substratos (ver tabela 3.7).

### 3.11.2 Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios multi-camada, para a síntese de diamante por CVD

Para a preparação das amostras com vista à melhoria da densidade de nucleação no processo CVD, foi escolhida a metodologia designada por C, na tabela 3.8. Na origem da adopção desta metodologia, estiveram os seguintes factores:

- rugosidade apresentada pelas amostras;
- película irregular e muito fina do Ti na última camada;
- bons resultados obtidos com a mesma metodologia de preparação na série anterior.

Assim, as amostras realizadas nesta série, foram sujeitas apenas a "scratch" em banho agitado por ultra-sons, e não a "scratch" manual convencional.

### 3.11.3 Parâmetros utilizados na quarta série de deposições CVD

Atendendo ao percurso anteriormente realizado, e mantendo a coerência de raciocínio, foram adoptados para a primeira deposição desta série os parâmetros que mais garantias de sucesso ofereciam.

Nesta série, a primeira deposição permitiu a obtenção de resultados que pareciam estar muito próximos do pretendido. Assim, o processo de correcção das condições de deposição ao longo da série, tornou-se bastante mais simples. Nesta fase, passou também a ser incorporada na mistura gasosa de alimentação o $O_2$. A instalação desta linha, coincidiu com o interregno verificado nos trabalhos, entre a série de deposições anterior e a presente.

Com base nas observações efectuadas no microscópio óptico no final de cada deposição, foram estabelecidos novos parâmetros para a deposição seguinte, tendo em atenção os seguintes factores:

- a observação de uma superfície bastante brilhante durante o processo de deposição, indiciava a utilização de uma temperatura demasiado elevada, facto que indicava a necessidade de redução da potência de microondas ou pressão no interior do reactor;
- a observação de fissuras na superfície do filme de diamante sintetizado, indicava a presença de tensões demasiado elevadas no filme, as quais provavelmente se instalavam durante o processo de arrefecimento. Este factor, conjugado com a observação de uma boa nucleação e crescimento de diamante, conduzia à necessidade de uma ligeira redução da potência de microondas ou pressão no interior do reactor;
- o fluxo de $O_2$ foi mantido constante ao logo de toda esta série de deposições, visto tratar-se de uma nova variável no processo.

As diversas tentativas de deposição efectuadas, e os respectivos conjuntos de parâmetros, podem ser observados na tabela seguinte:

Tabela 3.23 Parâmetros de deposição utilizados nas deposições sobre filmes intermédios multi-camada de Ni/Cu/Ti

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Fluxo de $O_2$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | sccm | | °C | h | h |
| 79 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT1 | 1300 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 132 | 5 | 1 |
| 80 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT2 | 1250 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 129 | 5 | 1 |
| 81 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT3 | 1200 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 125 | 5 | 1 |
| 82 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT4 | 1150 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 122 | 5 | 1 |
| 83 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT5 | 1100 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 118 | 5 | 1 |
| 84 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT6 | 1100 | 60 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 117 | 5 | 1 |
| 85 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT7 | 1050 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 113 | 24 | 1 |
| 86 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT8 | 1000 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 108 | 5 | 1 |
| 87 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT9 | 1000 | 70 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 110 | 5 | 1 |
| 88 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT10 | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 121 | 30 | 1 |
| 89 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT11 | 1000 | 70 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 125 | 54 | 1 |
| 90 | Ark J 31 | Ni/Cu/Ti | CT12 | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 122 | 19 | 1 |

Em relação à tabela anterior, devem ser ainda tecidas as seguintes considerações:

- o tempo de arrefecimento estabelecido como padrão para esta série, passou a ser de 1 hora, logo a partir da primeira deposição, com vista a diminuir a probabilidade de abertura de fissuras durante o processo de descida da temperatura;
- no seguimento dos resultados animadores da série anterior, foi sempre usado o suporte 'quente';

- foi aplicada em todas as deposições desta série, a técnica utilizada com sucesso em séries anteriores, de injectar na mistura de alimentação uma concentração mais elevada de metano durante os 10 minutos iniciais, procedendo posteriormente à redução dessa mesma concentração para o valor estipulado, e indicado na tabela. Os 10 minutos atrás referidos, encontram-se incorporados no tempo de deposição, indicado na tabela 3.23;
- nesta série, só foram utilizadas amostras com o substrato em aço Ark J 31, e formato cilíndrico;
- as deposições efectuadas nesta série, foram as primeiras a dispor da linha de $O_2$, factor que permitiu a redução da temperatura de deposição, sem prejuízo da densidade de nucleação e taxa de crescimento;
- os parâmetros utilizados na primeira deposição, permitiram desde logo obter resultados bastante animadores, pelo que nas deposições seguintes foram utilizados parâmetros relativamente próximos dos iniciais;

Realizadas estas considerações sobre as dificuldades operacionais sentidas durante esta série de deposições, é chegado o momento de passar em revista os resultados obtidos.

### 3.11.4 Análise dos resultados obtidos

#### 3.11.4.1 Análise por SEM das deposições efectuadas

A análise SEM efectuada a esta série de amostras, permitiu observar o seguinte:

- as amostras apresentaram, na sua maioria, uma morfologia constituída predominantemente por cristalites de faces quadrangulares (100), embora algumas amostras apresentassem também cristalites de faces triangulares (111);
- a generalidade das amostras, mesmo as que foram sujeitas a tempos de deposição mais prolongados, apresentavam uma morfologia bastante homogénea, e isenta de fissuras;
- as amostras CT1, CT2, CT3 e CT5, apresentaram um padrão de fissuras bastante homogéneo, verificando-se, no entanto, que os filmes de diamante se mantinham perfeitamente aderentes aos filmes intermédios multi-camada;
- essas fissuras, tais como as apresentadas noutros filmes realizados em séries de deposições anteriores, atravessavam indistintamente fronteiras de grão e aglomerados de cristalites ou cristalites isoladas;
- foi verificada a formação de nucleações secundárias em grande parte dos filmes realizados nesta série de deposições. No entanto, os aglomerados resultantes possuíam dimensões relativamente pequenas, e apresentavam-se uniformemente distribuídos ao longo de toda a superfície das amostras;
- a uniformidade e ausência de fissuras observada na amostra CT6, permitiu estabelecer novos objectivos quanto ao tempo de deposição utilizado. Assim, foram testados períodos de deposição superiores, os quais permitiram a obtenção de filmes mais espessos, sem que esse facto acarretasse problemas para os filmes, ao nível de aglomerados exagerados resultantes de nucleações secundárias, adesão e criação de fissuras;

- tal como nas séries de deposições anteriores, foi verificado um desenvolvimento maior nas cristalites situadas junto aos bordos, relativamente às desenvolvidas nos bordos.

As amostras apresentavam, em geral, uma morfologia bastante uniforme, tendo como característica comum a presença de pequenos aglomerados, resultantes de nucleações secundárias, conforme pode ser observado nas imagens de pequena ampliação inseridas na figura 3.95.

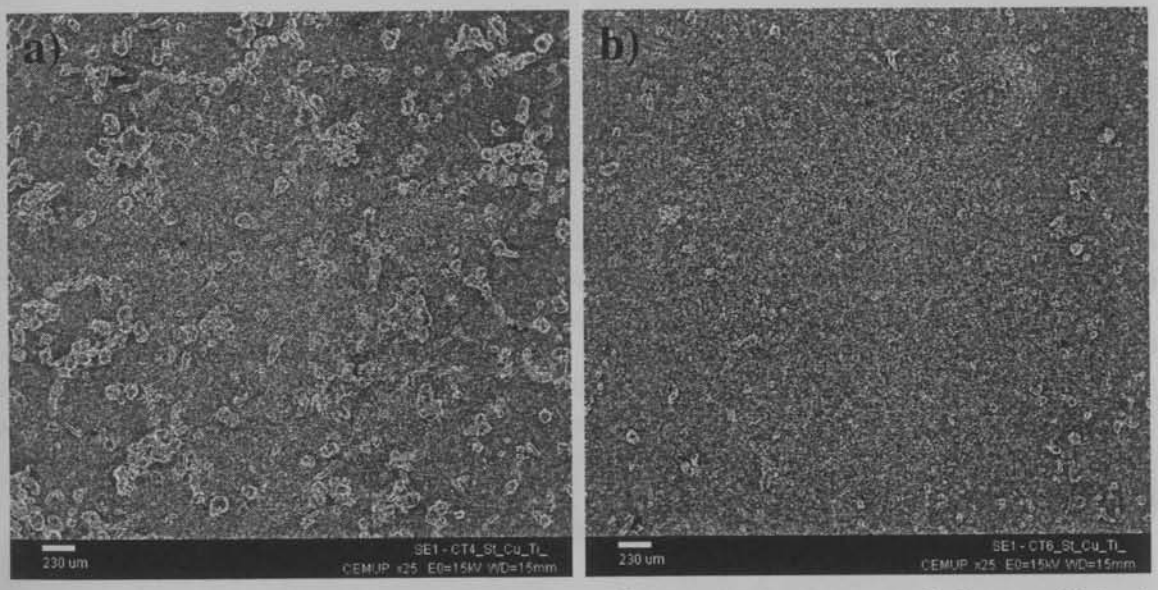



Figura 3.95 Imagens de baixa ampliação, que ilustram o aspecto geral da superfície das amostras (a) CT4 e (b) CT6 (x25)

Foi observado que se verificou uma certa tendência para o crescimento desses aglomerados com o tempo de deposição, conforme pode ser observado nas imagens da figura 3.96.

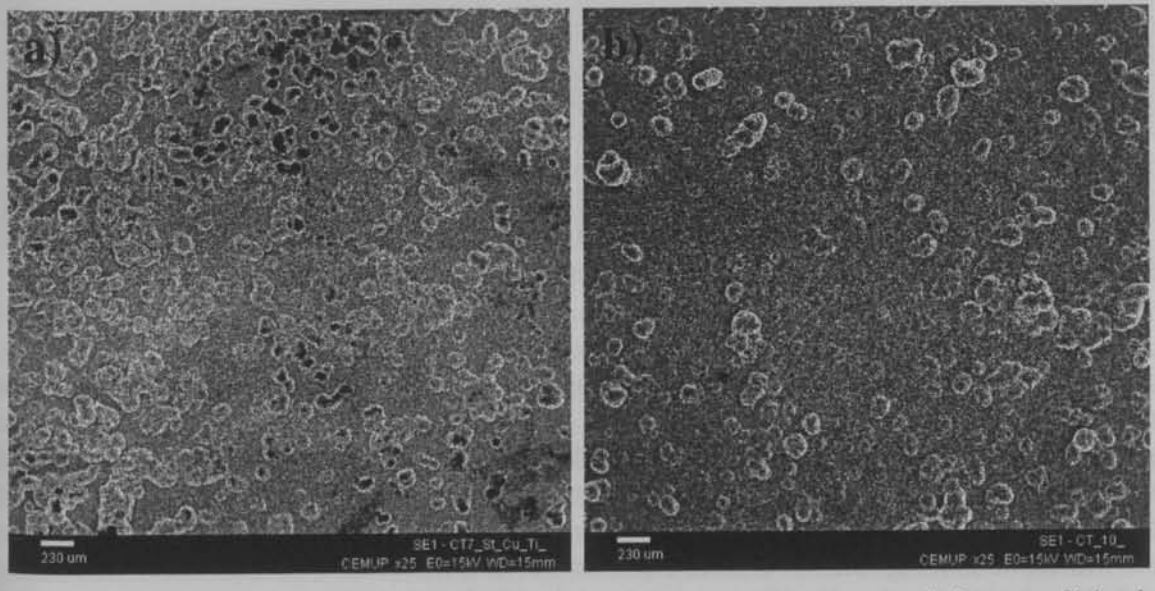



Figura 3.96 Imagens de baixa ampliação, que ilustram o aspecto geral da superfície das amostras (a) CT7 e (b) CT10 (x25)

Conforme podemos observar nas imagens contidas nas duas figuras anteriores, a amostra CT6 possui uma uniformidade superior às restantes, tendo sido a amostra que apresentou a morfologia mais regular e mais isenta de aglomerados de cristalites, nesta série de deposições. As restantes amostras que foram sujeitas igualmente a períodos de deposição de 5 horas, apresentavam um maior número de aglomerados de cristalites. Nas amostras CT7 e CT10, com tempos de deposição de 24 e 30 horas, respectivamente, é perfeitamente visível um maior desenvolvimento desses aglomerados de cristalites, contribuindo assim para uma maior rugosidade superficial, factor que, como é sabido, é nefasto à maioria das aplicações mecânicas.

Conforme pode ainda ser observado na figura 3.96 (a), a superfície da amostra CT7 apresentava manchas escuras no topo dos aglomerados de cristalites, em algumas zonas do filme de diamante, situação que não aconteceu em qualquer das outras amostras realizadas nesta série. Uma análise por espectroscopia Raman posteriormente efectuada, não revelou qualquer anomalia em relação às restantes (eventual presença de fases de C não-diamante), pelo que não foi encontrada qualquer causa nem explicação para o fenómeno.

Conforme o referido anteriormente, algumas amostras apresentavam um padrão de fissuras, perfeitamente visível a olho nu, que deixavam de ser perceptíveis quando observadas por microscopia electrónica de varrimento com ampliações relativamente reduzidas (baixo contraste), conforme pode ser observado nas imagens da figura 3.97.

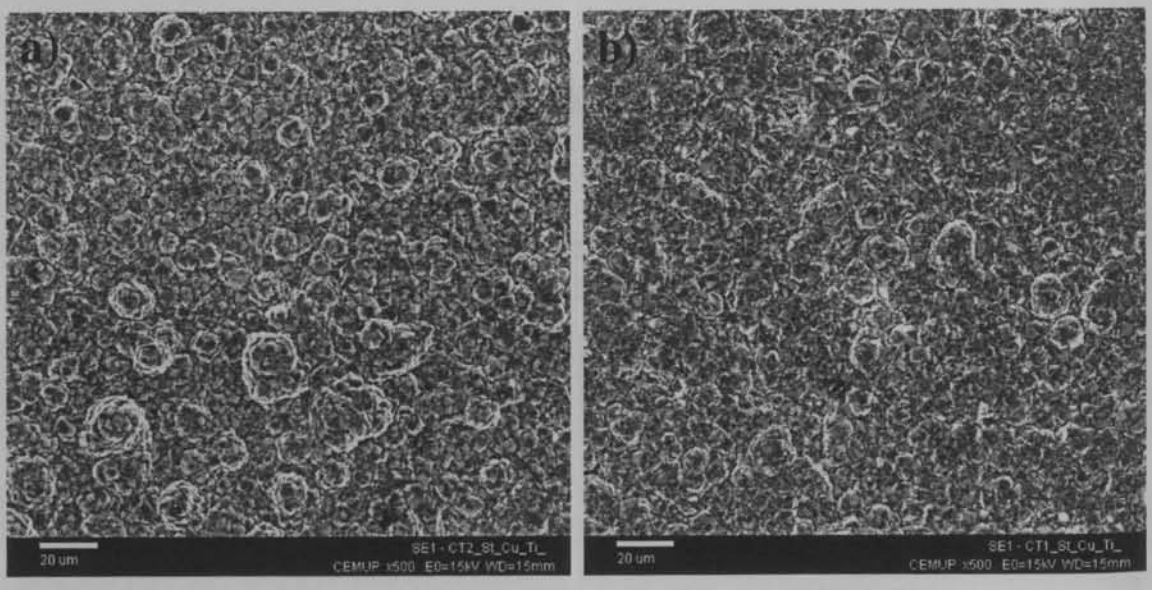



Figura 3.97 Imagens da morfologia das amostras (a) CT2 e (b) CT1 (x500)

A observação mais pormenorizada das fissuras existentes em algumas amostras, permitiu concluir que as mesmas não têm a tendência de progredirem segundo as fronteiras de grão, atravessando indiscriminadamente aglomerados de cristalites ou cristalites isoladas, através dos planos de mais fácil clivagem, conforme pode ser observado na figura 3.98. Com ampliações maiores, foi ainda possível observar que as fissuras progrediam livremente sobre os filmes, tendo alguma tendência em começar ou terminar o seu percurso em micro-defeitos de nucleação. Verificaram-se também derivações dessas mesmas fendas. Este fenómenos podem ser observados nas imagens da figura 3.99.

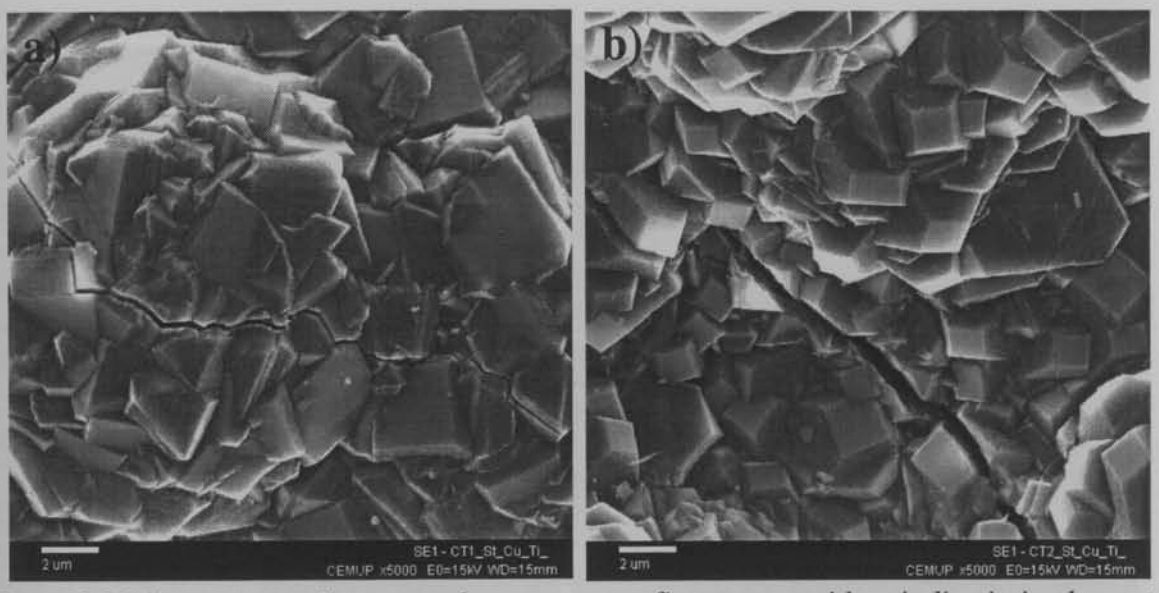



Figura 3.98 Imagens que ilustram a forma como as fissuras progridem indiscriminadamente através dos aglomerados de cristalites, nas amostras (a) CT1 e (b) CT2 (x5000)

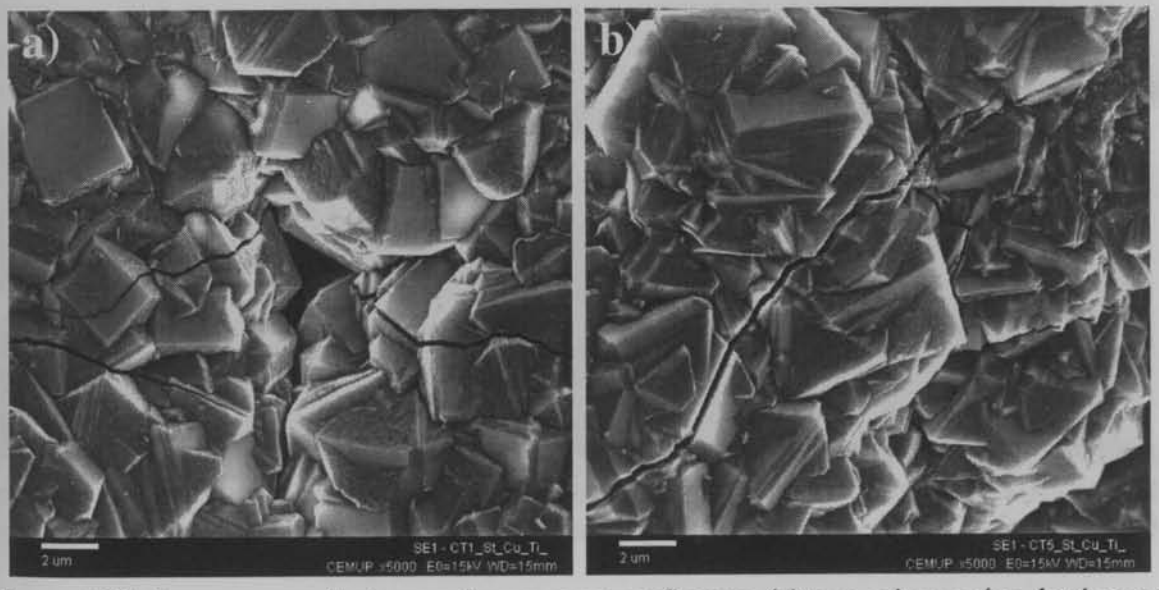



Figura 3.99 Imagens que ilustram a forma como as fissuras (a) tem origem e/ou destino em micro-defeitos de nucleação (CT1 (x5000)), e (b) como se ramificam (CT5 (x5000))

Foi também observado que pequenas correcções dos parâmetros de deposição, poderiam originar mudanças substanciais no hábito de crescimento das cristalites. Este facto foi constatado de forma particular entre as amostras CT1 e CT2. Estas amostras, realizadas com o mesmo suporte ('quente'), pressão, mistura gasosa de alimentação e tempo de deposição, registaram diferenças significativas na sua morfologia, devido à redução de 1300W (amostra CT1) para 1250W (amostra CT2) na potência de microondas utilizada. Na figura 3.100 pode ser observada a predominância de faces quadrangulares do tipo (100) da amostra CT2, enquanto na amostra CT1 se verifica um equilíbrio bastante mais acentuado entre as faces quadrangulares (100) e as triangulares (111), com alguma vantagem para as últimas. Quanto maior a ampliação utilizada, mais evidente se tornou este efeito.

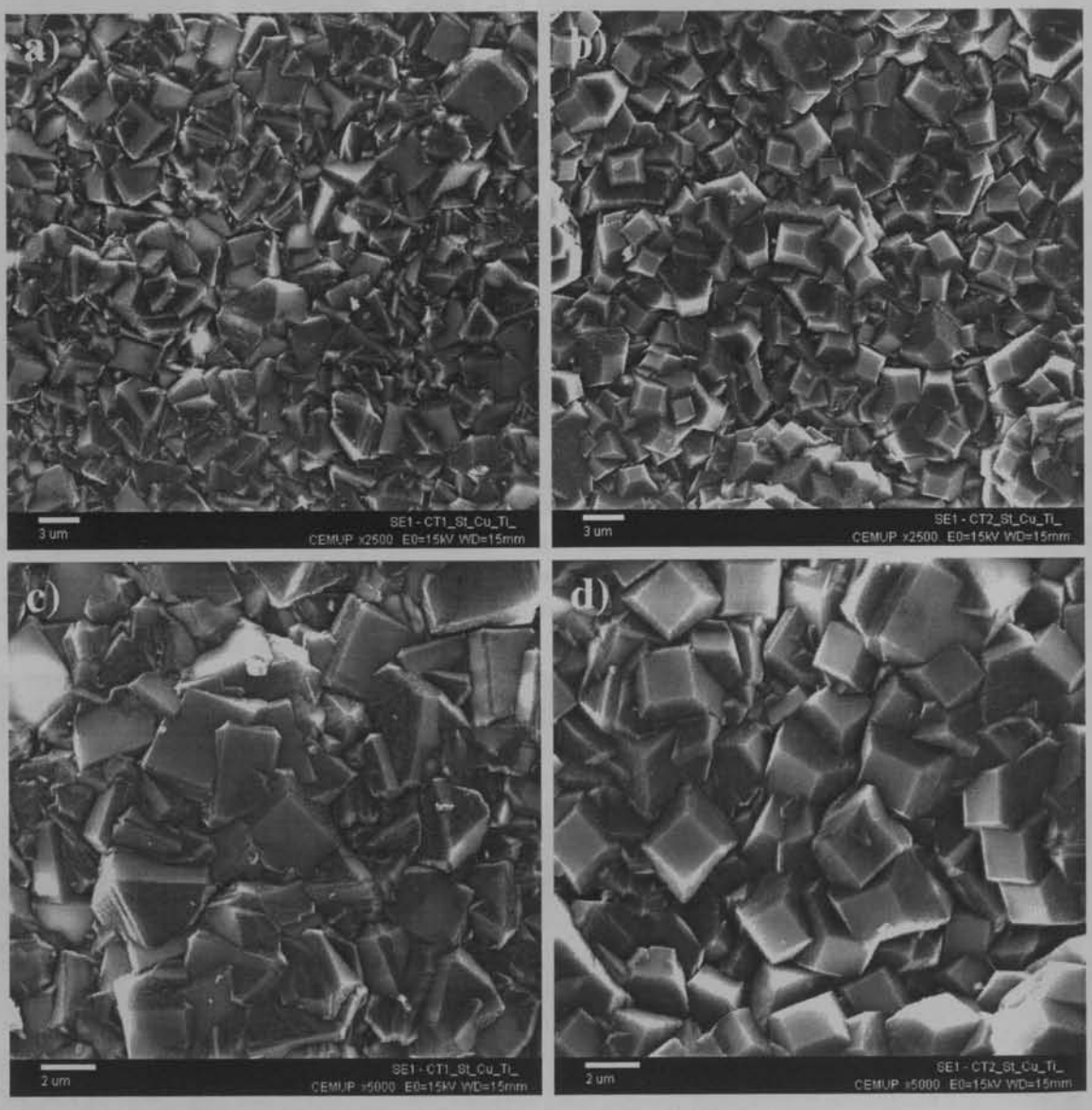



Figura 3.100 Imagens que ilustram a diferença de morfologia dominante entre as amostras CT1 ((a) (x2500) e (c) (x5000)) e CT2 ((b) (x2500) e (d) (x5000))

A contínua redução da potência de microondas em deposições posteriores, manteve a tendência para a presença predominante na superfície de faces quadrangulares (100) em detrimento das faces triangulares do tipo (111). Deve no entanto ser referido que a diminuição da concentração de metano efectuada a partir da amostra CT3, provocou uma alteração da morfologia nas amostras CT3, CT4 e CT5, para faces predominantemente triangulares, situação que se inverteu novamente a partir da amostra CT6 e CT9 (tempos de deposição de 5 horas), mostrando assim a importância que o ajuste fino de cada parâmetro pode ter na morfologia final da amostra. Esta mudança de morfologia pode ser observada nas imagens da figura 3.101, onde pode ser comparada a morfologia apresentada pelas amostras CT3 e CT5 , relativamente à apresentada pelas amostras CT6 e CT9. Entre a imagem (a) e (b) da mesma figura, pode ser observada a diferença no tamanho dos cristalites, como resultado de uma diferença de 100W na potência de microondas.

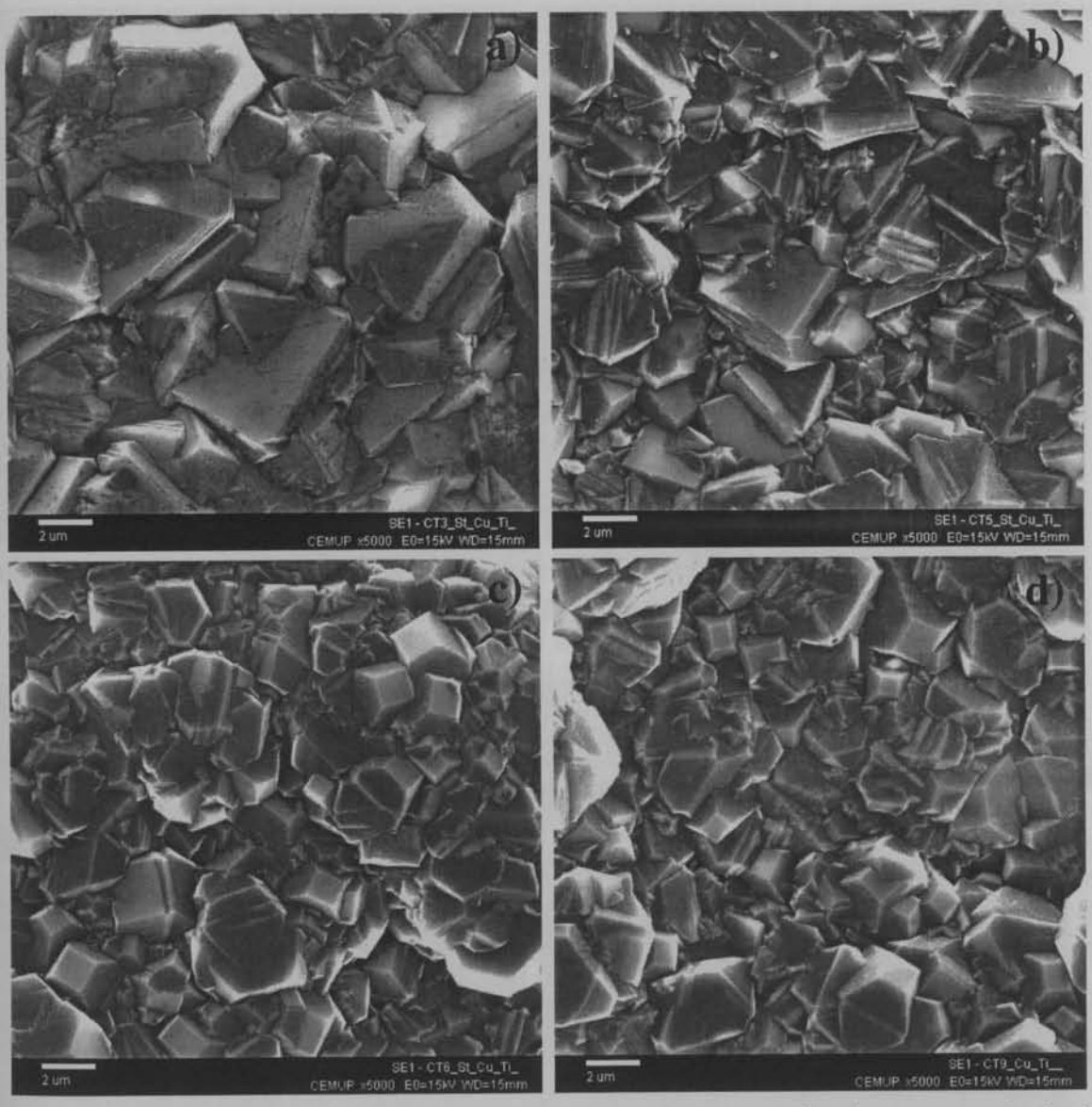



Figura 3.101 Imagens que ilustram a diferença de morfologia verificada como resultado de pequenos ajustes nos parâmetros de deposição, efectuados nas amostras (a) CT3, (b) CT5, (c) CT6 e (d) CT9 (x5000), todas sujeitas ao mesmo tempo de deposição

Foi também observado que, à medida que o tempo de deposição era incrementado, os cristalites apresentavam maiores dimensões, com formas menos esclarecidas, embora homogéneas. Nestas amostras, deixou de ser possível observar faces quadrangulares ou triangulares perfeitamente definidas, características das amostras com apenas 5 horas de tempo de deposição, passando a observar-se desenvolvimentos mais intrincados e irregulares, em alguns casos compostos mesmo por inúmeras maclas. A morfologia característica destas amostras obtidas com tempos de deposição mais longos, pode ser observada nas imagens das figuras 3.102 e 3.103, a diferentes ampliações. A utilização de maiores ampliações, permitiu também observar a forma como novos cristalites se desenvolviam sobre as faces dos cristalites de maiores dimensões, conforme pode ser examinado na figura 3.103 (a).

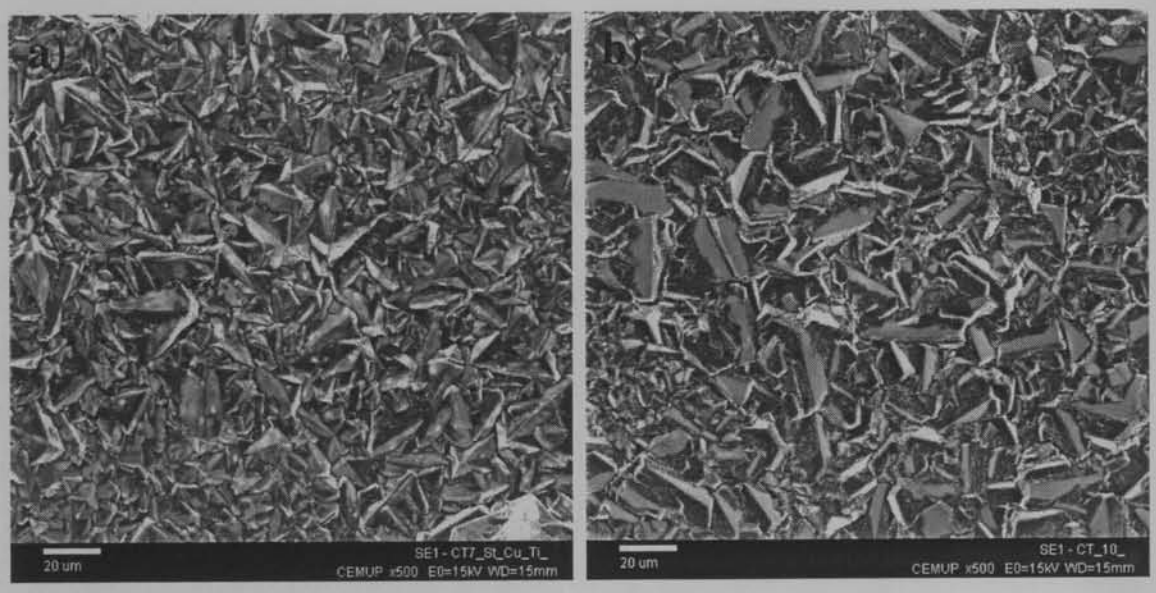



Figura 3.102 Imagens da morfologia das amostras (a) CT7 (x500) e (b) CT10 (x500), realizadas com tempo de deposição mais longo

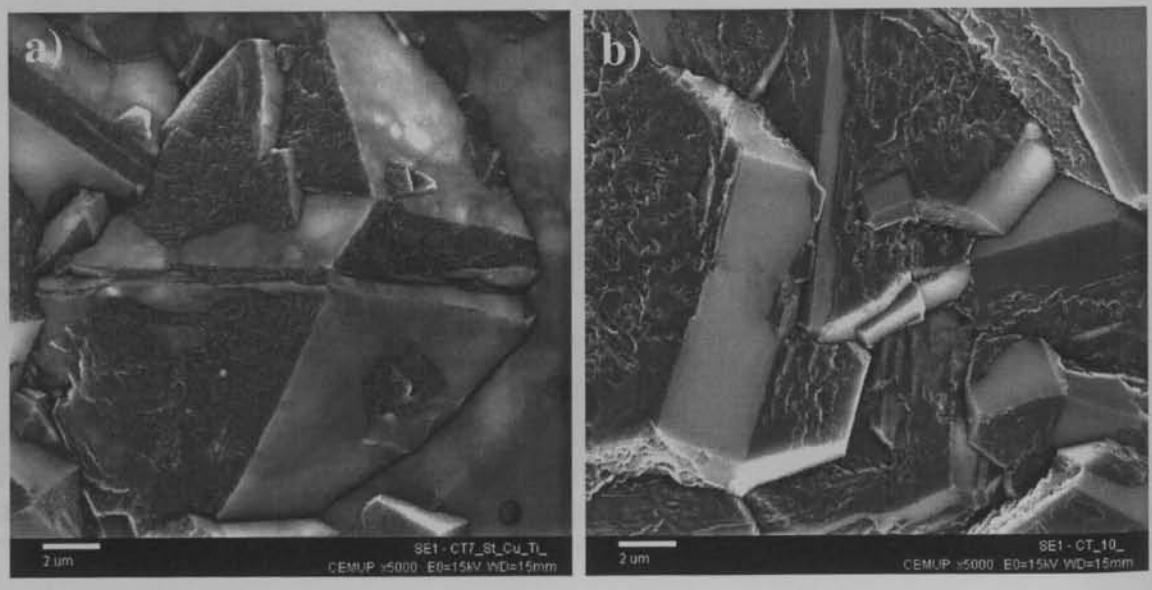



Figura 3.103 Imagens que ilustram a forma como o crescimento se efectua nos cristalites de maiores dimensões, formados nas amostras (a) CT7 (x5000) e (b) CT10 (x5000), em deposições mais longas

Nesta série de deposições, não foi tão perceptível a diferença de tamanho dos cristalites dos bordos em relação ao centro. Esta tendência já se tinha feito sentir nas amostras utilizadas na série anterior. Este fenómeno poderá eventualmente estar relacionado com a maior condutividade térmica apresentada pela película espessa de Cu utilizada nos filmes intermédios das duas séries, a qual promoveria uma melhor distribuição do calor por toda a superfície da amostra, atenuando assim as assimetrias verificadas no desenvolvimento dos cristalites nas duas zonas, verificadas nas primeiras séries de deposição. As imagens da figura 3.104 tentam estabelecer a comparação entre a morfologia do bordo e a do centro da

amostra CT4, não sendo perceptíveis diferenças assinaláveis entre o desenvolvimento verificado nas duas zonas.




Figura 3.104 Imagens que ilustram a morfologia da amostra CT4 (a) no bordo (x5000) e (b) no centro (x5000)

Nas observações minuciosas efectuadas sobre a generalidade das amostras, foram detectadas umas películas escuras sobre o filme realizado na amostra CT8. Algumas dessas películas poderão ser observadas na figura 3.104, sendo perceptível a forma como estas se encontram sobrepostas, e não incorporadas no filme. No sentido de esclarecer a possível causa da formação destas películas, foi efectuada uma microanálise de raios-X. O espectro resultante dessa análise poderá ser observado na figura 3.106.

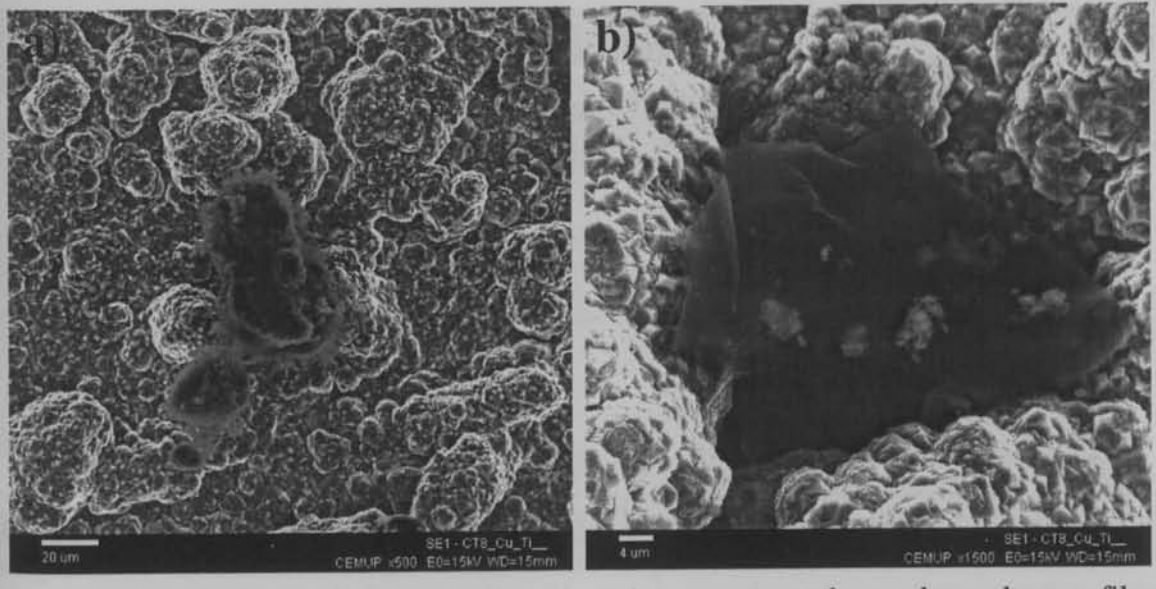



Figura 3.105 Imagens que ilustram as manchas escuras, observadas sobre o filme desenvolvido na amostra CT8 ((a) (x500) e (b) (x5000))

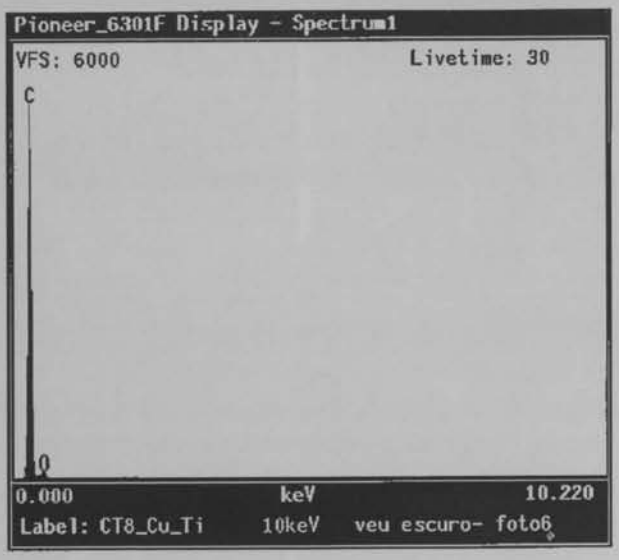



Figura 3.106 Espectro relativo à microanálise por raios-X, efectuada sobre a película escura da imagem (b) da figura 3.105

Conforme pode ser observado no espectro, verifica-se essencialmente a presença de C, acompanhada de vestígios de O, revelando que a película escura será constituída por fases de C não-diamante, a qual se formou na fase final do processo de deposição.

Numa fase posterior, após realizados os ensaios tribológicos, a amostra CT11 foi sujeita a uma observação por microscopia electrónica de varrimento, da secção transversal do filme, com o intuito de analisar a espessura do mesmo, e determinar a taxa de crescimento registada naquelas condições de deposição, sobre este tipo de amostras. As imagens da secção transversal do filme poderão ser observadas na figura 3.107.

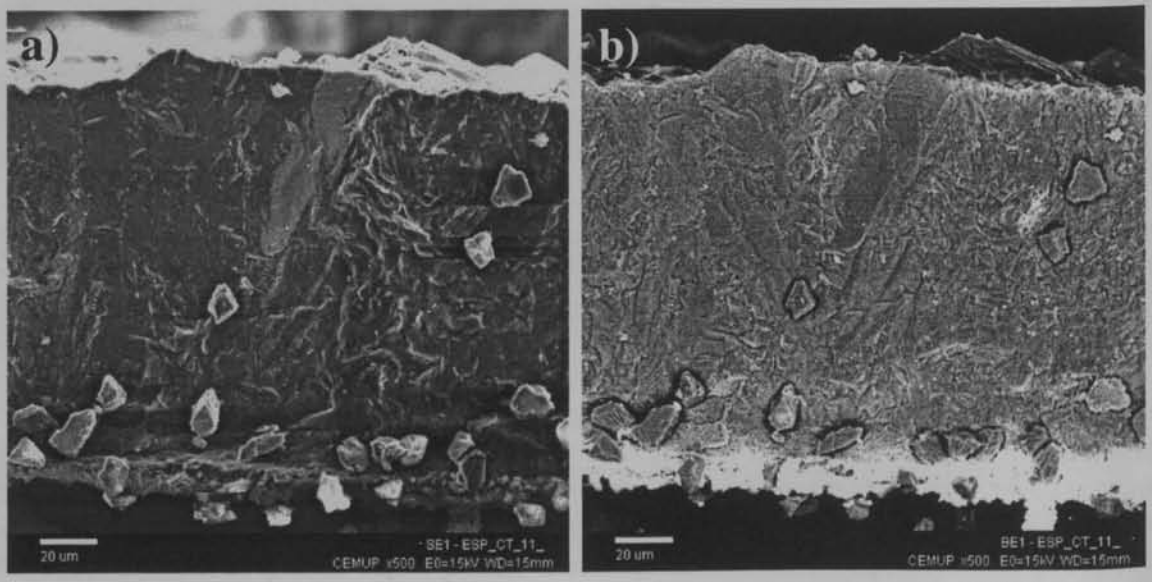



Figura 3.107 Imagens da secção do filme sintetizado sobre a amostra CT11, com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos (x500)

Conforme poderá ser observado na figura 3.107, solidária com o filme de diamante, existe uma película de Ti e Cu, a qual apresenta uma tonalidade mais clara. Foram efectuadas diversas medições sobre a secção transversal do filme de diamante propriamente dito, as quais permitiram concluir que a espessura média do filme é de 130μm. Atendendo a que foi utilizado um tempo total de deposição de 54 horas, verificou-se que a taxa média de crescimento naquelas circunstâncias foi de $2.4\mu m \cdot h^{-1}$.

### 3.11.4.2 Análise dos filmes por espectroscopia Raman

Esta análise socorreu-se do mesmo equipamento e parâmetros utilizados na análise das séries de deposição anteriores.

A realização desta análise teve os seguintes objectivos:

- analisar a qualidade do diamante obtido em cada amostra;
- analisar o nível de tensão a que os filmes estão sujeitos.

Com vista à persecução dos objectivos atrás delineados, foram realizadas análises sistemáticas sobre as diversas amostras produzidas, as quais incidiram sobre as seguintes zonas:

- no centro das amostras, sobre os agregados de cristalites;
- no centro das amostras, sobre o filme;
- no bordo das amostras, sobre os agregados de cristalites;
- no bordo das amostras, sobre o filme;
- nas zonas adjacentes às fissuras existentes em alguns filmes.

A realização dos exames e análise dos espectros obtidos, tornou possível referir de uma forma sucinta o seguinte:

- os filmes realizados com potências de microondas superiores, registaram maiores desvios relativamente ao valor padrão. Estes desvios fizeram-se sentir desde a amostra CT1 até à CT6, particularmente na zona central (fora dos agregados). Estes desvios atingiram um máximo de 19.4 $cm^{-1}$, para o centro da amostra CT5;
- as amostras mais espessas, obtidas com potências de microondas menores e, consequentemente, temperaturas mais baixas, apresentaram desvios menos consideráveis, que se situaram entre os 1.5 e 4.3 $cm^{-1}$;
- as análises efectuadas no topo dos agregados, tanto no centro como nos bordos, permitiram constatar que os desvios eram menores, estando no entanto situados entre 1 e 3.8 $cm^{-1}$;
- ao contrário do que aconteceu nas análises anteriores, o desvio registado no bordo das amostras era normalmente inferior ao registado no centro (fora dos bordos). Este facto fez-se sentir de forma mais evidente nas amostras que apresentavam um maior desvio na análise efectuada no centro da amostra;

- os picos possuíam uma largura total a meia altura relativamente elevada, com particular incidência nas análises feitas no centro e bordos dos filmes (fora dos agregados), a qual variou entre os 9 e 18.4 $cm^{-1}$;
- as análises efectuadas sobre os agregados de cristalites, tanto no centro como nos bordos, apresentaram larguras totais a meia altura dos picos relativamente elevadas, variando entre 7 e 14 $cm^{-1}$;
- contrariamente ao que tinha sido verificado em séries anteriores, as análises efectuadas junto às fissuras de alguns filmes, não conduziram à obtenção de espectros praticamente isentos de desvio (tensões). Foram mesmo registados desvios de 4.3$cm^{-1}$ nos bordos das fissuras da amostra CT2, com larguras totais a meia altura dos picos compreendidas entre 10 e 11 $cm^{-1}$;
- nas análises efectuadas sobre o centro e bordos das amostras (fora dos aglomerados), foi registada a presença de uma banda larga á direita do pico, a qual possuía uma maior intensidade em algumas das amostras sujeitas a um tempo de deposição mais curto (5 horas).

Algumas das constatações acabadas de descrever, poderão ser comprovadas pelos vários espectros recolhidos sobre a amostra CT2. A análise efectuada no centro desta amostra revela a presença de um nível de tensões acentuado, com um desvio do pico na ordem dos 15 $cm^{-1}$, enquanto no bordo esse mesmo desvio já se situa apenas em 7.2 $cm^{-1}$. Na análise dos aglomerados de cristalites, o desvio no centro da amostra é de cerca de 3 $cm^{-1}$, enquanto no bordo atinge os 3.4 $cm^{-1}$. A análise efectuada sobre um bordo de uma fissura, registou um desvio de cerca de 4.3 $cm^{-1}$, valor que indicia a presença de um nível de tensão relativamente elevado, revelando que, apesar de se terem aberto fissuras homogeneamente ao longo de toda a superfície da amostra, o filme de diamante continua bem aderente ao filme intermédio multi-camada.

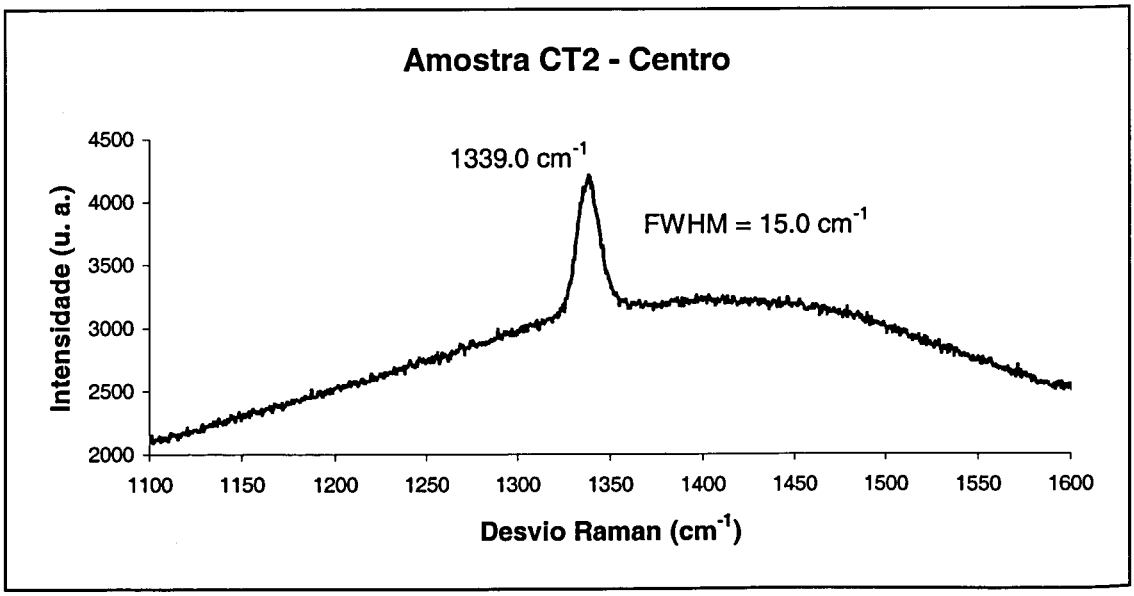



Figura 3.108 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra CT2

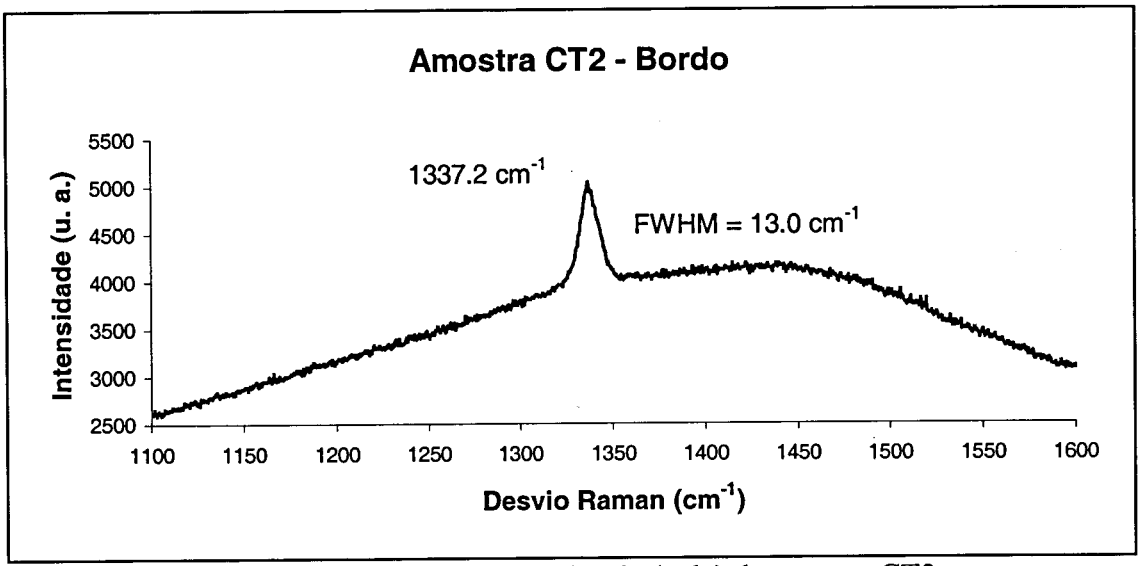



Figura 3.109 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra CT2

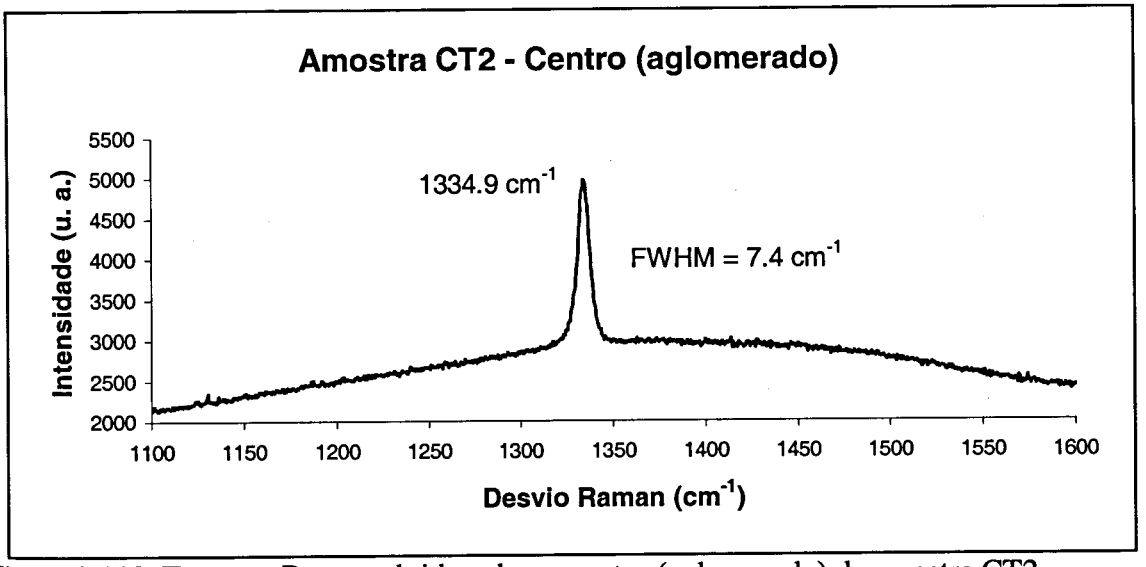



Figura 3.110 Espectro Raman obtido sobre o centro (aglomerado) da amostra CT2

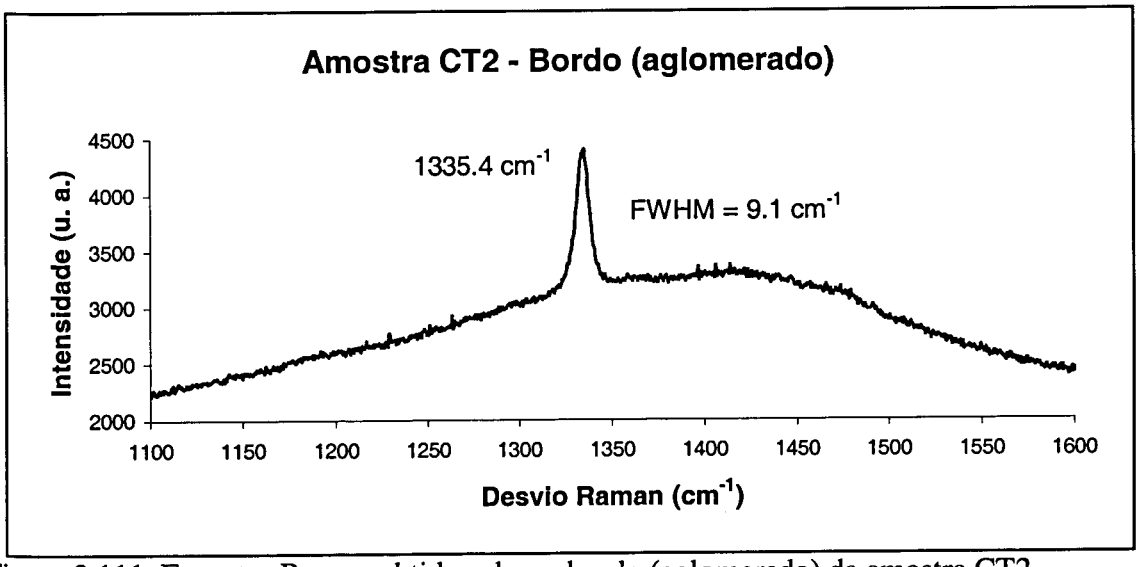



Figura 3.111 Espectro Raman obtido sobre o bordo (aglomerado) da amostra CT2

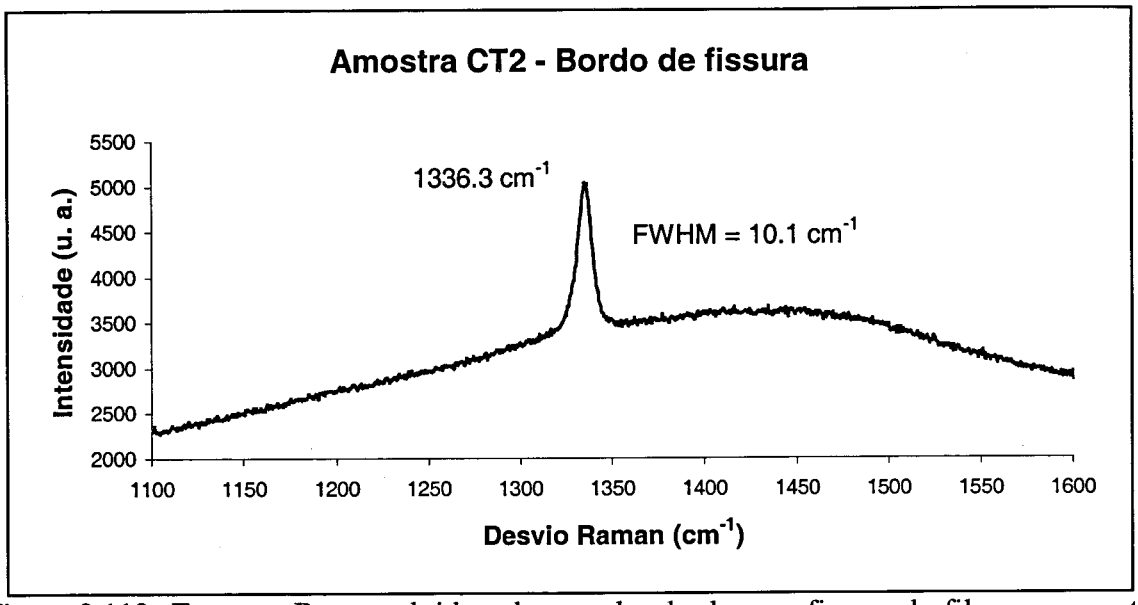



Figura 3.112 Espectro Raman obtido sobre um bordo de uma fissura do filme na amostra CT2

Os espectros resultantes das análises efectuadas sobre as mesmas das amostras CT1, CT3, CT4, CT5, CT6 e CT8, possuíam características em tudo semelhantes aos da amostra CT2. Os agregados das amostras CT4 e CT6 permitiram registar larguras totais a meia altura relativamente mais baixas (entre 7 e 8.3 $cm^{-1}$), enquanto as amostras CT3, CT5, CT6 e CT8 apresentaram valores mais dilatados (entre 13 e 18.4 $cm^{-1}$) para as análises efectuadas sobre o filme, tanto no centro como nos bordos.

Nas amostras sujeitas a tempos de deposição mais longos, registaram-se desvios menores, indicando que, apesar da espessura dos filmes de diamante ser mais elevada, o somatório das tensões instaladas era inferior. Este comportamento pode ser observado na sequência de espectros recolhidos sobre a amostra CT7, comportamento que se mostrou comum às amostras CT9, CT10, CT11 e CT12.

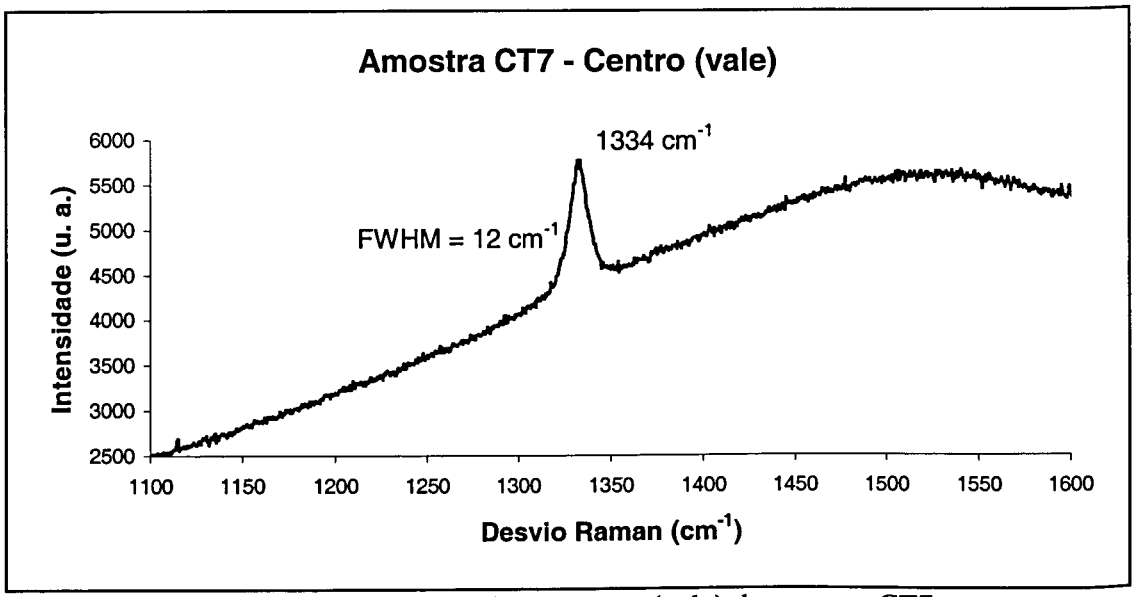



Figura 3.113 Espectro Raman obtido sobre o centro (vale) da amostra CT7

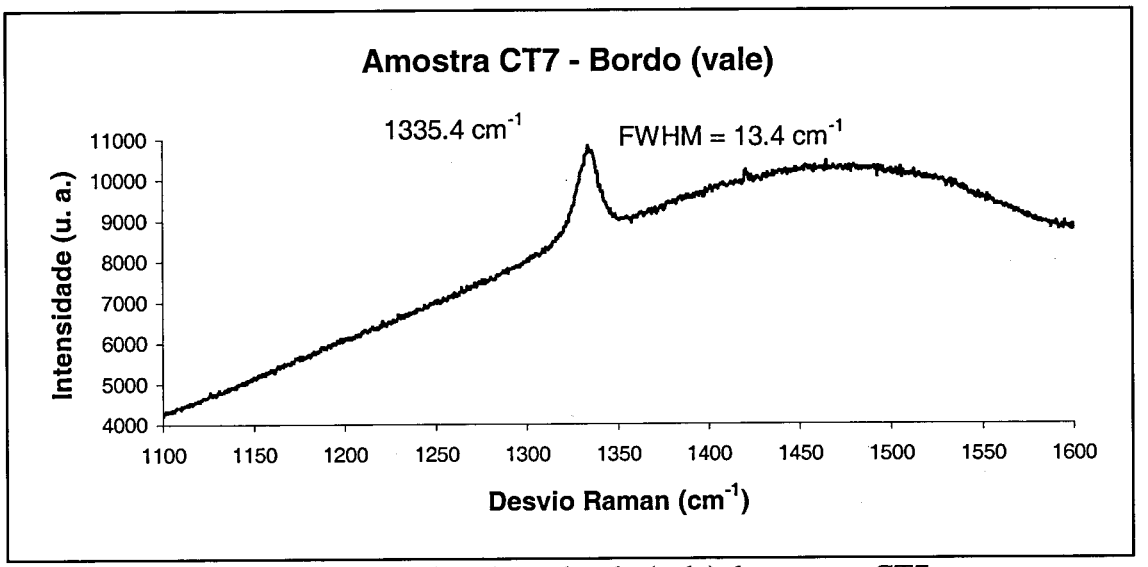



Figura 3.114 Espectro Raman obtido sobre o bordo (vale) da amostra CT7

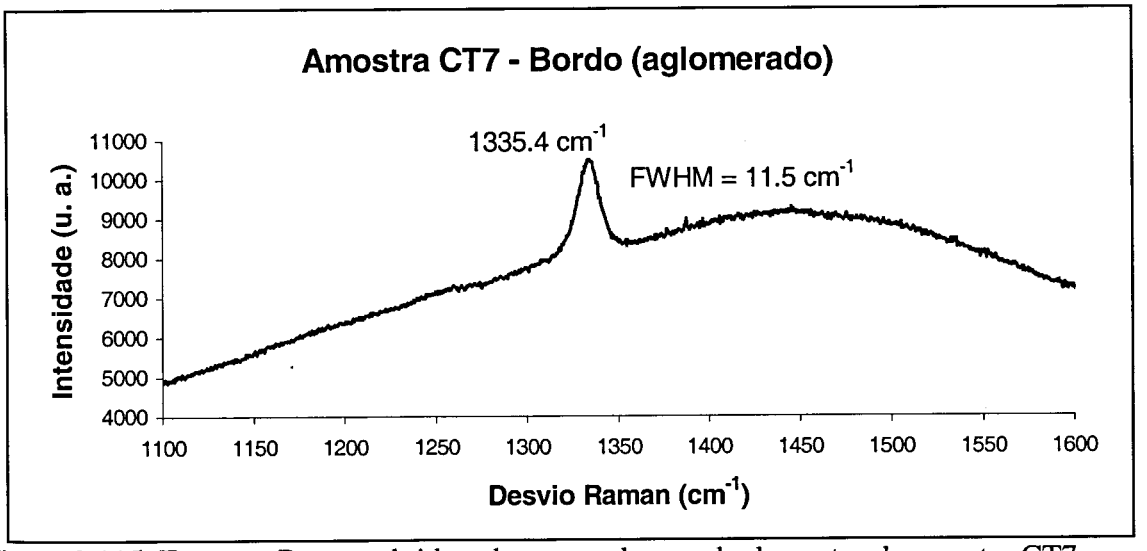



Figura 3.115 Espectro Raman obtido sobre um aglomerado do centro da amostra CT7

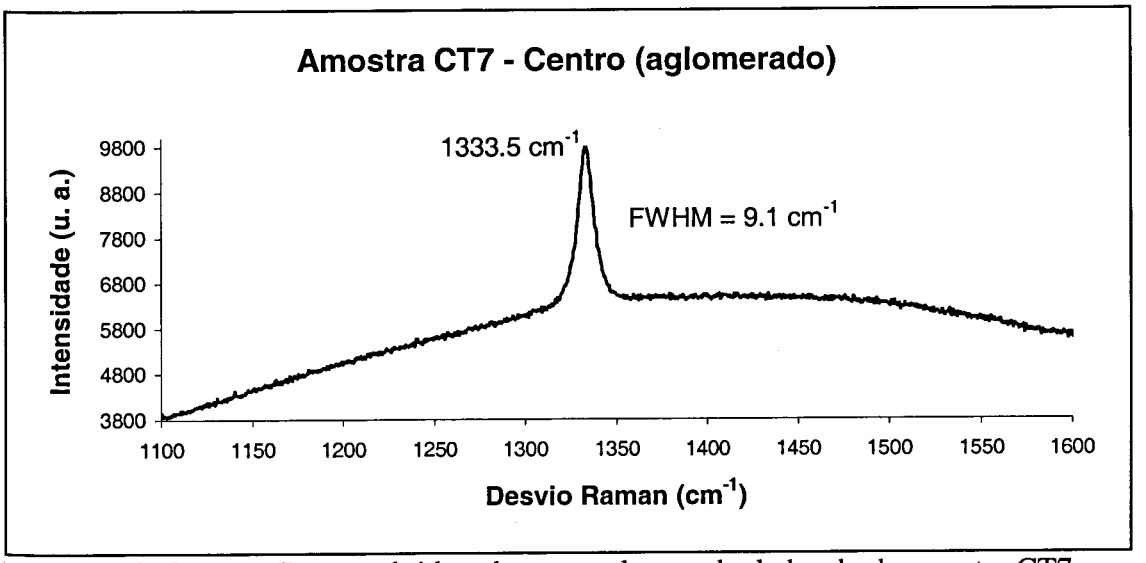



Figura 3.116 Espectro Raman obtido sobre um aglomerado do bordo da amostra CT7

Conforme foi possível observar nas sequências de figuras anteriores, as diferenças entre os espectros relativos às amostras com tempo de deposição mais curto ou mais longo, não são muito significativas, mostrando que, apesar dos ajustes efectuados nos parâmetros de deposição, e das diferenças morfológicas observadas, as amostras revelaram comportamentos algo semelhantes, com alguma vantagem para as amostras com filmes mais espessos.

### 3.11.4.3 Análise da adesão por microindentação

Com vista a analisar a adesão aos filmes intermédios, foram realizadas microindentações sobre os filmes de diamante, procedendo-se posteriormente à análise do comportamento do filme nessa zona. Para o efeito, foi utilizado o mesmo equipamento usado na realização dos "scratch-tests" para medição da adesão dos filmes intermédios ao substrato. No entanto, para a realização das microindentações, tornou-se necessário proceder à desactivação do movimento longitudinal do porta-amostras, de forma a que a amostra permanecesse imóvel, enquanto a força normal era aplicada gradualmente ao indentador. O indentador usado, à semelhança do utilizado nos "scratch-tests", possuía a extremidade em diamante, com um raio de curvatura de 200μm.

Para a realização das microindentações, foram seleccionadas as cargas normais máximas de 100 e 200N (capacidade máxima do equipamento), tendo sido escolhida a velocidade de $60N \cdot min^{-1}$ para aplicação da carga normal. Durante a realização dos ensaios, foi monitorizada a emissão acústica proveniente do detector colocado junto ao indentador, com vista a analisar a evolução do comportamento dos filmes.

Após a realização dos ensaios, as amostras foram sujeitas a uma observação prévia por microscopia óptica, seguida de uma observação mais cuidada por microscopia electrónica de varrimento, e microanálise por raios-X. As figuras 3.117, 3.118 e 3.119, documentam algumas dessas observações.

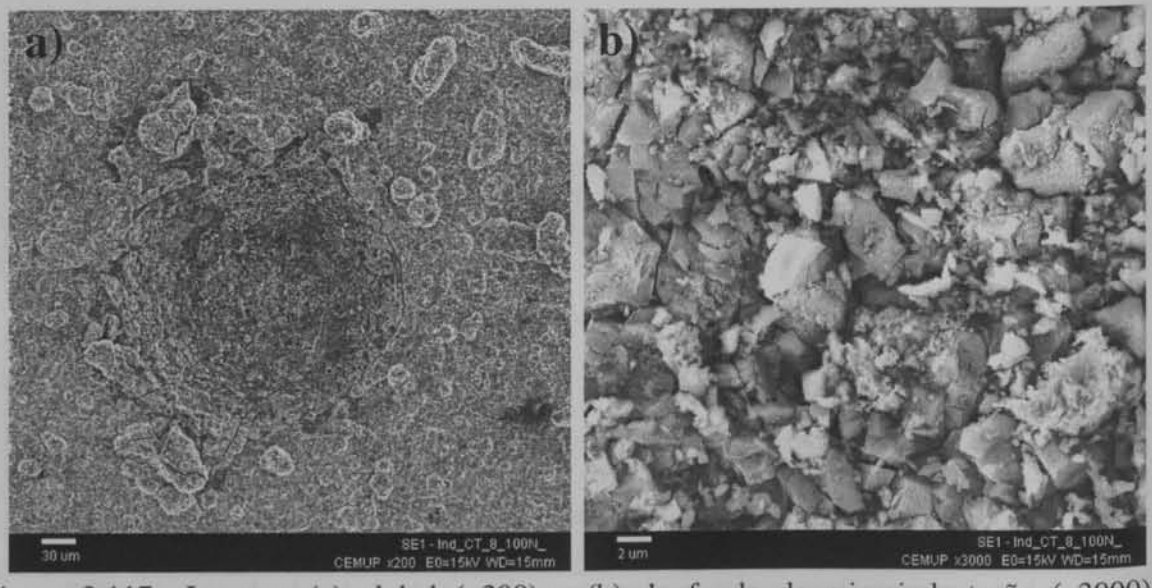



Figura 3.117 Imagens (a) global (x200) e (b) do fundo da microindentação (x3000), efectuada com a carga máxima de 100N sobre a amostra CT8

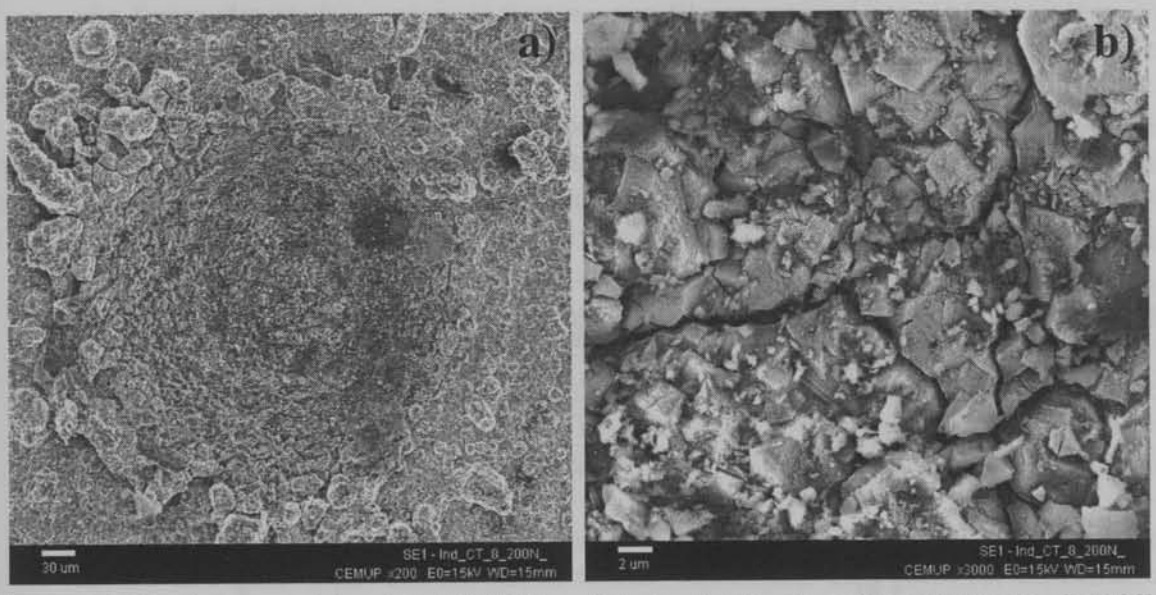



Figura 3.118 Imagens (a) global (x200) e (b) do fundo da microindentação (x3000), efectuada com a carga máxima de 200N sobre a amostra CT8

Numa primeira fase, foram sujeitos a ensaio os filmes mais finos, para, posteriormente, serem testados os filmes mais espessos, já que existiam receios de que estes ensaios pudessem causar danos ao indentador utilizado. Os filmes de diamante mais finos, resultantes das deposições de 5 horas, acompanharam a deformação plástica permitida pelos filme intermédio multi-camada e pelo substrato, apresentando um conjunto de micro-fissuras dispostas de forma radial no centro, e de forma anelar junto aos bordos da indentação. Isso mesmo pode ser observado de forma mais evidente na imagem (b) da figura 3.118, não sendo tão evidente para cargas normais de indentação mais baixas, como pode ser observado na imagem (b) da figura 3.117. Em qualquer dos casos, os filmes de diamante mantiveram-se aderentes ao filme intermédio, mesmo após a indentação.

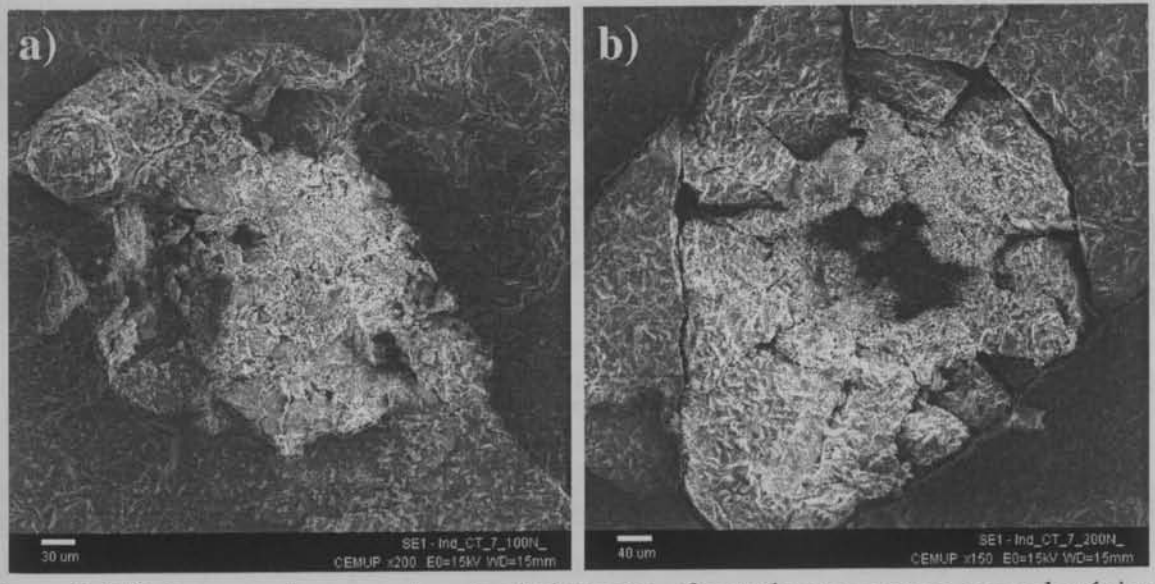



Figura 3.119 Imagens da marca de microindentação, efectuada com a carga normal máxima (a) de 100N (x200) e (b) 200N (x150), sobre a amostra CT7

Com vista a verificar a aptidão do indentador para os ensaios seguintes, as microindentações sobre filmes mais espessos foram realizadas de forma sequencial, por ordem crescente de tempo de deposição. Na figura 3.119, podem ser observadas as imagens relativas às microindentações efectuadas com as cargas normais máximas de 100 e 200N. Neste último caso, foi realizada uma microanálise por raios-X, com vista a analisar a composição do fundo da indentação. O espectro resultante desta análise pode ser observado na figura 3.120.

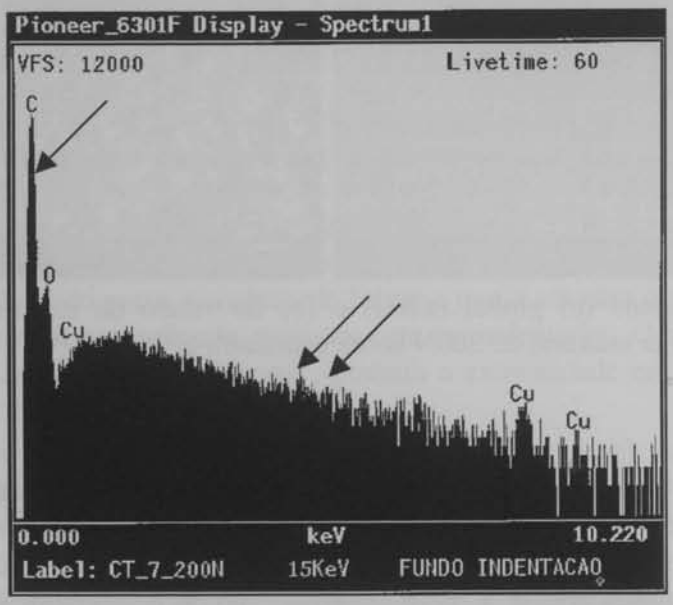



Figura 3.120 Espectro resultante da microanálise por raios-X, efectuada sobre o fundo da microindentação realizada sobre a amostra CT7, com a carga normal máxima de 200N

Conforme se poderá observar nesse espectro, apenas são detectados C, Cu e O. A presença do C diz respeito ao diamante, a do Cu diz respeito ao filme intermédio dominante, e a presença do O deverá estar relacionada com a oxidação do Cu no período que mediou a realização da microindentação e a microanálise por raios-X. O Ti que, caso estivesse visível aos raios-X, deveria aparecer nos locais indicados pelas setas colocadas sobre o espectro, não foi detectado, revelando que este se rompeu solidariamente com o filme de diamante.

A microindentação da amostra CT11, efectuada por último e com uma carga normal máxima de 100N, provocou danos irreparáveis na extremidade do indentador, devido à fractura do filme de cerca de 130mm de espessura, e posterior deslizamento sobre os fragmentos do mesmo durante o movimento de penetração.

### 3.11.5 Conclusões sobre a quarta série de deposições CVD

Finda a análise desta série de deposições de diamante, foi possível extrair as seguintes conclusões:

- as amostras providas de filmes intermédios multi-camada Ni-Cu-Ti, revelaram uma óptima apetência para a nucleação de diamante (após preparação);

- não foram detectadas quaisquer fissuras nos filmes intermédios, após a síntese do diamante, nem mesmo nas amostras que apresentaram fissuras nos filmes de diamante;
- o problema de fissuração dos filmes de diamante sentido nas amostras iniciais, foi resolvido através de uma diminuição da potência de microondas e/ou da pressão no reactor;
- a adesão dos filmes de diamante aos filmes intermédios mostrou ser excelente. Este facto foi confirmado por microindentação, e ainda pelo facto dos filmes de diamante, mesmo após fissuração, possuírem um nível de tensões instaladas surpreendentemente elevado, conforme foi confirmado por espectroscopia Raman;
- a morfologia dos filmes de diamante, apresentou quase sempre aglomerados de cristalites (excepção feita à amostra CT6). Verificaram-se alterações nos hábitos de crescimento dos cristalites, em função do conjunto de parâmetros utilizado na deposição;
- o decréscimo da potência de microondas de 1300 para 1050-1000W, mostrou-se favorável à diminuição das tensões instaladas nos filmes. Este facto foi confirmado apenas pela ausência de fissuras nos filmes de diamante, já que o desvio do pico Raman, não indicou quaisquer melhorias nesse sentido;
- a estabilidade de crescimento conseguida com estes filmes intermédios e com estes conjuntos de parâmetros, permitiu a realização de filmes mais espessos, isentos de fissuras e com uma textura bastante uniforme.

Assim, todas as amostras desta série de deposições foram consideradas adequadas para eventuais aplicações mecânicas, pelo que foram integradas no lote de amostras seleccionadas para serem sujeitas a testes de micro-abrasão.

## 3.12 Tentativa de síntese de diamante em substratos ferrosos, contendo um filme intermédio multi-camada Cu/Ti e Cu/Cr – Quinta série de deposições CVD

Até esta fase, todos os filmes intermédios utilizados, tinham sido produzidos por empresas comerciais, com algumas condições de projecto não cumpridas na íntegra. Tornava-se assim necessário testar soluções diferentes, que deveriam passar por sistemas com um controlo mais eficaz, produzidas de forma dirigida para a síntese de diamante por CVD.

Face aos bons resultados obtidos na série de deposições anterior, tornou-se também óbvio tentar simplificar a realização do filme intermédio compósito. De facto, apesar dos resultados obtidos serem bastante bons, a sua realização implicava a deposição de quatro películas de materiais diferentes, utilizando três técnicas distintas. A simplificação do conjunto deveria passar pela redução do número de películas que o constituíam, tentando simultaneamente uniformizar os processos de deposição, evitando assim o recurso a mais do que duas técnicas diferentes.

Atendendo a que os parâmetros de deposição utilizados nas últimas amostras da série de deposições anteriores, produziram resultados muito favoráveis, foi entendido por bem manter as condições de deposição dentro de um intervalo de variação muito restrito, experimentando este conjunto de parâmetros em vários tipos de filmes intermédios multi-camada.

Assim, a investigação passou a estar orientada segundo três vertentes bem distintas:

- utilização de filmes intermédios electrodepositados de Ni/Cu normais, e Ti (PVD) especialmente produzido com vista à síntese de diamante por CVD;
- utilização de filmes graduados e multi-camada de Cu/Ti realizados por PVD, também produzidos com vista à síntese de diamante por CVD;
- utilização de filmes multi-camada electrodepositados de Cu/Cr duro, realizados comercialmente.

Devido à variedade de materiais e processos utilizados nestas vertentes, os trabalhos de realização dos filmes intermédios foram distribuídos da seguinte forma:

- as electrodeposições de Ni/Cu foram realizadas na firma "Dragão – Abrasivos, Lda.", segundo novas orientações;
- as electrodeposições de Cr duro foram realizadas na firma "Cromoduro, Lda.", obedecendo também a novas condições de projecto;
- as deposições por PVD foram realizadas no Departamento de Física da Universidade do Minho.

Para as electrodeposições de Ni/Cu, foram estabelecidas as seguintes condições de projecto:

- a espessura do filme de Ni deveria ser reduzida a cerca de 2μm, e a espessura do filme de Cu não deveria ultrapassar os 10μm;
- não deveriam verificar-se alterações nos parâmetros do processo, relativamente às amostras anteriormente realizadas, com excepção da redução do tempo de deposição;
- a uniformidade das películas na superfície das amostras deveria ser garantida;
- as amostras deveriam ser imersas em banhos novos, evitando contaminações de peças anteriormente neles produzidas;
- deveriam ser tomadas todas as medidas para evitar a oxidação da película de Cu.

Para as electrodeposições de Cr duro, foram estabelecidas as seguintes condições de projecto:

- a espessura da película do Cr duro deveria estar contida entre os 4 e 8μm;
- os parâmetros escolhidos para a electrodeposição, deveriam privilegiar a adesão da nova película às películas anteriormente electrodepositadas;
- a uniformidade da película ao longo de toda a superfície da amostra deveria ser garantida;
- deveriam ser evitadas contaminações resultantes de electrodeposições anteriormente efectuadas.

Para as deposições efectuadas por PVD, foram efectuadas as seguintes recomendações:

- os parâmetros de deposição deveriam favorecer sobretudo a adesão ao substrato;
- deveriam ser utilizadas uma ou mais películas de Cu para relaxar as tensões geradas durante o aquecimento e arrefecimento no processo CVD;
- os materiais utilizados na película final deveriam restringir-se ao Ti e ao Si, materiais que são favoráveis à nucleação de diamante.

### 3.12.1 Fabricação dos filmes intermédios multi-camada

Relativamente aos filmes depositados em empresas comerciais, além dos elementos já descritos numa secção anterior deste trabalho, não foram adiantados pormenores relativamente aos parâmetros utilizados.

Inicialmente, um lote de substratos de aço Ark J 31 foi sujeito a uma electrodeposição de Ni/Cu, enquanto outro lote foi sujeito directamente a deposições por PVD. Relativamente ao primeiro lote, algumas amostras foram sujeitas posteriormente a uma electrodeposição de Cr duro, enquanto as outras foram encaminhadas para o processo de deposição por PVD. As amostras sujeitas à electrodeposição de Cr duro, assumiram a designação de CC, enquanto todas as outras amostras que foram sujeitas a deposições por PVD (directamente sobre o substrato ou sobre electrodeposições de Ni/Cu), assumiram a designação de UA.

Na tabela 3.24, poderá ser observada a constituição de cada um dos filmes multi-camada utilizados nesta série de deposições.

Tabela 3.24 Constituição dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições

| Designação da amostra | Substrato | Electrodeposição prévia de Ni/Cu | Electrodeposição de Cr duro | Deposição de películas por PVD | Sequência das películas depositadas por PVD |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | |
| CC1 | Ark J 31 | ✓ | ✓ | - | |
| CC2 | Ark J 31 | ✓ | ✓ | - | |
| CC3 | Ark J 31 | ✓ | ✓ | - | |
| 53UA | Ark J 31 | - | - | ✓ | Cu / Ti |
| 54UA | Ark J 31 | ✓ | - | ✓ | Si |
| 55UA | Ark J 31 | - | - | ✓ | Cu / Ti |
| 56UA | Ark J 31 | - | - | ✓ | Cu / Ti / Cu / Ti |
| 57UA | Ark J 31 | - | - | ✓ | Cu / Ti / Ti |
| 58UA | Ark J 31 | ✓ | - | ✓ | Ti |
| 59UA | Ark J 31 | ✓ | - | ✓ | Ti |
| 60UA | Ark J 31 | ✓ | - | ✓ | Si |
| 61UA | Ark J 31 | - | - | ✓ | Cu / Ti / Ti |

Ao contrário do que aconteceu com as firmas comerciais que colaboraram neste trabalho, o Departamento de Física da Universidade do Minho permitiu o acesso aos parâmetros de deposição utilizados no processo PVD, os quais poderão ser observados na tabela 3.25.

Tabela 3.25 Parâmetros utilizados na deposição por PVD das películas intermédias

| Designação da amostra | Película | Temperatura de deposição | Potência | Corrente | Polarização | Fluxo de Árgon |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ºC | W | A | V | $cm^3 \cdot min^{-1}$ |
| 53UA | Cu | 300 | 100 | 1 | -50 | 100 |
| | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| 54UA | Si | 300 | 150 | 1 | -50 | 100 |
| 55UA | Cu | 300 | 100 | 1 | -50 | 100 |
| | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| 56UA | Cu | 300 | 100 | 1 | -50 | 100 |
| | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| 57UA | Cu | 300 | 100 | 1 | -50 | 100 |
| | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| | Ti | 300 | 500 | 1.5 | -65 | 130 |
| 58UA | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| 59UA | Ti | 300 | 500 | 1.5 | -65 | 130 |
| 60UA | Si | 300 | 150 | 1 | -50 | 100 |
| 61UA | Cu | 300 | 150 | 1 | -50 | 100 |
| | Ti | 300 | 500 | 1 | -65 | 130 |
| | Ti | 300 | 500 | 1.5 | -65 | 130 |

Após a conclusão das diversas deposições, as amostras foram sujeitas aos processos de caracterização habitualmente utilizados para o efeito neste trabalho.

### 3.12.2 Caracterização dos filmes intermédios utilizados na quarta série de deposições

#### 3.12.2.1 Análise por SEM da morfologia e espessura dos filmes intermédios

Nesta fase, os filmes intermédios multi-camada obtidos apenas com recurso à electrodeposição, foram sujeitos aos processos habituais de corte da amostra e análise da sua secção transversal, com vista à análise da morfologia e medição da espessura de cada uma das películas constituintes. Com vista à realização do mesmo tipo de análises sobre as películas realizadas por PVD, foram introduzidas na câmara de deposição, conjuntamente com as amostras de aço, pequenas lamelas de vidro. Estas lamelas, que possuíam um filme igual ao desenvolvido sobre as amostras de aço, foram então sujeitas à caracterização por microscopia electrónica de varrimento. As imagens seguintes, ilustram a morfologia patenteada pelos filme multi-camada electrodepositado de Ni/Cu/Cr, e permitem proceder à medição da espessura das diversas películas.

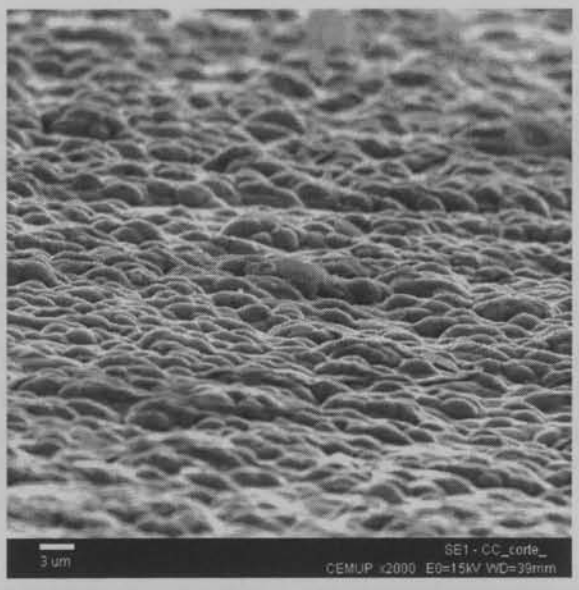



Figura 3.121 Aspecto da morfologia da superfície dos filmes multi-camada electrodepositados Ni/Cu/Cr (x2000)

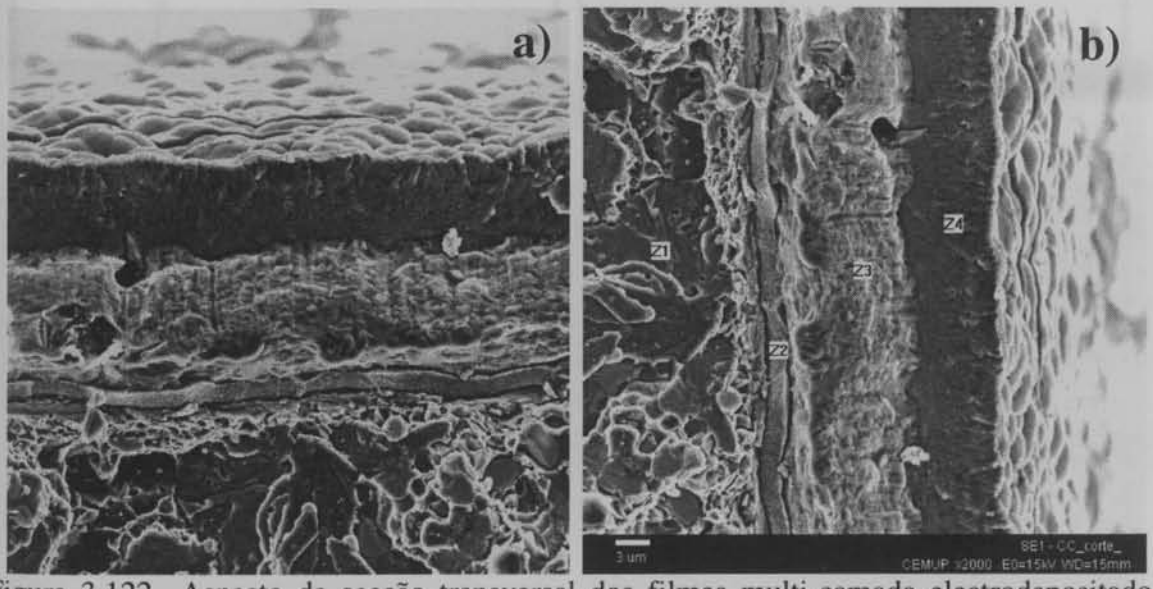



Figura 3.122 Aspecto da secção transversal dos filmes multi-camada electrodepositados Ni/Cu/Cr (x2000)

A morfologia observada na figura 3.121, é característica de um filme electrodepositado relativamente espesso, apresentando uma grande densidade de picos e vales, numa textura suave sem extremidades agrestes. Após a observação cuidada da imagem 3.122, deve no entanto ser realçado que o filme intermédio de Ni, colocado junto ao substrato, aparenta uma fraca coesão, tanto com o substrato, como com o filme subsequente de Cu. Poderemos ainda observar que tal não se verifica relativamente à interface Cu/Cr, apesar de a mesma ter sido sujeita a uma deformação plástica idêntica à aplicada à interface Ni/Cu. Este facto poderá eventualmente estar relacionado com uma deficiente limpeza, tanto dos substratos como do filme intermédio de Ni, após a primeira deposição.

A medição da espessura das diversas películas que constituem o filme, permitiu registar os seguintes valores:

Tabela 3.26 Espessura dos filmes que compõem a estrutura multi-camada da figura 3.122

| Filme | Espessura (μm) |
|---|---|
| Ni | 2.0 – 2.6 |
| Cu | 9.4 – 10.8 |
| Cr | 6.5 – 7.5 |

Sobre a secção transversal da amostra CC (Ni/Cu/Cr) em análise, e à imagem do tratamento que tinha sido dado a filmes semelhantes em séries anteriores, foram efectuadas microanálises por raios-X, as quais conduziram aos espectros da figura 3.123, que se encontram relacionados com as zonas identificadas na figura 3.122 (b).

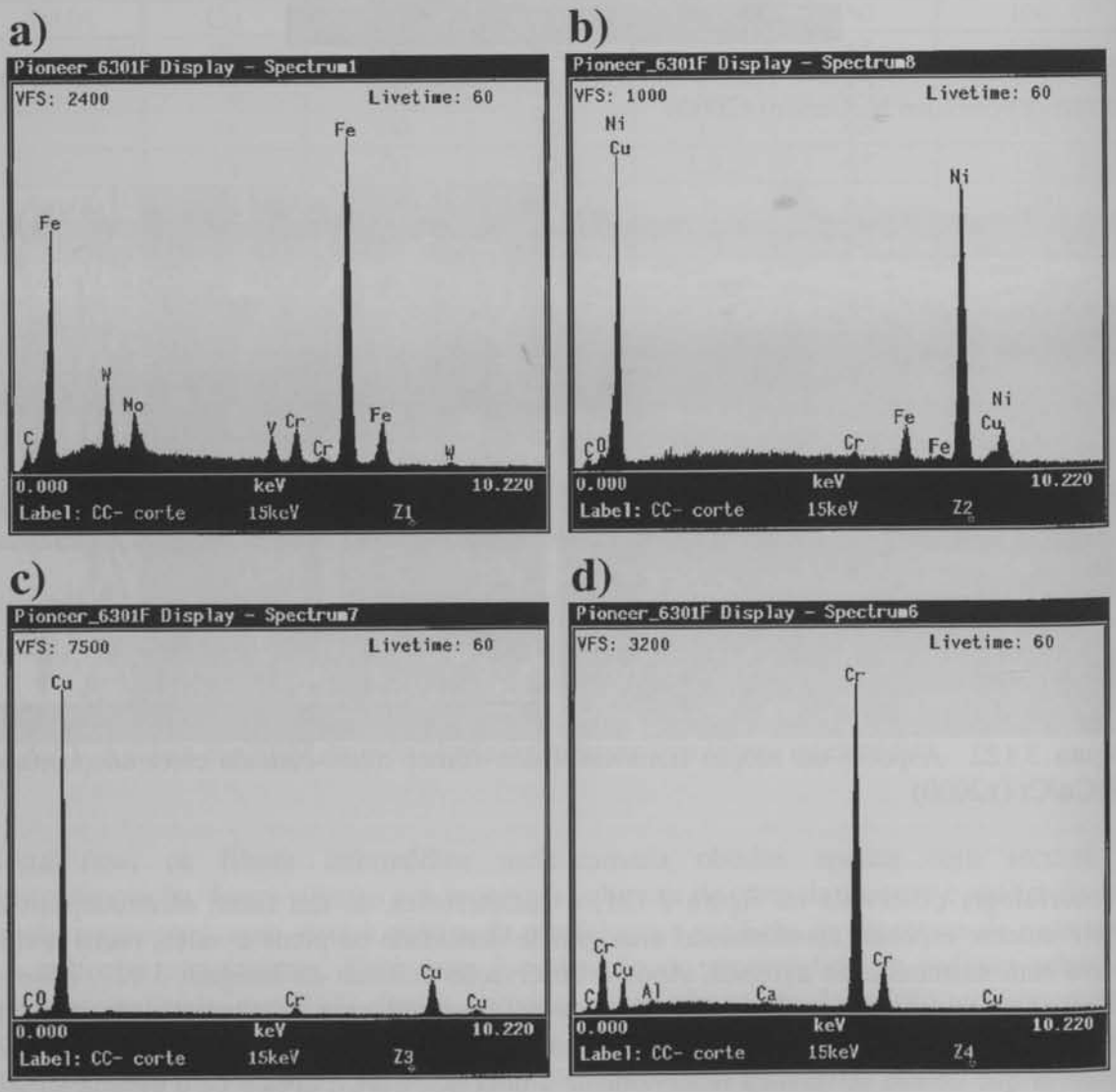



Figura 3.123 Aspecto dos espectros resultantes das microanálises efectuadas sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da imagem (b) da figura 3.122

Conforme se poderá constatar pela análise destes espectros, existe uma identificação perfeita do material dominante em cada zona, estando também presentes vestígios dos materiais que constituem os filmes adjacentes. Devido às baixas temperaturas envolvidas nos processos de electrodeposição, é pouco provável que se tenha verificado difusão de umas películas para as outras, pelo que a presença dos elementos respeitantes às películas adjacentes, foi atribuída à interacção destes elementos no volume em análise.

Os filmes intermédios realizados no Departamento de Física da Universidade do Minho, também foram alvo das mesmas análises. No entanto, como o suporte de substratos do reactor PVD estava concebido apenas para a fixação de três amostras cilíndricas, mas permitia a fixação simultânea de outros tipos de amostras, foi introduzida uma lamela de vidro em cada deposição, a qual veio a ser utilizada na observação por microscopia electrónica de varrimento, com vista à análise da morfologia e espessura do filme realizado. Foi com base neste estudo, que foram obtidos os valores correspondentes à espessura e taxa de deposição, indicados na tabela 3.27.

Quanto à morfologia, os filmes realizados pela Universidade do Minho apresentavam-se, em geral, bastante lisos e muito compactos, com uma estrutura colunar bastante evidente. Isso mesmo poderá ser observado nas figuras que se seguem, correspondentes à observação por microscopia electrónica de varrimento, da secção transversal de alguns filmes.

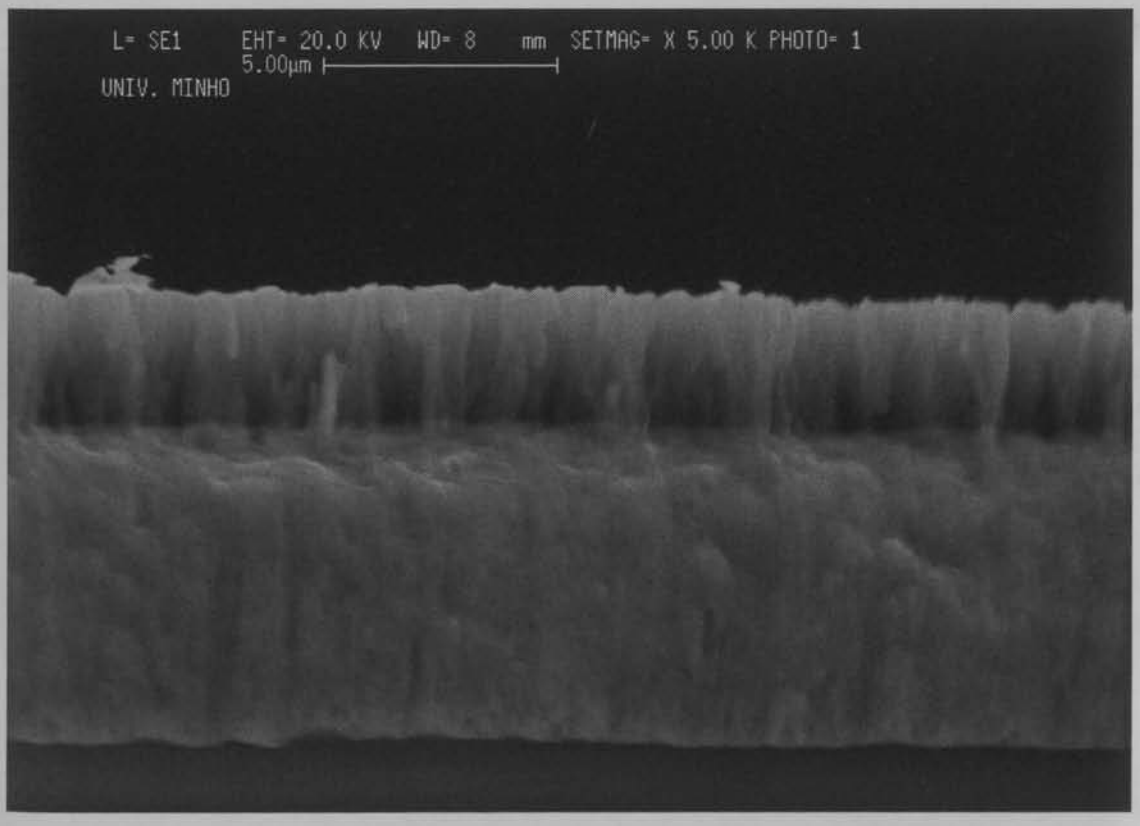



Figura 3.124 Imagem da secção transversal do filme com a referência 55UA, constituído por filmes de Cu e Ti, realizados por PVD (x5000)

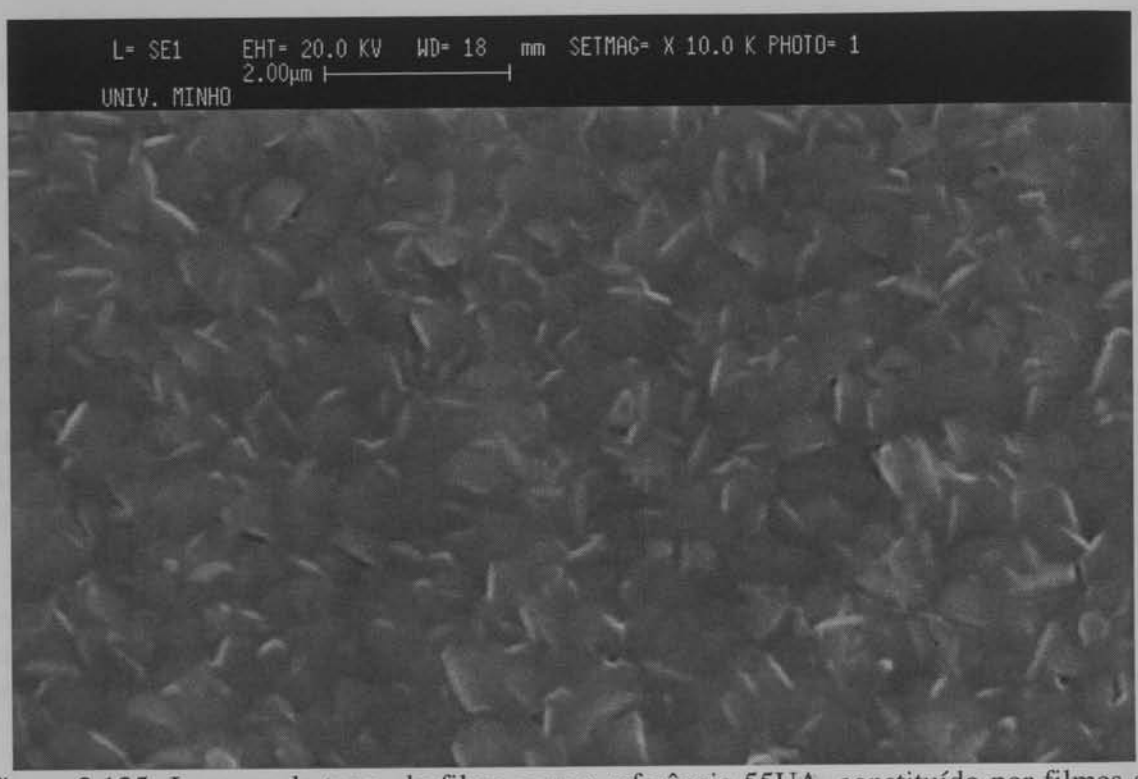



Figura 3.125 Imagem de topo, do filme com a referência 55UA, constituído por filmes de Cu e Ti, realizados por PVD (x10000)

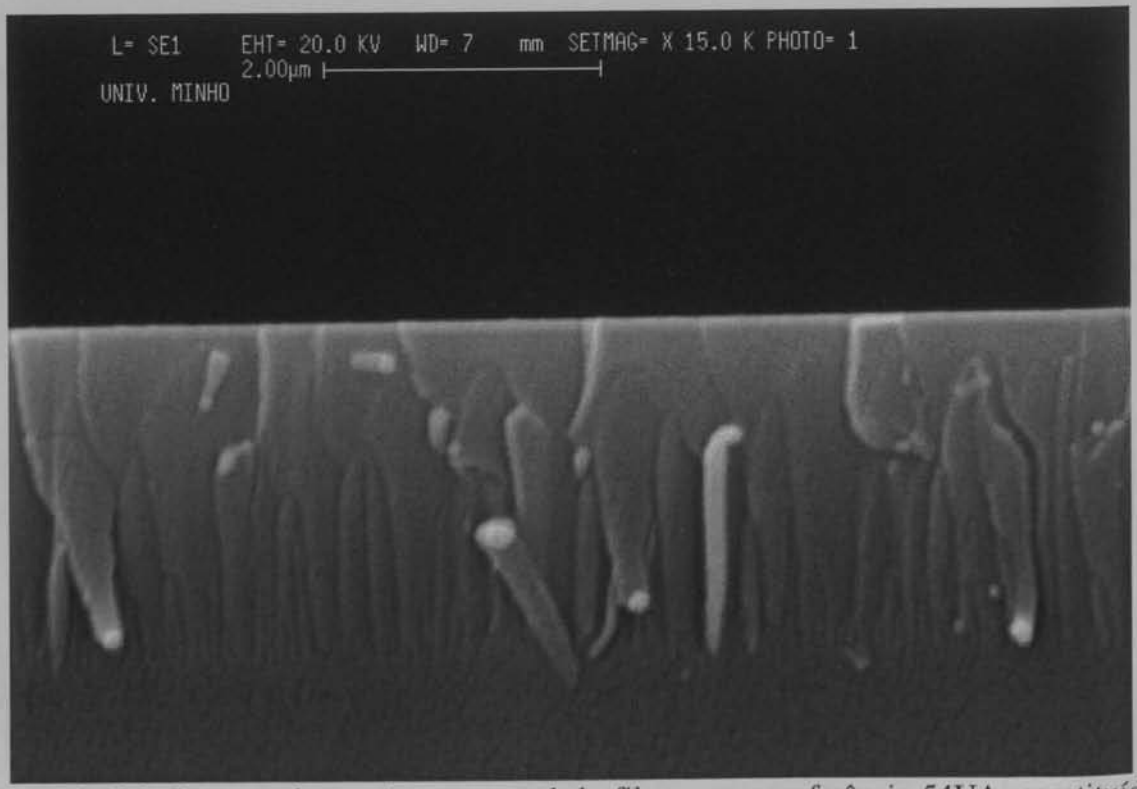



Figura 3.126 Imagem da secção transversal do filme com a referência 54UA, constituído por um filme de Si, realizado por PVD (x15000)

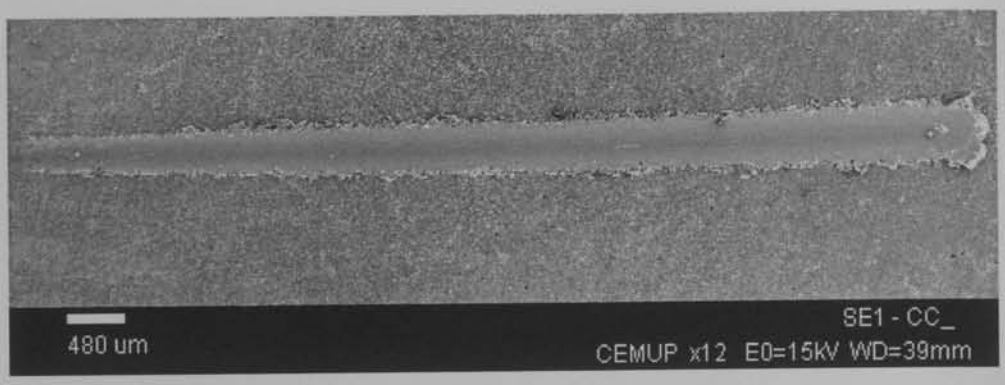
Tabela 3.27 Espessura e taxa de deposição das películas realizadas por PVD

| Designação da amostra | Película | Tempo de deposição | Espessura do filme | Taxa de deposição (obtida através do coeficiente "espessura/tempo de deposição") |
|---|---|---|---|---|
| | | h | μm | $\mu m \cdot h^{-1}$ |
| 53UA | Cu | 1 | 2.2 | 2.2 |
| | Ti | 1.5 | 2.25 | 1.5 |
| 54UA | Si | 2.5 | 2.4 | 0.96 |
| 55UA | Cu | 2.25 | 4.95 | 2.2 |
| | Ti | 1.5 | 2.25 | 1.5 |
| 56UA | Cu (x2) | 2.25 + 0.25 | 5.5 | 2.2 |
| | Ti (x2) | 0.25 + 1.5 | 2.62 | 1.5 |
| 57UA | Cu | 1 | 2.2 | 2.2 |
| | Ti | 0.5 | 0.75 | 1.5 |
| | Ti | 0.66 | 1.6 | 2.4 |
| 58UA | Ti | 1.5 | 2.25 | 1.5 |
| 59UA | Ti | 1 | 2.4 | 2.4 |
| 60UA | Si | 1.25 | 1.9 | 1.5 |
| 61UA | Cu | 2.25 | 4.9 | 2.2 |
| | Ti | 0.5 | 0.75 | 1.5 |
| | Ti | 0.66 | 1.6 | 2.4 |

A forma compacta como os filmes se apresentavam sobre as lamelas de vidro, foi igualmente reproduzida sobre a superfície das amostras cilíndricas, adaptando-se perfeitamente à textura da mesma, marcada pelos sulcos abertos pelas partículas abrasivas da mó de rectificação. Assim, o exame a olho nu da superfície de trabalho destas amostras, após o revestimento CVD (sem electrodeposição prévia), permitia observar a mesma textura apresentada pelos substratos, antes da deposição. Nos casos em que a deposição por PVD, era precedida de uma electrodeposição, o filme obtido por PVD acompanhava a textura proveniente da electrodeposição.

### 3.12.2.2 Análise da adesão dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições CVD

A adesão do filme intermédio multi-camada, realizado totalmente por electrodeposição, pôde ser analisado por "scratch-test", visto possuir uma textura suficientemente lisa para tal. No entanto, a diferença existente entre as propriedades dos diferentes materiais envolvidos no filme multi-camada, e a elevada ductilidade do Ni e do Cu, deixavam antever algumas dificuldades na análise dos dados provenientes do ensaio. Mesmo assim, foi entendido por bem proceder à realização do mesmo. O gráfico relativo à realização do "scratch-test", bem como a imagem do sulco provocado pelo indentador, poderão ser observados na figura 3.127.



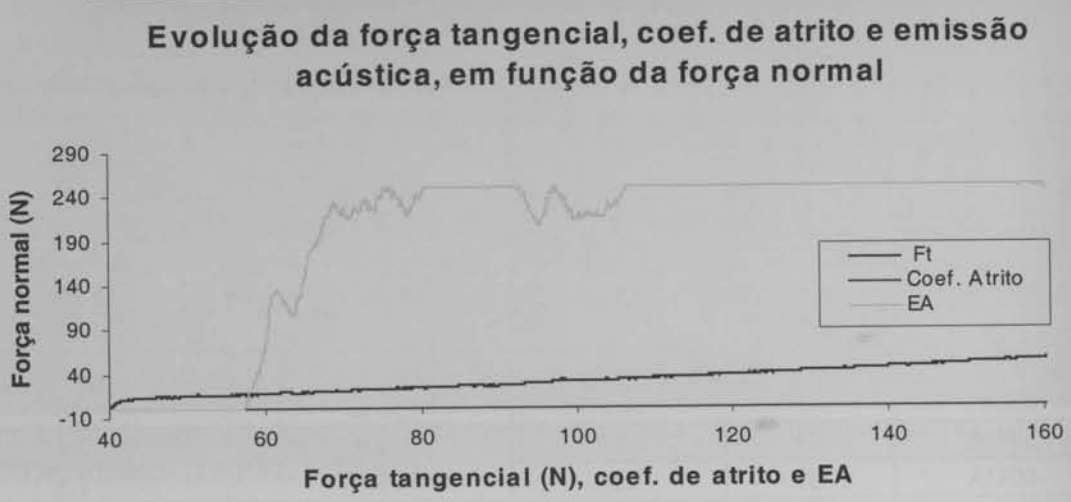




Figura 3.127 Imagem do sulco relativo ao "scratch-test", realizado sobre uma amostra revestida com um filme intermédio multi-camada de Ni/Cu/Cr, com uma carga normal compreendida entre 40 e 160N, e respectiva informação sobre a força tangencial, coeficiente de atrito e sinal de emissão acústica

Conforme se poderá verificar pela análise do gráfico anterior, registaram-se falhas no filme de Cr duro, com início aos 57.5 e 64N, podendo a primeira ser atribuída ao colapso coesivo, e a segunda a ruptura das forças de adesão. No entanto, a proximidade a que ambas ocorrem, e a observação do início do sulco, levam a crer que o colapso ao nível da coesão poderá ocorrer antes dos 40N, isto é, ainda com o indentador estático, e que as falhas registadas no gráfico, dizem respeito apenas à adesão. Deve ainda ser referido que, apesar de ter sido uma força normal máxima de 160N, o indentador não conseguiu atingir sequer a película de Ni, ficando-se pela película de Cu, facto que foi confirmado por microanálise de raios-X à parte final do sulco.

Relativamente aos filmes realizados por PVD, directamente sobre os substratos, ou sobre películas electrodepositadas de Ni/Cu, não foram realizados "scratch-test" sobre o conjunto, devido ao número diminuto de amostras disponíveis. No entanto, na deposição relativa às amostras 53UA, foi incluída uma lâmina de aço de construção, com vista ao estudo da adesão. O "scratch-test" efectuado sobre esta amostra, revelou falhas coesivas do Ti aos 4.12N, verificando-se simultaneamente o aparecimento do filme de Cu, depositado anteriormente. Continuando a incrementar a carga normal, foi possível constatar que o filme de Ti continua solidário com o Cu, verificando-se a fractura lateral do filme de Ti aos 13.6N. O filme de Cu, apresentou falhas coesivas e adesivas quase simultaneamente, para

uma carga normal de 23.4N. Foi também analisada a adesão do filme de Ti utilizado na amostra 59UA, quando depositado directamente sobre uma lâmina de aço. Neste caso, os resultados mostrara-se um pouco mais animadores, tendo sido registada a falha coesiva aos 25.6N e a falha adesiva aos 37.2N. Mesmo assim, os valores registados encontram-se muito aquém daquilo que era previsível.

### 3.12.2.3 Análise da rugosidade dos filmes intermédios utilizados na quinta série de deposições CVD

A análise da rugosidade dos filmes intermédios multi-camada, utilizados nesta fase de deposições, foi efectuada com o mesmo equipamento utilizado anteriormente para o efeito. Foram igualmente efectuadas três apalpações, em zonas distintas de cada amostra. Nas amostras providas apenas de filmes realizados por PVD, que mantinham a textura do substrato, as apalpações foram efectuadas no sentido perpendicular à orientação das estrias deixadas pela rectificação. O valor médio das medições efectuadas, pode ser consultado na tabela 3.28.

Tabela 3.28 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$, para os filmes intermédios compósitos utilizados na quinta fase de deposições

| Referência | Filme intermédio multi-camada | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|---|
| CC | Ni/Cu/Cr | 0.47 | 2.45 | 3.21 |
| 53UA | Cu/Ti | 0.71 | 5.44 | 6.37 |
| 54UA | Cu/Si | 0.51 | 3.38 | 4.39 |
| 55UA | Cu/Ti | 0.60 | 3.83 | 5.11 |
| 56UA | Cu/Ti/Cu/Ti | 0.50 | 3.21 | 3.89 |
| 57UA | Cu/Ti/Ti | 0.51 | 3.46 | 4.33 |
| 58UA | Cu/Ti | 0.83 | 6.97 | 10.62 |
| 59UA | Cu/Ti | 0.79 | 7.48 | 11.50 |
| 60UA | Cu/Si | 0.71 | 5.13 | 6.98 |
| 61UA | Cu/Ti/Ti | 0.80 | 4.66 | 5.14 |

Conforme poderá ser constatado pela observação da tabela anterior, não é líquido que as amostras providas de filmes electrodepositados de Ni/Cu, apresentem rugosidades menores. Este facto é até reforçado pelo valor máximo da rugosidade $R_a$, o qual foi medido precisamente sobre a amostra 58UA, provida dessas películas electrodepositadas. Poderá assim depreender-se que a diminuição da rugosidade do conjunto Ni/Cu/Cr, não se fica a dever às primeiras duas películas depositadas, mas sim à película de Cr duro, depositada por último. Verifica-se assim, que as películas de Ni/Cu electrodepositadas, transformam a textura bem orientada da superfície dos substratos, noutra mais aleatória, mas provida de uma rugosidade $R_a$ muito semelhante, devido aos picos criados pela deposição de películas espessas de Cu. Por outro lado, os valores registados, também não permitem concluir que o incremento da espessura das películas depositadas por PVD, contribua para a diminuição da rugosidade.

### 3.12.3 Preparação das amostras revestidas com filmes intermédios multi-camada, para a síntese de diamante

Como os filmes de Cr duro, apresentaram alguma dificuldade de nucleação de diamante, na segunda fase de deposições CVD, foi entendido como conveniente reforçar a atenção sobre este aspecto, nesta quinta fase de deposições. Com vista a melhorar a densidade de nucleação do diamante, foi efectuada uma experiência preliminar com uma amostra revestida com o filme intermédio electrodepositado de Ni/Cu/Cr, utilizando a preparação do tipo C. Como os resultados obtidos, não corresponderam ao esperado, foi procurada uma nova metodologia, designada por D (ver tabela 3.8), que congregasse os procedimentos mais convenientes das metodologias B e C.

Para as restantes amostras, foi adoptada a metodologia do tipo C.

### 3.12.4 Parâmetros de deposição CVD

Atendendo aos bons resultados obtidos na série de deposições CVD anterior, e ao número diminuto de amostras disponíveis, foi entendido como mais correcto orientar o trabalho numa nova direcção, procurando analisar os fenómenos que poderiam estar na origem do sucesso ou fracasso destas deposições. Assim, os parâmetros seleccionados assumiram sempre valores muito próximos daqueles que tinham produzido os melhores efeitos, na série de deposições anterior.

Atendendo ao escasso tempo disponível para estas experiências, e aos resultados obtidos, o estudo das melhores condições de deposição nestes filmes intermédios, não se pode considerar esgotado. Na tabela 3.29, poderão ser observados os parâmetros utilizados, nas diferentes deposições efectuadas sobre cada um dos filmes intermédios utilizado.

Sobre as amostras providas de um filme multi-camada totalmente realizado por electrodeposição, ainda foi ajustada a potência de microondas, com vista a melhorar os resultados obtidos. No fim de cada deposição, as amostras foram sujeitas a uma inspecção no microscópio óptico, por forma a corrigir os parâmetros de deposição no sentido entendido como mais correcto, ou abandonar as deposições sobre aquele tipo de filme intermédio.

O tempo de deposição de cinco horas, inicialmente estabelecido como padrão para todas as deposições, acabou por não ser utilizado na síntese sobre algumas amostras, atendendo ao insucesso das deposições efectuadas em amostras idênticas. Deve, no entanto, ressalvar-se o caso das amostras 55UA, cuja observação a microscópio óptico do filme resultante da primeira deposição (2 horas), levantou algumas perspectivas de sucesso para deposições mais longas, conduzindo à realização de um filme com 54 horas de tempo de deposição. Os resultados poderão ser observados mais adiante.

Nesta série de deposições, à semelhança da anterior, apenas foi utilizado o suporte de substratos 'quente'. Todas as deposições efectuadas nesta série, puderam contar com $O_2$ na mistura gasosa de alimentação.

Tabela 3.29 Parâmetros de deposição utilizados na quinta fase dos trabalhos experimentais

| N.º da deposição | Substrato | Filme intermédio | Referência da amostra | Potência | Pressão | Fluxo de $H_2$ | Fluxo de $CH_4$ | Fluxo de $O_2$ | Suporte | Temperatura no termopar | Tempo de deposição | Tempo de arrefecimento |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | W | Torr | sccm | sccm | sccm | | °C | h | h |
| 91 | Ark J 31 | Ni/Cu/Cr | CC1 | 1050 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 123 | 5 | 1 |
| 92 | Ark J 31 | Ni/Cu/Cr | CC2 | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 118 | 5 | 1 |
| 93 | Ark J 31 | Ni/Cu/Cr | CC3 | 900 | 70 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 107 | 5 | 1 |
| 94 | Ark J 31 | Cu/Ti | 53UA | 1100 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 125 | 5 | 1 |
| 95 | Ark J 31 | Cu/Si | 54UA | 1100 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 124 | 2 | 1 |
| 96 | Ark J 31 | Cu/Ti | 55UA.1 | 1050 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 121 | 2 | 1 |
| 97 | Ark J 31 | Cu/Ti | 55UA.2 | 1050 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 122 | 54 | 1 |
| 98 | Ark J 31 | Cu/Ti/Cu/Ti | 56UA | 1050 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 121 | 2 | 1 |
| 99 | Ark J 31 | Cu/Ti/Ti | 57UA | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 119 | 2 | 1 |
| 100 | Ark J 31 | Cu/Ti | 58UA | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 116 | 2 | 1 |
| 101 | Ark J 31 | Cu/Ti | 59UA | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 115 | 5 | 1 |
| 102 | Ark J 31 | Cu/Si | 60UA | 1000 | 65 | 300 | 30+15 | 1.5 | Quente | 116 | 5 | 1 |
| 103 | Ark J 31 | Cu/Ti/Ti | 61UA | 1000 | 65 | 300 | 30+9 | 1.5 | Quente | 112 | 5 | 1 |

Finda esta série de deposições, as amostras foram sujeitas a diversas análises, com vista à sua caracterização, e à detecção dos fenómenos que poderão ter estado na origem dos insucessos registados.

### 3.12.5 Análise dos resultados

#### 3.12.5.1 Análise SEM das deposições efectuadas

A análise por microscópio óptico, já tinha permitido constatar que, de uma forma geral, todas as amostras apresentavam problemas suficientemente graves, para não poderem ser resolvidos com recurso ao simples ajuste de um ou mais parâmetros de deposição. A análise por microscopia electrónica de varrimento, confirmou isso mesmo.

A observação das deposições efectuadas sobre substratos providos de um filme multi-camada totalmente realizado por electrodeposição, permitiu verificar que a densidade de nucleação sobre o filme electrodepositado de Cr duro é muito boa, e que o crescimento se efectua de uma forma bastante uniforme, sem predominância de agregados de cristalites. No entanto, as tensões de origem térmica desenvolvidas no filme de diamante, durante o arrefecimento, provocaram o colapso do filme. A forma como as fracturas dos filmes de

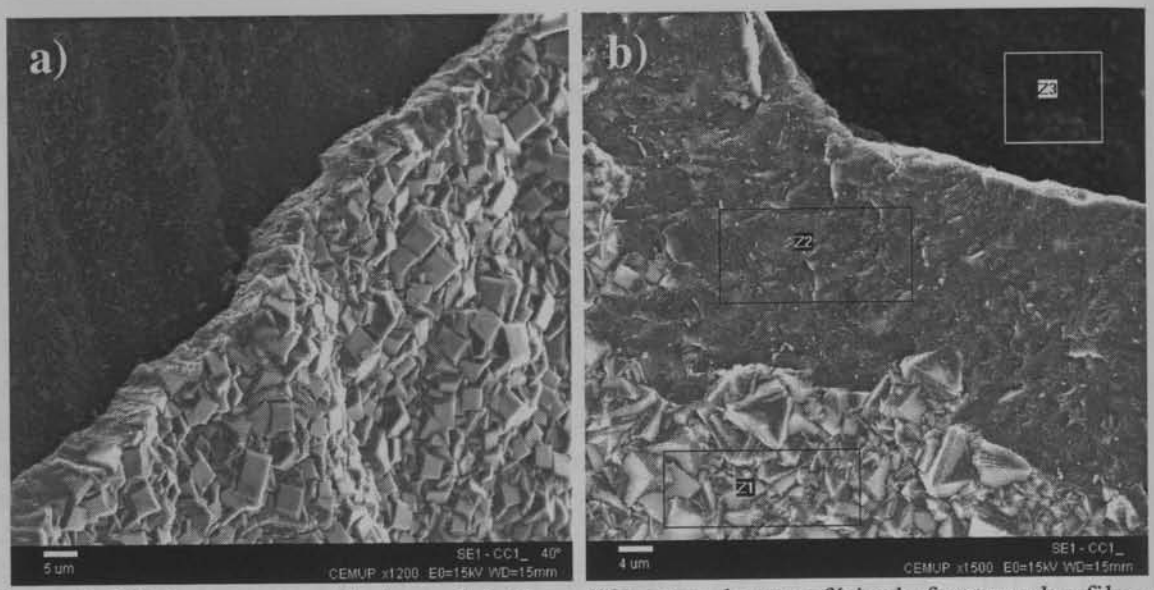



Figura 3.128 Imagens que ilustram dois tipos diferentes de superfície de fractura dos filmes de diamante, registados na amostra CC1 ((a) vista a 40° (x1200) e (b) vista de topo (x1500))

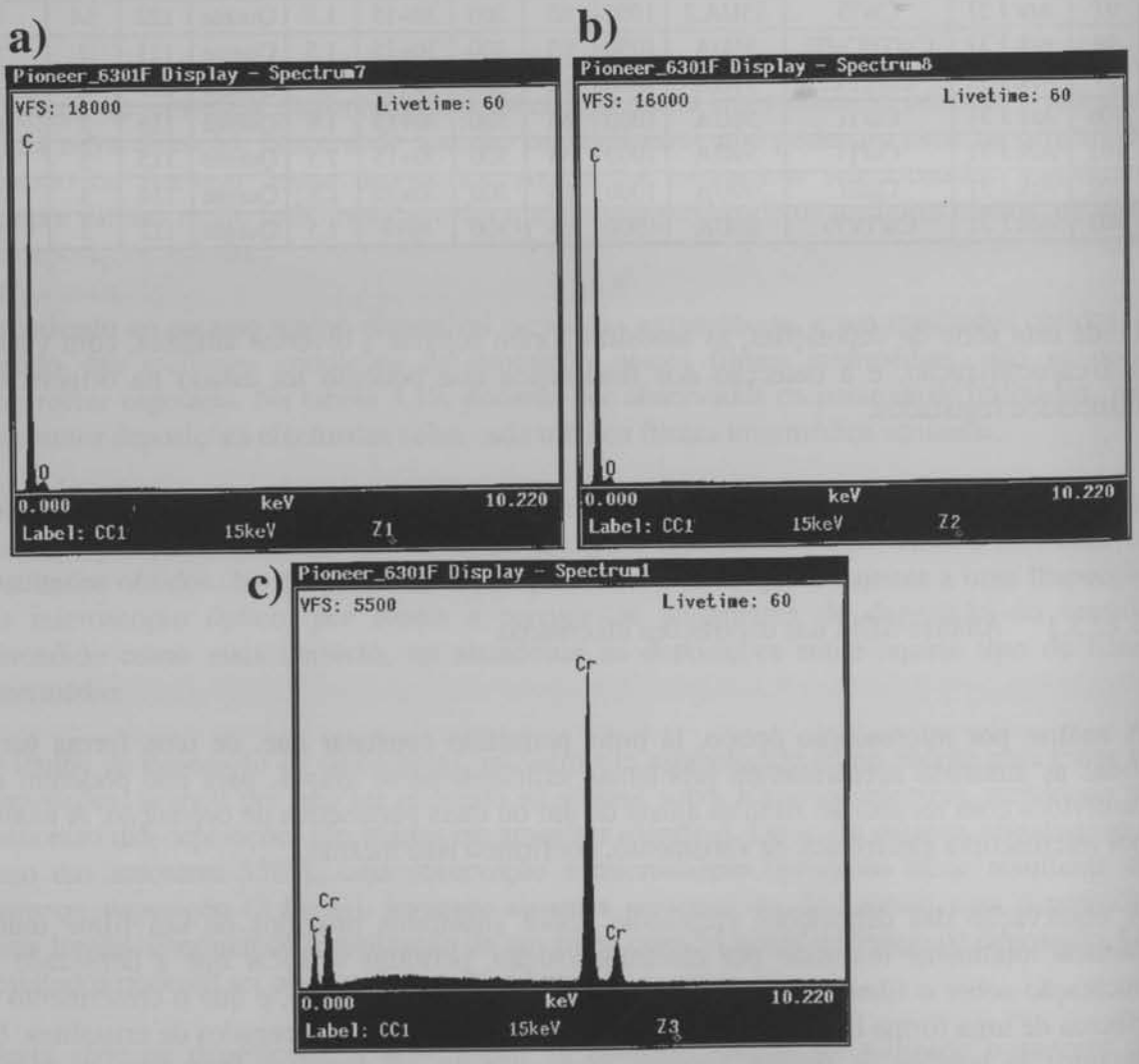



Figura 3.129 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2 e (c) Z3, da figura 3.128 (c)

diamante se sucedem na superfície, podem ser observadas na figura 3.128, referente à amostra CC1. Essas fracturas, em determinadas zonas, deixaram a descoberto uma película de tonalidade cinzenta e textura homogénea, a qual foi alvo de uma microanálise por raios-X. Os espectros resultantes, poderão ser observados na figura 3.129. Examinando esses espectros, poderemos constatar que, tanto a zona 1 como a 2, se referem apenas a diamante (e vestígios de O), enquanto a zona 3 revela essencialmente a presença do Cr, relativa à última película do filme intermédio, e algum C, provavelmente devido a fragmentos de diamante que ficaram solidários com o filme intermédio, quando da delaminação. O facto das zonas 1 e 2 revelarem apenas a presença de C sob a forma de diamante (confirmado por espectroscopia Raman), permite constatar que, a partir da interface, se forma uma película de diamante que possui uma morfologia mais lisa, a qual dá origem a uma outra película, também de diamante, com uma morfologia mais acidentada. Em algumas zonas, a fractura é comum às duas películas, enquanto noutras se verificam linhas bem distintas de fractura, denotando que existe uma espécie de interface que apresenta alguma vulnerabilidade, para determinados estados de tensão.

À semelhança da amostra CC1, também a amostra CC2 apresentou algumas delaminações e fracturas do filme de diamante sintetizado. O resultado do avolumar de tensões, numa depressão do substrato/filme intermédio multi-camada, poderá ser observado na figura 3.130.

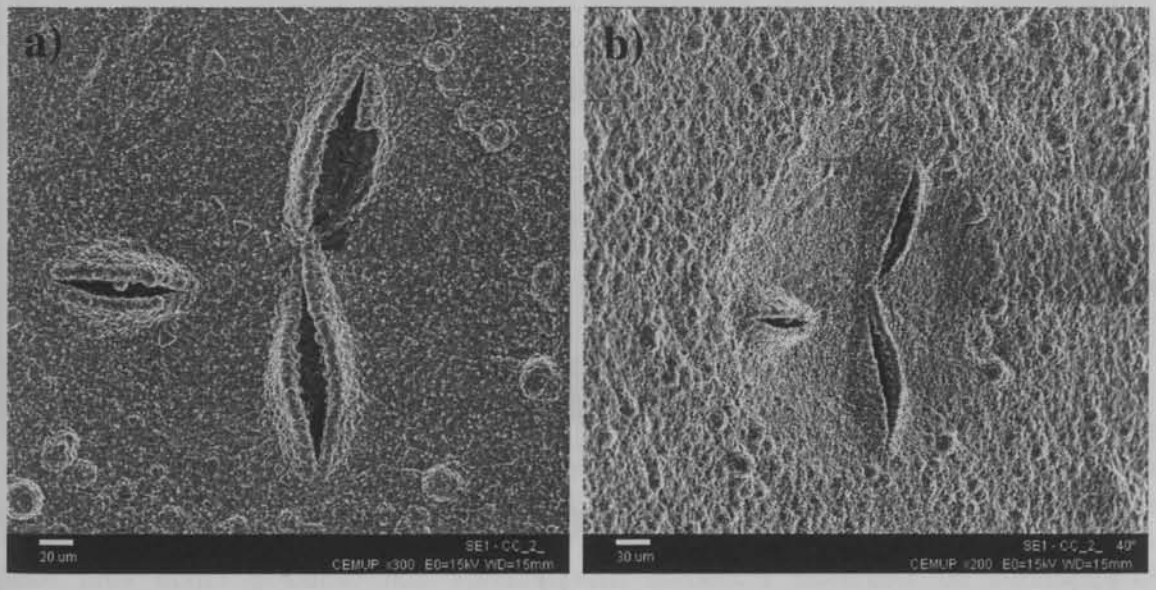



Figura 3.130 Imagens que ilustram a fractura do filme de diamante, como resultado de um estado de tensão menos favorável, devido a uma depressão do substrato/filme intermédio ((a) vista de topo (x300) e (b) vista a 40° (x200))

A abertura destas fendas, permitiu realizar uma análise mais minuciosa do sistema de fractura presente nestes casos. Para o efeito, a amostra foi posicionada de forma a que o feixe do sistema SEM/EDS pudesse incidir de forma adequada na superfície de fractura, permitindo assim o registo fotográfico e a análise por raios-X da superfície de fractura, correspondente à zona interna da fissura. As imagens, e respectivos espectros de raios-X, poderão ser observados nas figuras 3.131 e 3.132, respectivamente.

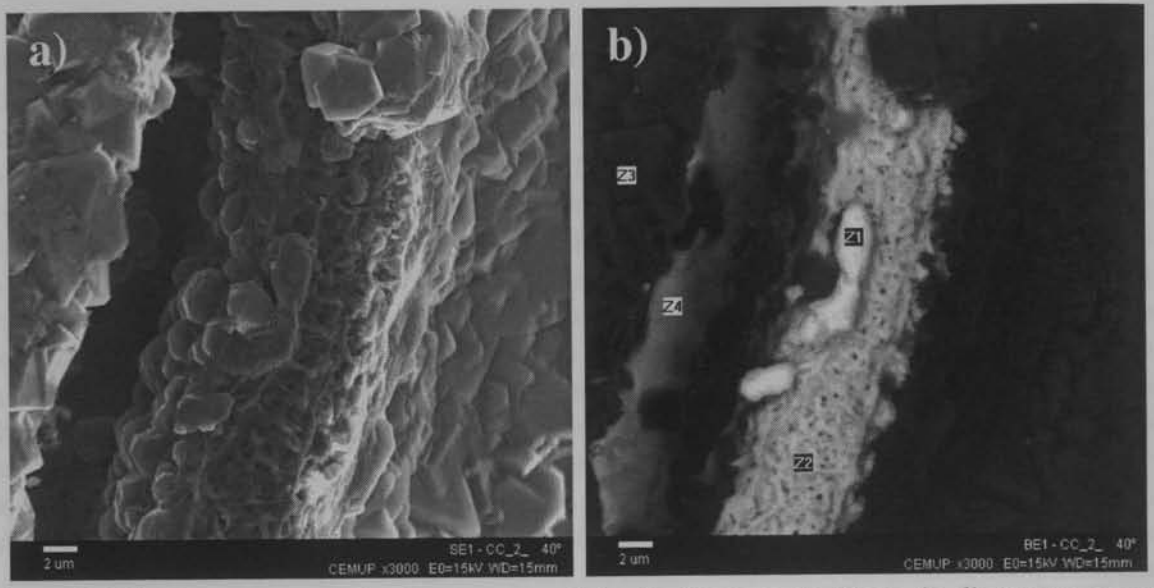



Figura 3.131 Imagens que ilustram a superfície de fractura do filme de diamante, numa zona interna de uma das fissuras da figura 1.130 ((a) electrões secundários e (b) rectrodifundidos (x3000, vista a 40º))

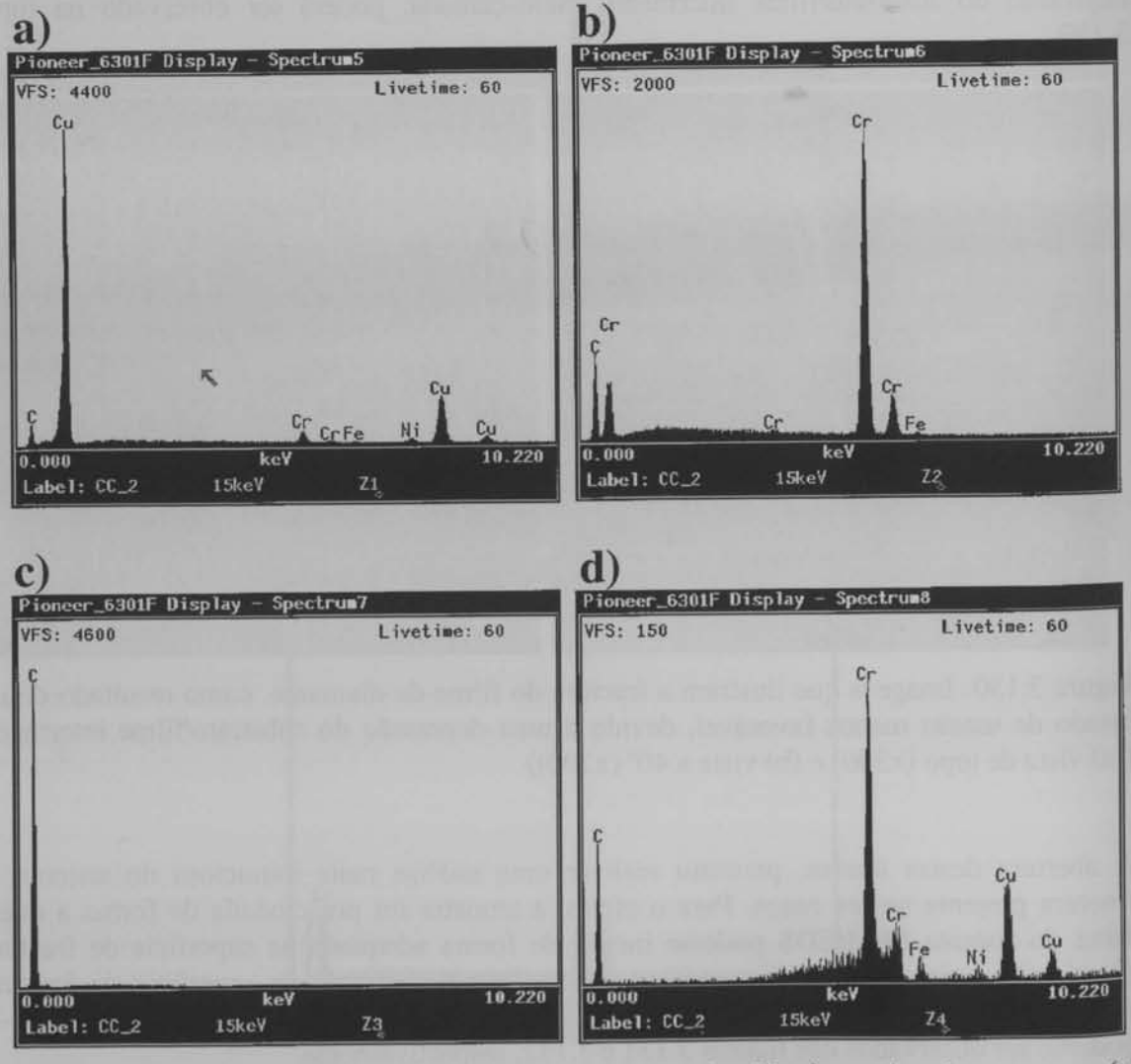



Figura 3.132 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, (b) Z2, (c) Z3 e (d) Z4, da figura 3.131 (b)

A análise dos espectros, permite constatar que a delaminação ocorre na interface filme de diamante/filme de Cr, já que o espectro recolhido sobre a zona 4, correspondente ao plano base de onde o filme delaminado se libertou, revela uma forte presença de Cr. No entanto, a presença de Cu na zona 1 da mesma imagem, revela que poderá ter sido aberta uma fissura de menores dimensões no filme de Cr, a qual permitiu a difusão de algum Cu a partir do filme intermédio.

Além destas fissuras, a amostra apresentava ainda outras zonas delaminadas. As superfícies de fractura do filme de diamante, nalgumas dessas zonas, poderão ser examinadas na figura 3.133. Na imagem (b) dessa mesma figura, poderão ainda ser observados vestígios da fissura que deu origem à delaminação do filme.

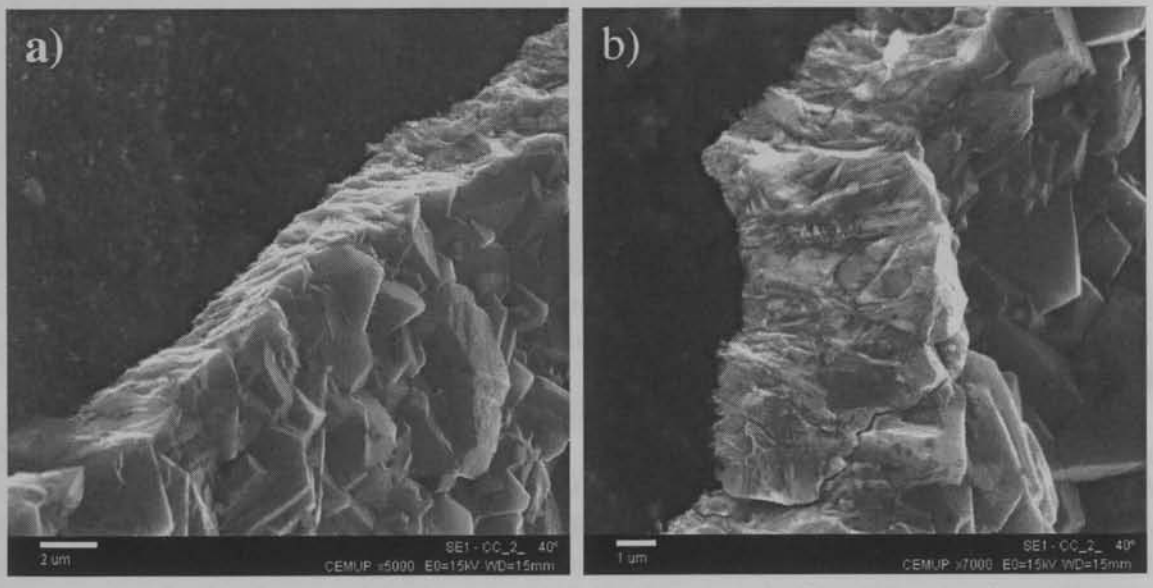



Figura 3.133 Imagens que ilustram a superfície de fractura do filme sintetizado na amostra CC2 (vista a 40º) ((a) (x5000) e (b) (x7000))

Observando as imagens (a) da figura 3.128 e 3.133, poderá constatar-se a diferença de morfologia existente entre ambas. Enquanto a amostra CC1, apresenta hábitos de crescimento declaradamente do tipo (100), a amostra CC2 apresenta uma miscelânea de hábitos de crescimento, misturados com uma quantidade significativa de maclas ("*twins*"). Tanto uma como a outra, não apresentavam tendência manifesta de formação de aglomerados de cristalites. Conforme poderá ser observado na tabela 3.28, a única alteração introduzida nos parâmetros de deposição entre a amostra CC1 e CC2, foi uma redução de 50W na potência de microondas. O óptimo aspecto apresentado pela superfície da amostra CC1, demonstra que o conjunto de parâmetros seleccionado para essa deposição, permite a síntese de filmes de diamante de qualidade muito boa, e com uma taxa de crescimento ligeiramente superior a $1\mu m.h^{-1}$. Este facto, tinha sido já constatado, na série de deposições anterior. Torna-se então necessário rever a constituição do filme intermédio, de forma a que as tensões de origem térmica que estão na base das fracturas que ocorrerem nos filmes, sejam debeladas.

A redução de 100W na potência de microondas, acompanhada de um incremento de 5Torr da pressão no interior do reactor, impostas à amostra CC3, não produziu os efeitos desejados. Esta amostra, apesar de apresentar um filme com uma morfologia aceitável

(possuía indícios de formação de aglomerados de cristalites), destacou-se em grande parte da superfície, deixando pequenos fragmentos solidários com o filme intermédio/substrato. Essas situações, poderão ser observadas nas imagens da figura 3.134.

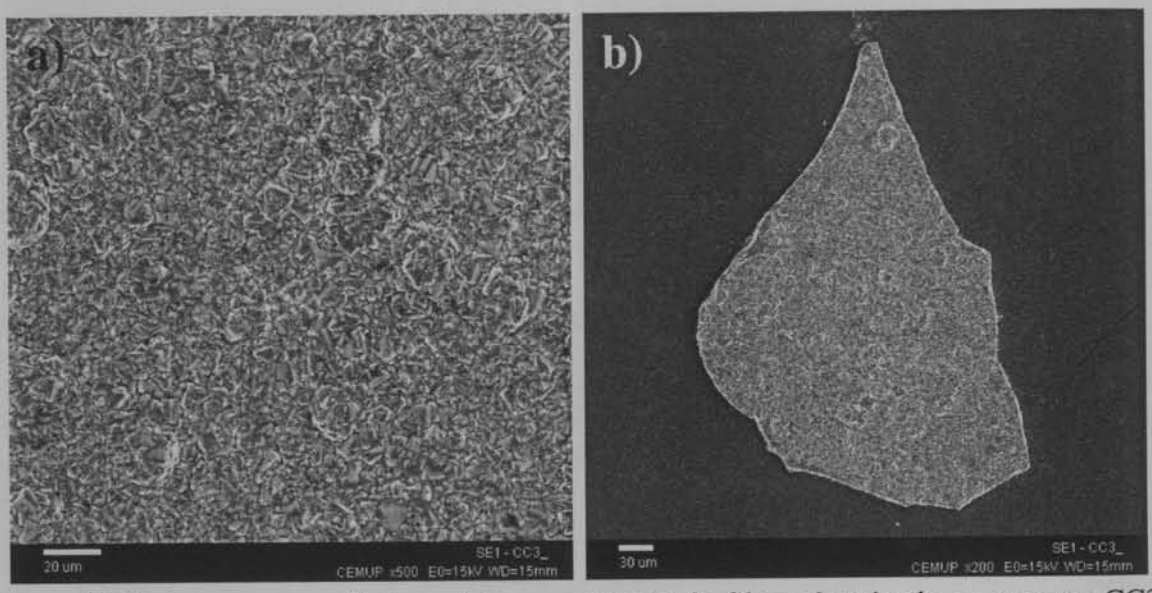



Figura 3.134 Imagens que ilustram (a) a morfologia do filme sintetizado na amostra CC3 (x500) e (b) a forma como os fragmentos do filme ficaram dispersos sobre a superfície da amostra, após o arrefecimento (x200)

Quanto às amostras restantes, em que a(s) última(s) película(s) depositada(s) tinham sido realizadas por PVD, apresentaram essencialmente dois tipos de comportamento distinto: (i) ou revelavam uma densidade de nucleação e morfologia relativamente boas, mas apresentavam um número muito elevado de fracturas e de delaminações (todas as amostras, excepto 55UA.2 e 61UA), ou (ii) apresentavam grandes problemas de nucleação (61UA).

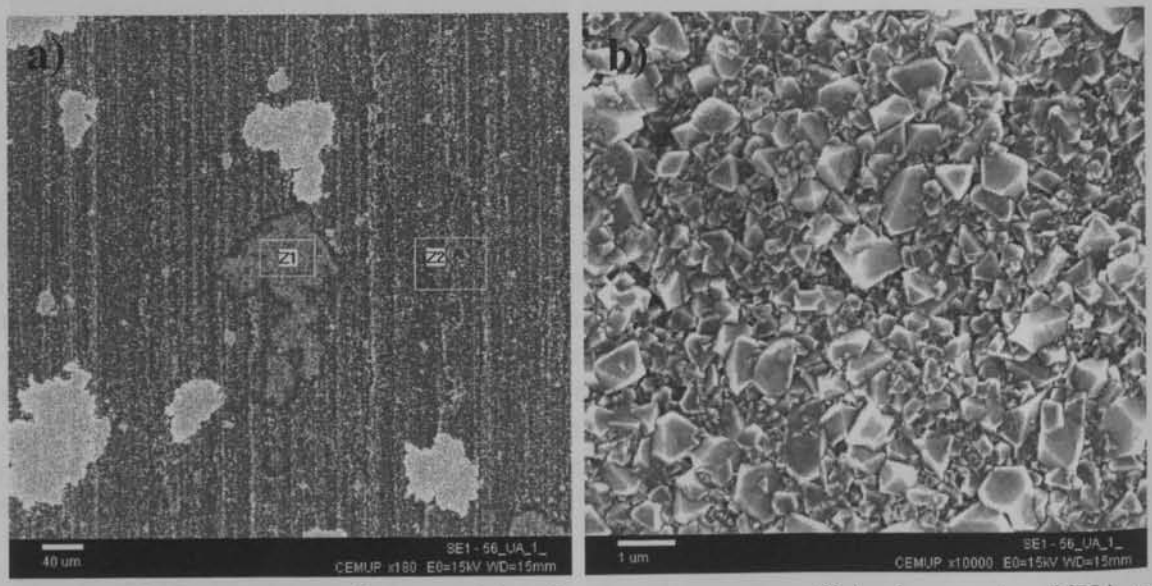



Figura 3.135 Imagens que ilustram (a) a forma como a superfície da amostra 56UA se apresentava no final das deposições (x 180), e (b) a grande heterogeneidade do tamanho do grão, verificada nesta amostra (x10000)

A figura 3.135 (a), ilustra a forma como a superfície da amostra 56UA se apresentava, depois de concluída a síntese do diamante. Visto existirem duas tonalidades de fragmentos sobre a superfície da amostra, foram realizadas microanálises de raios-X, para tentar clarificar os fenómenos ocorridos. Os respectivos espectros, poderão ser observados na figura 3.136.

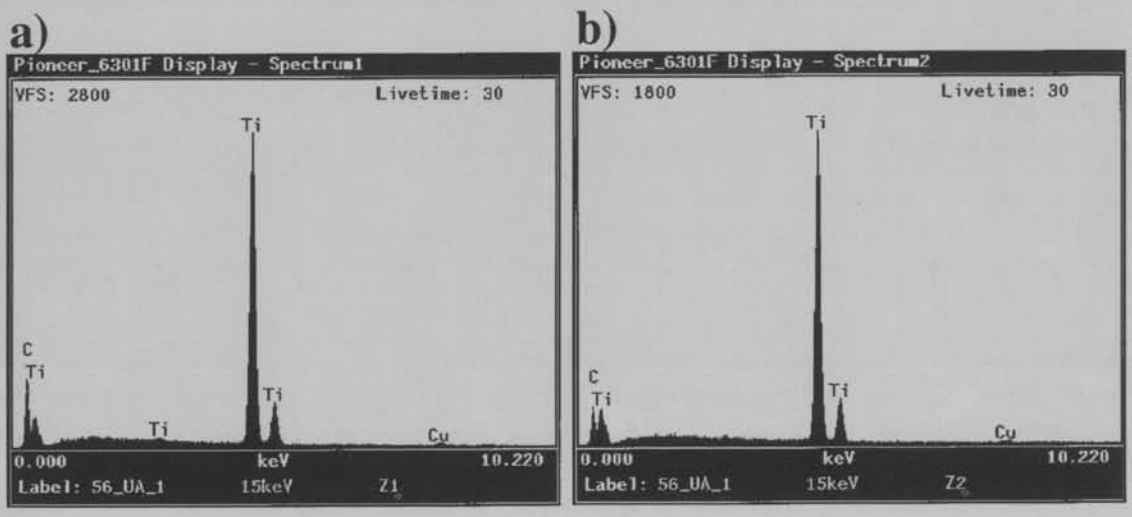



Figura 3.136 Espectros resultantes da microanálise por raios-X, efectuada sobre as zonas (a) Z1, e (b) Z2, da figura 3.135 (a)

Conforme se poderá constatar pela análise da imagem (a) da figura 3.135, existe um fundo escuro, que corresponderá maioritariamente a uma das películas depositadas por PVD, designado na figura por zona 1, existem fragmentos mais escuros, que correspondem a estilhaços de filme de diamante que, depois de se desprenderem da amostra, voltaram a cair sobre a superfície da mesma, mas voltados com a interface para cima, e que foram designados por zona 2, e existem ainda os fragmentos do próprio filme de diamante (parcelas mais claras), ainda aparentando alguma adesão à amostra. A análise dos espectros de raios-X, permite constatar que a delaminação ocorre ao longo de uma das películas de Ti (PVD), pois tanto a face liberta do filme intermédio (zona 1), como a contraface do fragmentos do filme (zona 2), revelam uma forte presença de Ti. Este facto, prova que existem forças de ligação fortes entre o filme de diamante sintetizado, e a película de Ti realizada por PVD. Por outro lado, a adesão entre as diversas películas que constituem o filme intermédio multi-camada, mostra também uma boa coesão, já que a ruptura acaba por ocorrer ao longo da última película de Ti, devido a uma falha de coesão intrínseca, perante as tensões de origem térmica geradas na interface filme de diamante/filme de Ti.

Na amostra 57UA, este efeito foi ainda mais evidente. Conforme se poderá constatar pela observação da figura 3.137, apesar de se ter verificado uma óptima nucleação, e de a morfologia ser aceitável, o filme de diamante encontrava-se muito fracturado. Os fragmentos de filme de diamante que se mantiveram solidários com a amostra, encontravam-se distribuídos ao longo de linhas paralelas, as quais correspondem às estrias de maquinagem, deixadas propositadamente na superfície pela mó de rectificação, com os objectivos atrás enunciados. A explicação para o sucedido, assenta mais uma vez na diferença de coeficientes de expansão térmica do diamante, comparativamente ao do aço, utilizado como substrato, conforme poderá ser observado no diagrama esquemático da figura 3.138.

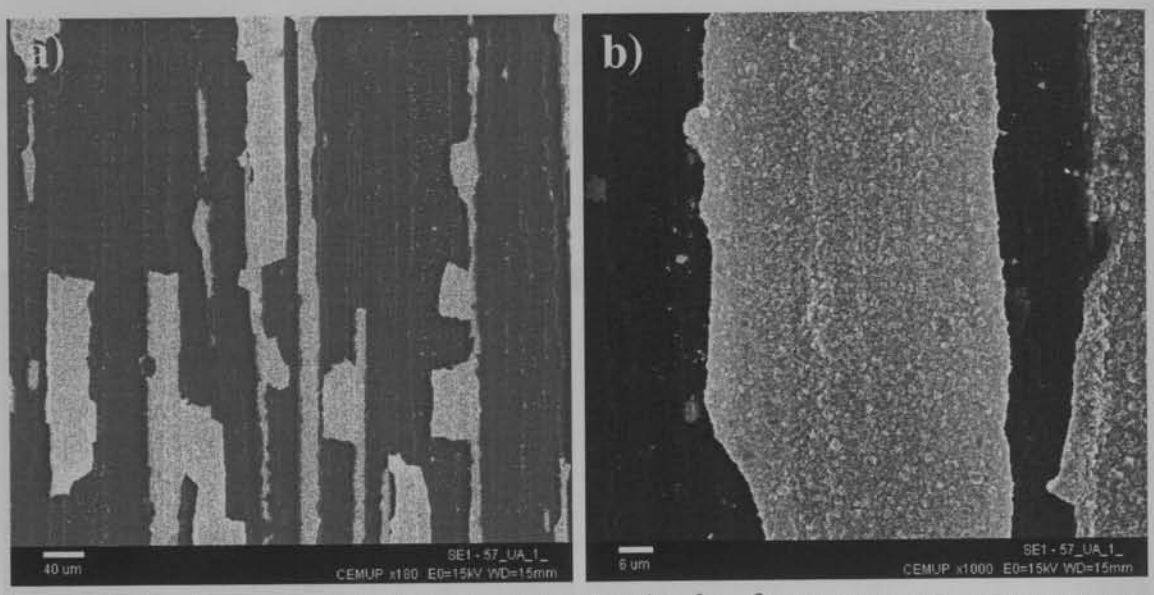



Figura 3.137 Imagens que ilustram a geometria dos fragmentos que permaneceram aderentes à superfície da amostra 57UA, após a conclusão da deposição ((a) (x180) e (b) (x1000))

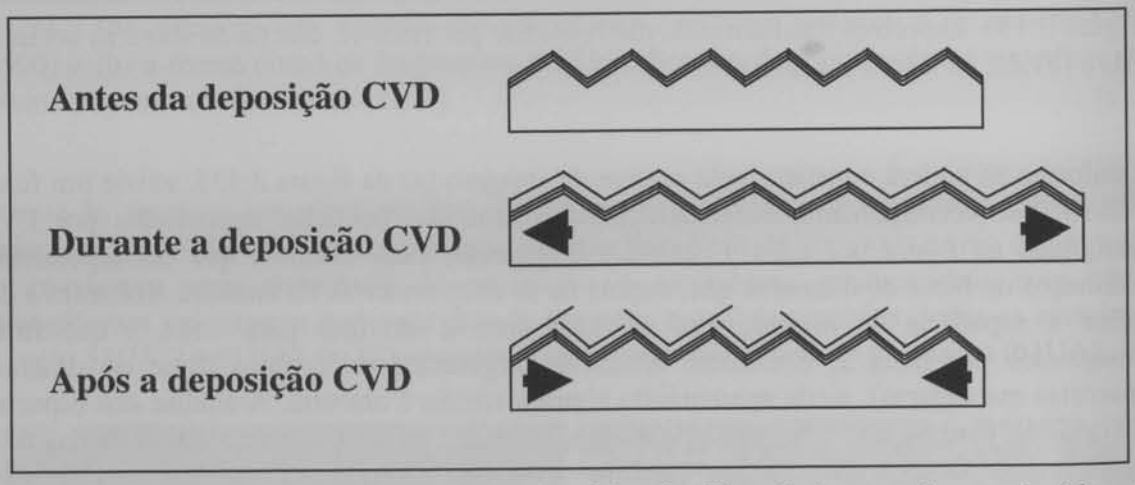



Figura 3.138 Representação esquemática do efeito de dilatação/contracção, produzido nas estrias da amostra e filme de diamante, durante o processo CVD

A observação, em menor escala, deste fenómeno na amostra 55UA.1, fez supor que os efeitos negativos poderiam ser minimizados, ou mesmo eliminados, caso o filme de diamante ultrapassasse uma espessura crítica, em que a textura orientada do substrato, deixasse de contribuir para a instalação de um estado de tensão na interface, ainda mais elevado. Com base neste pressuposto, foi efectuada uma deposição longa sobre uma amostra do tipo 55UA, com vista a analisar os fenómenos entretanto ocorridos.

Esta deposição, efectuada ao longo de 54 horas, permitiu obter um filme de diamante com uma morfologia baseada essencialmente em hábitos de crescimento do tipo (111), bastante espesso. As imagens da figura 3.139, ilustram a morfologia deste filme. No entanto, as fissuras induzidas pelas tensões de origem térmica, provocaram o colapso do mesmo, embora sem uma direcção preferencial de fractura, conforme pode ser observado nas imagens da figura 3.140. O filme de diamante, ao destacar-se da amostra, trouxe solidário

consigo uma fina película de Ti, a qual assume uma tonalidade mais brilhante na imagem (b) da figura 3.141.

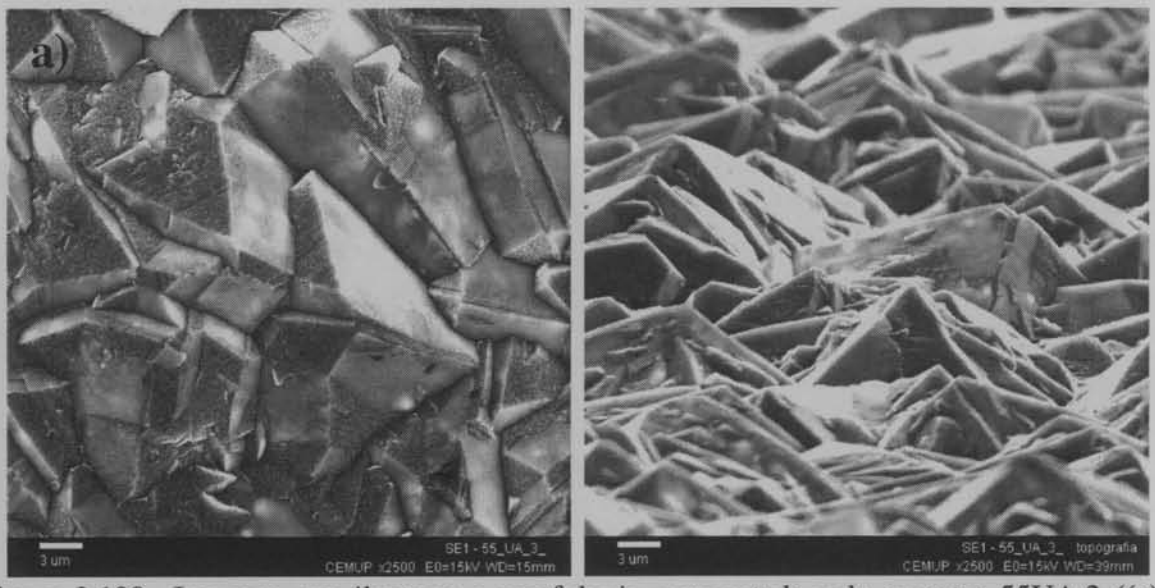



Figura 3.139 Imagens que ilustram a morfologia apresentada pela amostra 55UA.2 ((a) (x2500) e (b) (x2500) (vista a 25º))

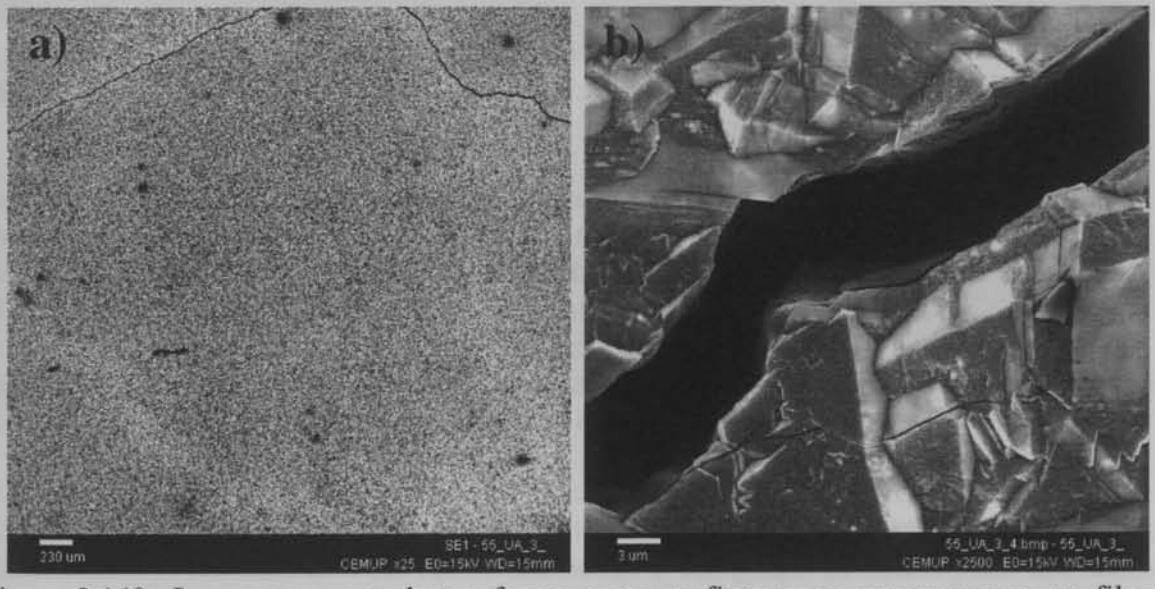



Figura 3.140 Imagens que revelam a forma como as fissuras se apresentavam, no filme desenvolvido sobre a amostra 55UA.2 ((a) (x25) e (b) (x2500))

A fractura do filme obtido sobre a amostra 55UA.2, permitiu a análise da secção transversal do filme, a qual poderá ser observada na figura 3.141. Foi também possível medir a espessura do filme (55μm), e relacioná-la com o tempo de deposição (54h), permitindo assim determinar a taxa de deposição/crescimento, que atingiu o valor de $1\mu m \cdot h^{-1}$. Este valor situa-se bastante abaixo da taxa de crescimento registada sobre a amostra CT1, da série de deposições anterior, a qual atingiu os $2.4\ \mu m \cdot h^{-1}$. A explicação para esta diferença tão acentuada, não poderá recair unicamente sobre as ligeiras diferenças de parâmetros, impostos nas duas amostras: decréscimo de 50W na potência de microondas, e incremento

de 5Torr na pressão no interior do reactor. No entanto, a espessura do filme multi-camada de Cu/Ti na amostra 55UA.2 totalizava apenas cerca de 7μm, enquanto a do filme de Ni/Cu/Ti, utilizada na série anterior, totalizava cerca de 40μm. Este facto, poderá indiciar que a influência nefasta do substrato, se tenha feito sentir de forma mais evidente no caso da amostra 55UA.2, do que na amostra CT11, mais protegida pelo filme intermédio multi-camada mais espesso.

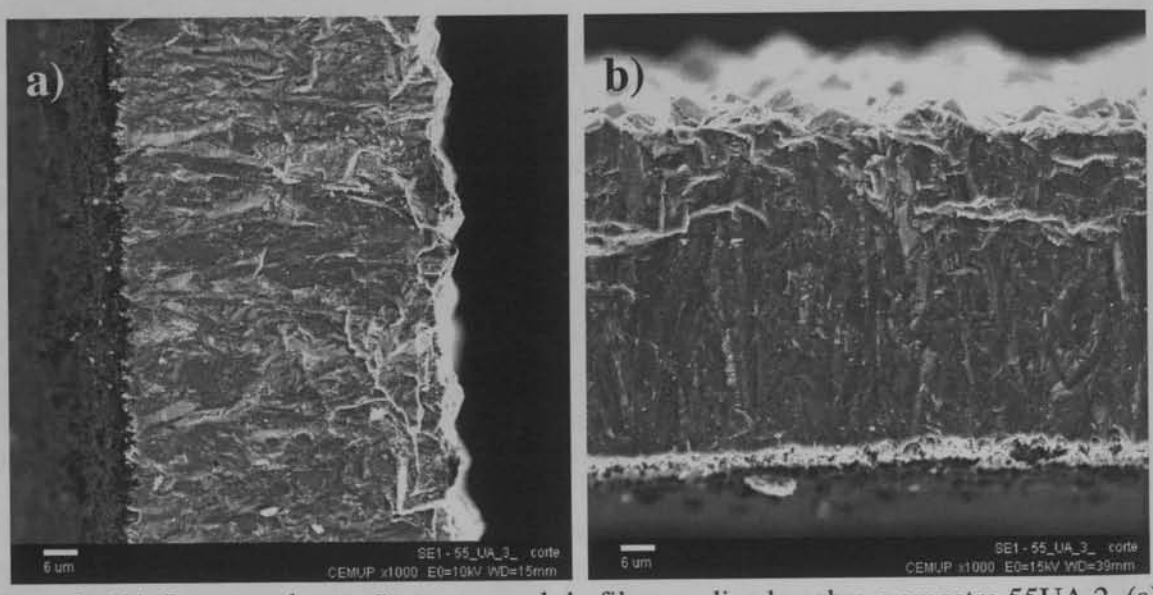



Figura 3.141 Imagens da secção transversal do filme realizado sobre a amostra 55UA.2, (a) ainda solidário com o filme intermédio e o substrato, e (b) já destacado da amostra (x1000)

A amostra 61UA, apresentou um comportamento algo invulgar, facto que obrigou a uma análise mais apurada do sucedido. Ao contrário das outras, a amostra 61UA apresentou grandes dificuldades de nucleação. Atendendo à proximidade existente entre os parâmetros utilizados na síntese desta amostra, relativamente aos parâmetros das restantes amostras, não poderá ser atribuído a esse factor, uma mudança tão radical de comportamento. Deve entretanto ser referido, que a preparação com vista à melhoria da nucleação imposta a esta amostra, foi exactamente igual à utilizada nas amostras congéneres.

Analisando a superfície da amostra, facilmente se constatou que a densidade de nucleação junto aos bordos, era substancialmente maior do que a registada no centro da amostra. Esta observação, indicia desde logo que a temperatura na superfície da amostra, estava no limiar de ser favorável, ou não, à síntese de diamante. A observação da superfície da amostra com ampliações maiores, permitiu constatar que existia uma enorme variedade de tamanhos de cristalites, denotando que as maiores tinham sido as primeiras a desenvolverem-se na superfície, mas, devido às condições de síntese desfavoráveis, o processo desfasou-se bastante no tempo, conduzindo a fortes heterogeneidades no tamanho das cristalites.

Além disso, foi possível constatar que, em situações desfavoráveis de nucleação, esta ocorre preferencialmente em locais de maior energia, conforme foi referido na revisão bibliográfica. Essa situação está bem patente na imagem (b) da figura 3.142, onde a nucleação ocorreu de forma mais acentuada, ao longo dos picos formados entre os sulcos provenientes da rectificação.

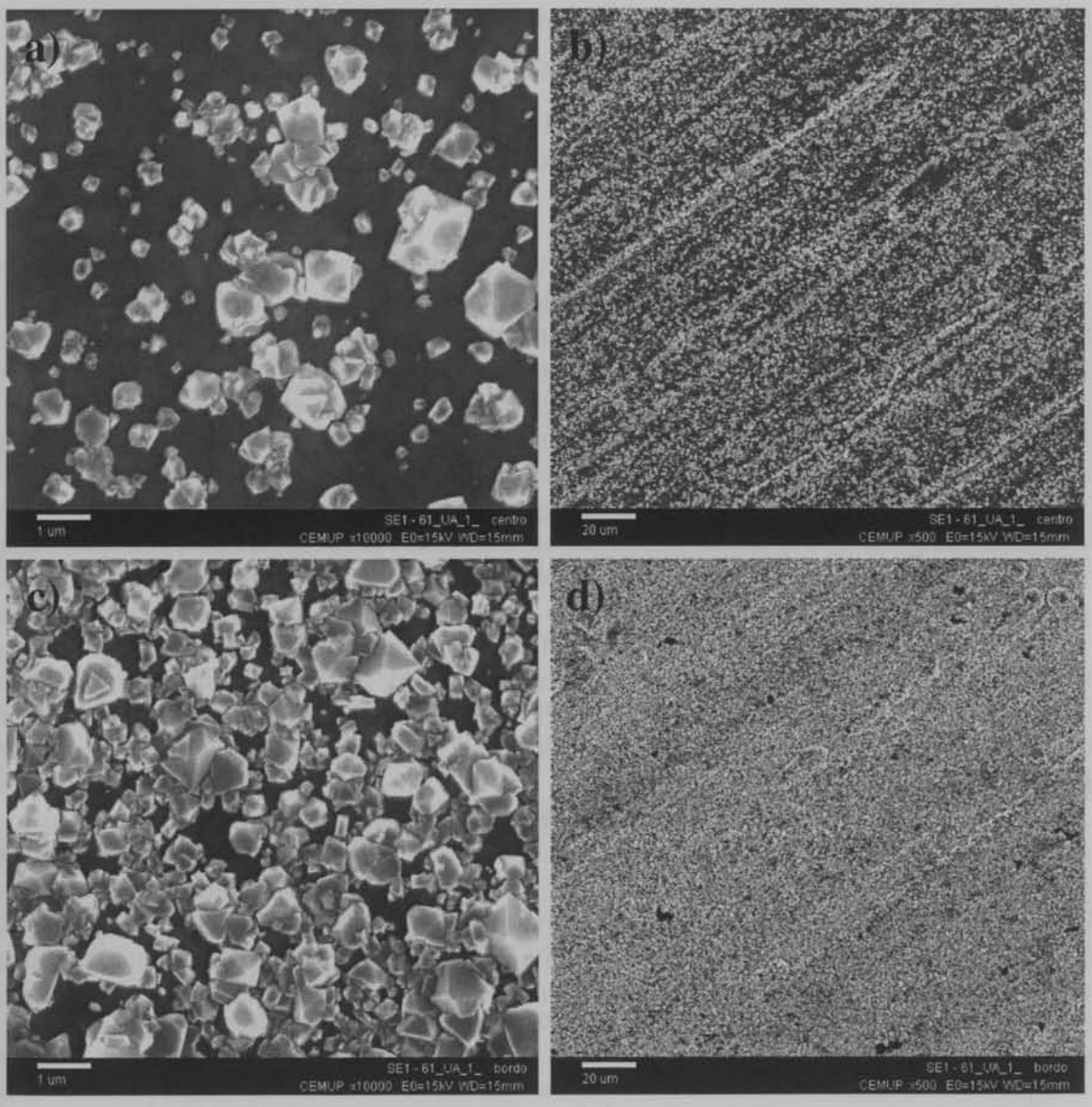



Figura 3.142 Imagens da nucleação registada sobre ((a) e (b)) o centro e ((c) e (d)) o bordo da amostra 61UA ((x10000) e (x500))

Os fenómenos que estiveram na origem das falhas registadas nesta série de deposições, tinham sido já identificados em séries anteriores, e corrigidos na maior parte dos casos, tendo sido alcançado algum sucesso na série de deposições anterior. A diferença de comportamento dos filmes de Cu utilizados nesta série, relativamente aos da série anterior, assenta essencialmente em dois factores: (i) espessura insuficiente dos filmes de Cu utilizados nesta série, facto que não permitiu uma deformação plástica tão acentuada como na série de deposições anterior, não permitindo assim um relaxamento adequado das tensões na interface, e (ii) a densidade demasiado elevada dos filmes de Cu e Ti, realizados por PVD, comparativamente à elevada porosidade do Cu electrodepositado da série anterior, e da forte irregularidade do filme de Ti. Efectivamente, o processo PVD de evaporação por arco (CATIM), permite a realização de filmes mais aderentes, devido à violência do transporte das partículas (dependente dos parâmetros de deposição utilizados), mas, simultaneamente, menos densos, devido à maior dimensão das partículas, e sua pior acomodação, relativamente ao processo "sputtering" disponível na Universidade do Minho.

### 3.12.5.2 Análise dos filmes por espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman dos filmes sintetizados nesta série de deposições, utilizou o mesmo equipamento e parâmetros de operação, usados na análise das séries anteriores.

A realização destas análises, teve por objectivo averiguar e confirmar a origem de alguns dos problemas detectados na análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento. Para que esses objectivos fossem atingidos, em amostras que apresentavam essencialmente fragmentos dos filmes sintetizados, foi adoptado como procedimento genérico a recolha de espectros no centro dos fragmentos maiores, que indiciavam ainda estarem aderentes à amostra (cor mais escura na observação por microscopia óptica), e nos bordos de fragmentos que aparentavam estarem quase libertos da amostra (cor clara).

De um modo geral, os espectros referentes aos fragmentos ainda aderentes ao conjunto filme intermédio/substrato, apresentavam um desvio significativo no comprimento de onda do pico, relativamente ao valor característico do diamante. Esse desvio revelou-se mais acentuado nas amostras do tipo CC (Ni/Cu/Cr), apresentando-se mais moderado nas restantes amostras. Também a largura total a meia altura (FWHM), assumiu valores mais expressivos nas amostras CC, do que nas restantes. A conjugação destes factos, permite concluir que os filmes de diamante sintetizados nas amostras do tipo CC, estão sujeitos a níveis de tensão mais elevados. Atendendo a que este filmes estão presentes sobre uma área muito maior da superfície da amostra (registaram-se menos delaminações, e as que ocorreram, situavam-se na sua maioria junto ao bordo), e portanto, sujeitos a uma menor libertação de tensões durante o processo de arrefecimento, os resultados enquadram-se no que seria suposto verificar-se. Quanto aos filmes das restantes amostras, encontrava-se de tal forma fraccionado que, mesmo os fragmentos ainda solidários com o substrato, já tinham escoado grande parte das tensões que tinham estado na origem da fractura das zonas adjacentes. Os espectros relativos ao filme da amostra CC, poderão ser observados nas figuras 3.143 e 3.144.

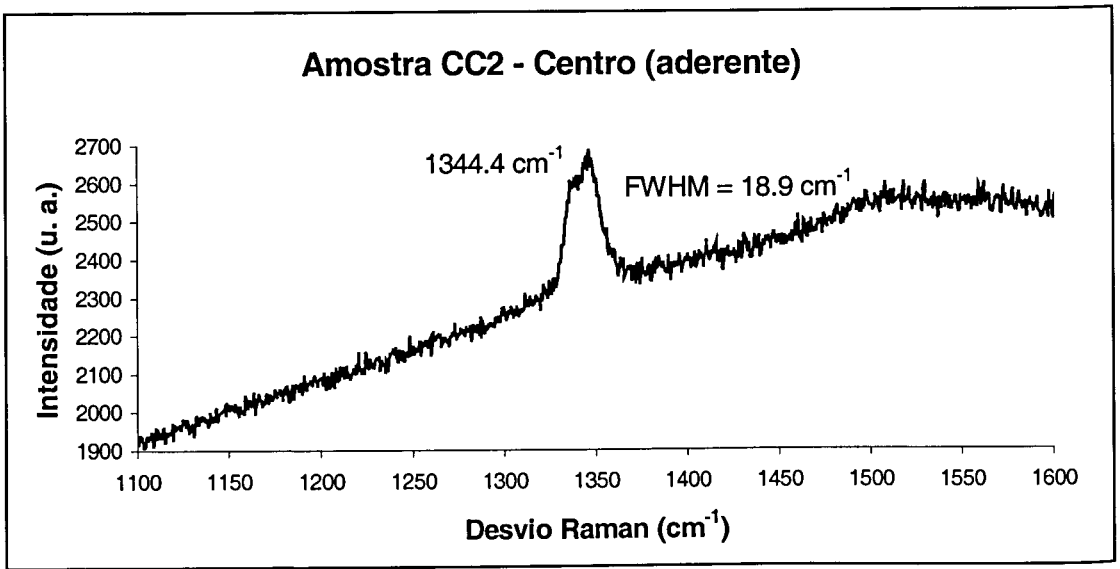



Figura 3.143 Espectro Raman recolhido sobre o filme (aderente) situado no centro da amostra CC2

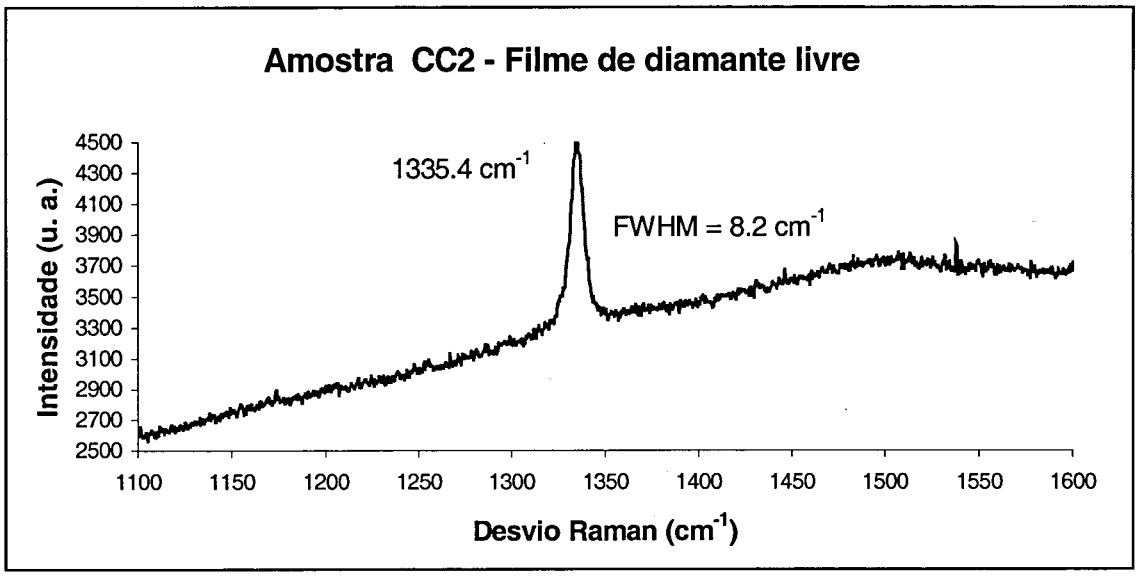



Figura 3.144 Espectro Raman recolhido sobre um fragmento livre do filme da amostra CC2

Conforme se poderá constatar pela observação do espectro da figura 3.143, o pico referente ao diamante encontra-se degenerado, revelando o elevado estado de tensão a que está sujeito, facto que é confirmado pelo desvio de 22.4cm$^{-1}$, o qual corresponde [155], aproximadamente, a 11.2GPa.

Os espectros recolhidos sobre parcelas de filme que apresentavam sinais de estarem já libertas do conjunto filme intermédio/substrato, revelaram um desvio do pico muito menor, voltando no entanto a ser mais expressivo no caso das amostras CC. Estes espectros, quando comparados com os recolhidos sobre fragmentos de filme aderentes, apresentavam uma largura total a meia altura (FWHM), cerca de 50% inferior, confirmando-se assim a óptima qualidade do diamante sintetizado sobre ambos os tipos de amostras. Os espectros relativos ao filme da amostra 59UA, representativos da maioria dos filmes correspondentes a este tipo de amostras, poderão ser observados nas figuras 3.145 e 3.146.

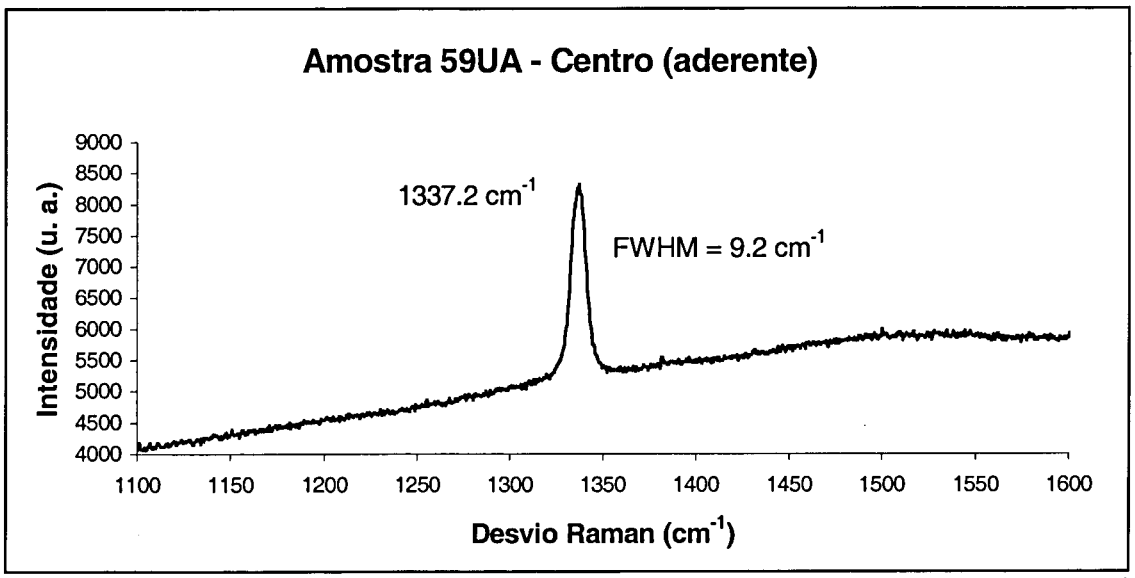



Figura 3.145 Espectro Raman recolhido sobre o filme (aderente) situado no centro da amostra 59UA

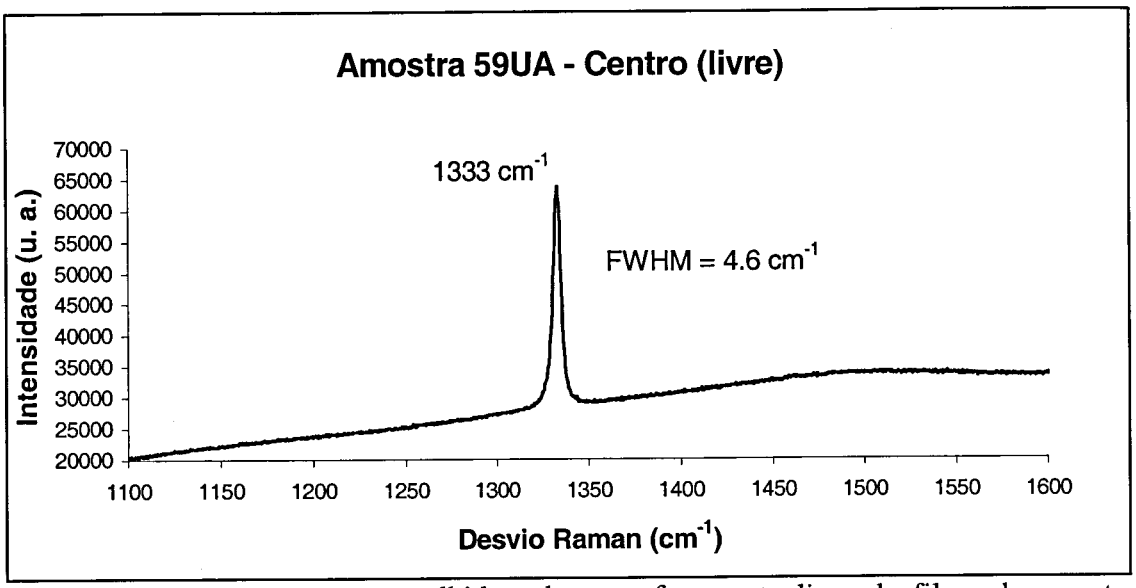



Figura 3.146 Espectro Raman recolhido sobre um fragmento livre do filme da amostra 59UA

A amostra 61UA, conforme o relatado anteriormente, apresentava problemas de nucleação. O espectro relativo a esta amostra, que poderá ser observado na figura 3.147, revela precisamente uma fraca presença de cristalites de diamante.

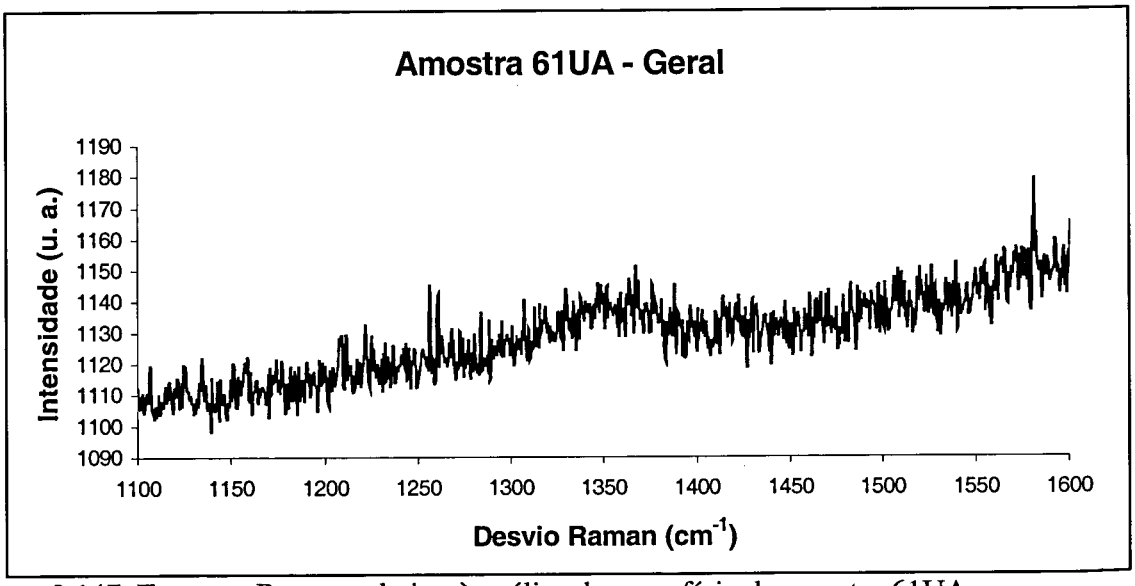



Figura 3.147 Espectro Raman relativo à análise da superfície da amostra 61UA

Com excepção desta última amostra, todas as outras apresentavam fragmentos de filmes que revelavam possuírem óptimas características. Contudo, as fortes tensões geradas na interface filme de diamante/filme intermédio, ditaram o seu colapso. Ao contrário do sucedido na série de deposições anterior, os filmes intermédios utilizados nesta série, não permitiram uma relaxação conveniente das tensões geradas durante o arrefecimento, o que se tornou fatal para os filmes de diamante.

## 3.13 Análise tribológica das amostras seleccionadas

Após concluída a fase de síntese dos filmes de diamante por CVD, apenas 24 amostras possuíam os requisitos mínimos para serem sujeitas a ensaios tribológicos. Antecedendo os ensaios de desgaste, estas amostras foram sujeitas a uma avaliação da sua superfície, através da avaliação da rugosidade após a síntese do diamante.

### 3.13.1 Avaliação da rugosidade superficial das amostras seleccionadas

Para a análise da rugosidade dos filmes de diamante, foi utilizado o rugosímetro HOMMEL TESTER T 500. Sobre as superfícies, e seguindo a metodologia anteriormente referida, foram efectuadas três apalpações em zonas distintas da mesma amostra. O valor médio das medições efectuadas pode ser consultado na tabela 3.30.

Tabela 3.30 Valores médios dos parâmetros de rugosidade $R_a$, $R_zD$ e $R_mD$ para os filmes de diamante seleccionados para ensaios tribológicos

| Fase de deposição | Referência da amostra | $R_a$ (μm) | $R_zD$ (μm) | $R_mD$ (μm) |
|---|---|---|---|---|
| 2 | A8 | 0.61 | 4.33 | 5.58 |
| 2 | A11 | 0.68 | 4.39 | 5.88 |
| 2 | A12 | 0.55 | 3.95 | 4.99 |
| 2 | A13 | 0.54 | 4.22 | 5.54 |
| 2 | A14 | 0.54 | 4.00 | 4.85 |
| 2 | D15 | 0.55 | 3.65 | 4.55 |
| 2 | F2 | 0.07 | 0.84 | 1.21 |
| 3 | DRAG 10 | 7.97 | 40.66 | 50.61 |
| 3 | DRAG 13 | 6.01 | 33.31 | 39.06 |
| 3 | DRAG 15 | 8.03 | 41.76 | 47.79 |
| 3 | DRAG 16 | 8.93 | 46.17 | 56.20 |
| 3 | DRAG 19 | 6.76 | 36.43 | 44.09 |
| 4 | CT1 | 1.49 | 12.01 | 15.09 |
| 4 | CT2 | 2.39 | 16.28 | 25.40 |
| 4 | CT3 | 1.37 | 11.10 | 15.07 |
| 4 | CT4 | 5.60 | 28.57 | 46.47 |
| 4 | CT5 | 1.77 | 13.43 | 19.45 |
| 4 | CT6 | 2.63 | 18.50 | 24.83 |
| 4 | CT7 | 6.33 | 31.93 | 44.03 |
| 4 | CT8 | 5.75 | 27.55 | 34.22 |
| 4 | CT9 | 5.73 | 33.57 | 43.27 |
| 4 | CT10 | 5.35 | 25.96 | 39.11 |
| 4 | CT11 | 4.56 | 23.50 | 30.32 |
| 4 | CT12 | 6.00 | 27.93 | 35.30 |

Observando a tabela anterior, poderá constatar-se o seguinte:

- as amostras que partiram de um substrato menos rugoso, e cujo processo de síntese de diamante foi relativamente curto (30 – 120 min.), possuem um $R_a$ inferior à unidade;
- a amostra F2, que apresentou um $R_a = 0.07\mu m$, conjugou na rugosidade final a baixa rugosidade dos filmes finos de Cr duro electrodepositados, e os parâmetros favoráveis de crescimento no processo CVD;
- as amostras que possuíam uma rugosidade elevada devida à estrutura do filme intermédio, apresentaram uma rugosidade $R_a$ sempre superior a 6;
- as amostras de referência CT, com excepção da amostra CT4 e CT8, revelaram que a rugosidade final será tanto maior quanto mais longo for o tempo de síntese de diamante por CVD. Enquanto as amostras sujeitas a um tempo de deposição de 5 horas, apresentavam um $R_a$ inferior a 3μm (salvo as excepções indicadas), as amostras sujeitas a períodos de deposição mais prolongados, apresentavam um $R_a$ normalmente superior a 4.5μm. Verificou-se no entanto que, a partir de um determinado nível de rugosidade, que poderá ser atingido ao fim de cerca de 15 horas de crescimento de diamante, o incremento do tempo de deposição deixa de provocar uma variação crescente sistemática do nível de rugosidade. Nesta situação, os hábitos de crescimento passam a assumir uma importância muito maior, nomeadamente no que diz respeito à tendência para a formação de agregados de diamante;
- a rugosidade apresentada pela maior parte das amostras é incompatível com qualquer aplicação mecânica, destinada à melhoria do tempo de vida de superfícies sujeitas a contacto de deslizamento.

Concluída a caracterização da superfície das amostras, foi então dado início ao trabalho de avaliação da resistência ao desgaste.

### 3.13.2 Avaliação da resistência ao desgaste por micro-abrasão

Para a realização dos ensaios tribológicos, com vista à avaliação do comportamento ao desgaste dos filmes de diamante, foi utilizado um tribómetro "TE66 MICRO-SCALE ABRASION TESTER", baseado no princípio da micro-abrasão por esfera rotativa.

#### 3.13.2.1 Adaptação das amostras ao equipamento de ensaio PLINT TE66

As maxilas originais de fixação das amostras neste equipamento, foram desenhadas para formatos quadrangulares ou rectangulares, e com dimensões superiores às utilizadas neste trabalho. Por isso, foi necessário desenhar e produzir dois novos suportes, que possuíssem as seguintes características:

- permitissem a exposição da maior área possível da amostra à esfera rotativa do sistema de ensaio;
- retivessem a amostra, de forma a que esta permanecesse imóvel durante cada ensaio;

- permitissem o deslocamento vertical e horizontal do conjunto suporte/amostra, a partir dos pontos de fixação, de forma a que se tornasse viável realizar o maior número de ensaios possível em cada superfície, sem problemas de sobreposição.

Dando cumprimento a estas condições de projecto, foram desenhados os suportes relativos a cada um dos formatos de amostra, os quais poderão ser observados na figura seguinte.

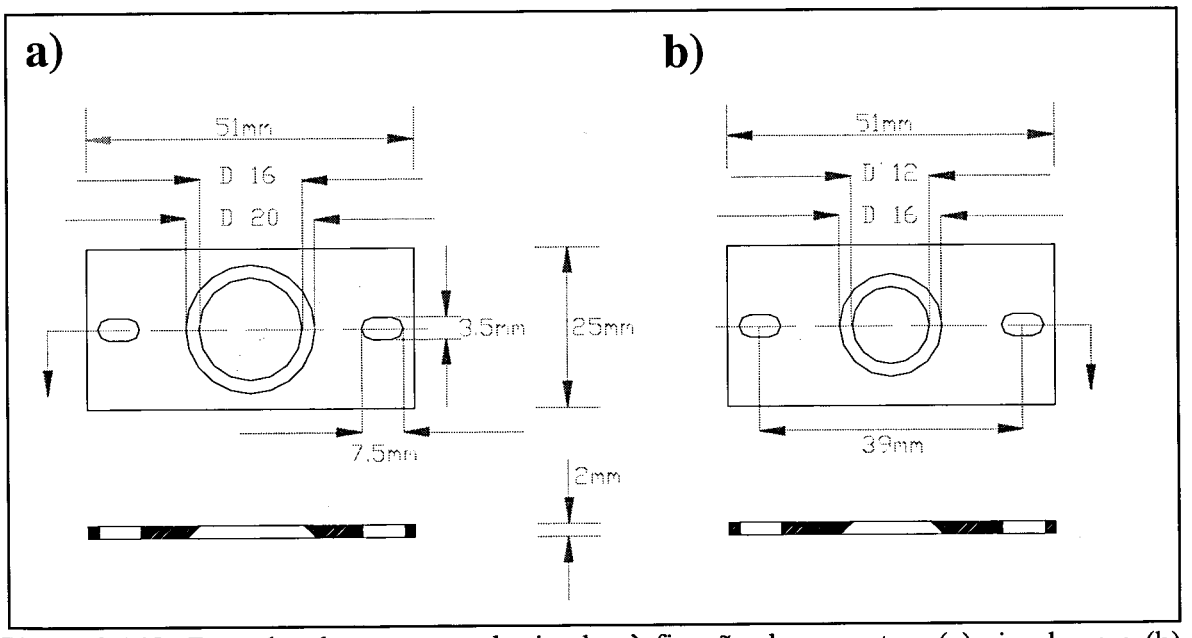



Figura 3.148 Desenho dos suportes destinados à fixação das amostras (a) circulares e (b) quadrangulares, à estrutura do equipamento de ensaio PLINT TE66

Assegurada a eficiente fixação das amostras ao equipamento, foram então definidas as condições de ensaio.

### 3.13.2.2 Condições de ensaio

O equipamento de ensaio PLINT TE66 disponível, tinha sido já utilizado para o teste de micro-abrasão por esfera rotativa sobre diversos filmes finos. No entanto, nunca tinha sido utilizado para o teste de filmes de diamante. Devido à elevada dureza destes filmes, tornou-se evidente que os parâmetros anteriormente utilizados para outros tipos de revestimento, poderiam não ser os mais indicados para o caso presente.

No sentido de proceder às correcções dos parâmetros de ensaio que fossem julgadas necessárias, foram efectuados alguns testes preliminares sobre amostras não seleccionadas para esta fase do trabalho, que possuíssem uma área de filme de diamante bem aderente no centro da amostra, suficiente para a realização de um ou mais ensaios. Para o efeito, foram utilizadas partículas de SiC F1200 como abrasivo, e utilizados os seguintes parâmetros:

- concentração das partículas abrasivas: 35.4g / 100ml de água destilada
- material e dimensões da esfera rotativa: aço AISI 52100 com Ø=25mm
- velocidade de rotação da esfera: 80 rpm

- força normal: 0.25N
- níveis de duração dos ensaios: 100, 200, 300, 500 e 700 ciclos.

Foram realizados vários ensaios sobre diversas amostras providas de filmes de diamante finos (30 – 120min.), e com o número máximo de ciclos previsto (700), os quais deixaram clara a incapacidade das partículas abrasivas de SiC causarem danos nos filmes de diamante, o que é compreensível, atendendo a que a dureza destas partículas atinge apenas 1/3 da dureza do diamante.

Tornou-se assim necessária a utilização de outro tipo de abrasivo, com dureza compatível com a dos filmes a testar. A escolha recaiu sobre um pó de diamante, com uma granulometria compreendida entre os 10 e 20μm, com características apropriadas para o contacto com superfícies ferrosas. A concentração de partículas abrasivas em água destilada manteve-se inalterada.

Com este novo abrasivo, foram realizadas novas experiências em amostras providas de filmes defeituosos, as quais permitiram constatar que a realização de 100 ciclos sobre os filmes mais finos poderia ser exagerada, já que a degradação do filme se verificava logo nos primeiros ciclos, sendo o filme intermédio e o substrato que ofereciam resistência ao desgaste por abrasão nos ciclos restantes. Este fenómeno não tinha origem apenas no factor espessura do filme. O estado de tensão a que a maioria dos filmes estava sujeita, favorecia a iniciação de fendas, que se propagavam rapidamente devido à grande fragilidade do diamante. Por outro lado, a pressão pontual exercida pelo contacto da esfera, poderia estar na origem de uma ligeira deflexão do substrato e do filme intermédio, que possuíam uma menor dureza, conduzindo à ruptura e delaminação do filme de diamante. Estes condicionalismos, particularmente evidentes nas amostras da segunda série de deposições, conduziram à adopção de três patamares de ensaio: 50, 100 e 200 ciclos. A limitação a apenas três níveis de duração dos ensaios, quando normalmente se efectuam cinco, ficou a dever-se ao tamanho reduzido da superfície útil das amostras. Visto a área das amostras quadrangulares só comportar, com segurança, a realização de nove ensaios, foi tomada a opção de realizar uma matriz de três linhas (número de níveis de duração dos ensaios) por três colunas (número de ensaios efectuados nas mesmas condições – duração, carga e velocidade).

Para as amostras referentes às outras séries de deposição, foram efectuados ensaios preliminares, verificando-se a necessidade de proceder a um ajuste do número de ciclos a realizar sobre as restantes amostras (terceira e quarta séries de deposição). Para estas, foram estipulados os patamares de 200, 500 e 700 ciclos, já que nos ensaios preliminares, não foram detectados quaisquer danos com a realização de apenas 100 ciclos.

Nas amostras referentes à quarta série que possuíam filmes mais espessos, a realização dos ensaios com estes parâmetros não permitiu observar qualquer dano nos filmes. Assim, sem modificar a posição das amostras, foram aplicadas sucessivas séries de 500 ciclos no mesmo local, até perfazer um total de 10.000 ciclos. Como algumas amostras, providas de filmes mais espessos, não apresentavam quaisquer sinais de danos após a realização deste número de ciclos, foi decidido incrementar a carga, inicialmente para 0.5N, e, na ausência de sinais significativos de desgaste, foi posteriormente corrigida para 1N.

A evolução das condições de ensaio poderá ser observada na tabela relativa à indicação do diâmetro das cratera medida em cada ensaio, que será apresentada oportunamente.

Foram efectuados ensaios sobre o material do substrato e sobre amostras dotadas apenas de alguns dos filmes intermédios utilizados, por forma a serem analisadas as possíveis vantagens da incorporação do filme de diamante.

Antevendo um comportamento diferente entre grupos de amostras, os ensaios foram divididos em três séries distintas, correspondentes a cada série de deposições, com vista ao posterior estudo das partículas libertadas pelas amostras, entretanto misturadas com a solução de partículas abrasivas. No fim de cada uma destas séries de ensaios, a solução de partículas abrasivas utilizada (entretanto contaminada com partículas provenientes do desgaste do filme e do substrato) era retirada, e substituída por outra com a mesma composição.

### 3.13.2.3 Procedimentos gerais utilizados nos ensaios de desgaste por micro-abrasão

A realização dos testes de desgaste por micro-abrasão, utilizando o equipamento PLINT TE66, teve como base um conjunto de procedimentos, com vista à sua uniformização, que, seguidamente, se descrevem:

- todas as amostras foram limpas manualmente com álcool, antes da realização do primeiro ensaio sobre a amostra. Devido ao cuidado requerido no posicionamento da amostra face à esfera, as amostras nunca foram retiradas do suporte para limpeza, entre ensaios efectuados sobre a mesma amostra;
- no final de cada ensaio, a esfera rotativa foi sempre reposicionada, por forma a não se produzirem sobre a mesma trilhos preferenciais de evacuação das partículas abrasivas;
- o fluxo de partículas abrasivas foi convenientemente monitorizado, tendo sido verificado periodicamente o estado de funcionamento do agitador, bomba e tubagem de alimentação;
- a velocidade de rotação da esfera foi controlada e ajustada periodicamente;
- no final dos ensaios efectuados sobre cada amostra, esta era limpa com álcool, por forma a retirar, na medida do possível, as partículas da solução abrasiva que tendiam a permanecer na superfície.

Após a realização dos testes, as amostras foram observadas, tanto num microscópio óptico tipo ZEISS AXIOPHOT com software de aquisição de imagem Olympus DP-Soft, como no microscópio electrónico de varrimento utilizado para as observações anteriormente descritas. As observações efectuadas por microscopia óptica, permitiram medir e registar imagens das crateras de desgaste produzidas sobre as amostras, durante os ensaios de micro-abrasão. A análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento, permitiu realizar um trabalho idêntico em amostras que possuíam crateras menos definidas, e identificar os possíveis modos de falha dos filmes. Qualquer dos sistemas de aquisição de imagem permitiam a realização das medições sobre a cratera em análise.

### 3.13.2.4 Resultados da medição das crateras de desgaste

Através da análise microscópica, foram efectuadas duas medições diametralmente opostas sobre cada cratera. O diâmetro calculado para cada cratera, resulta da média aritmética dessas duas medições. Como foram efectuados três ensaios correspondentes a cada ciclo de rotações, e foram detectadas crateras que apresentavam alguma irregularidade, foi efectuada a média dos dois diâmetros médios das crateras mais regulares, sendo excluído o ensaio que apresentava valores mais díspares, ou um formato mais irregular da cratera. O resultado das medições efectuadas, pode ser observado na tabela 3.31.

Tabela 3.31 Resultado das medições efectuadas sobre as crateras de desgaste

| **Medições das crateras de desgaste** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carga (N) | 0.25 | | | | | | 0.5 | 1 |
| N.º de ciclos | 50 | 100 | 200 | 500 | 700 | 10000 | 10000 | 10000 |
| Referência da amostra | Diâmetro das crateras de desgaste (μm) | | | | | | | |
| Vanadis 10 | 1033.59 | 1136.88 | 1295.56 | 1540.97 | 1655.57 | | | |
| Ark J 31 | 1035.57 | 1193.58 | 1334.60 | 1580.73 | 1718.67 | 3149.11 | 3.456.75 | 3.984.30 |
| A8 | 978.17 | 1112.16 | 1264.36 | - | - | - | - | - |
| A11 | 1056.41 | 1176.98 | 1328.16 | - | - | - | - | - |
| A12 | 1007.68 | 1121.32 | 1208.67 | - | - | - | - | - |
| A13 | 996.75 | 1110.37 | 1268.93 | - | - | - | - | - |
| A14 | 914.94 | 1073.11 | 1176.70 | - | - | - | - | - |
| D15 | 1061.67 | 1266.80 | 1347.64 | - | - | - | - | - |
| F2 | 949.46 | 1079.62 | 1220.33 | - | - | - | - | - |
| Drag 10 (*) | - | - | 974.15 | 1201.41 | 1443.65 | - | - | - |
| Drag 13 (*) | - | - | 961.12 | 1211.30 | 1420.23 | - | - | - |
| Drag 15 (*) | - | - | 896.74 | 1158.97 | 1347.91 | - | - | - |
| Drag 16 (*) | - | - | 902.14 | 1194.72 | 1388.08 | - | - | - |
| Drag 19 (*) | - | - | 981.27 | 1232.88 | 1535.38 | - | - | - |
| Ark J 31 + Ni + Cu + Ti (CT) | 890.11 | 866.21 | 1013.39 | 1311.97 | 1605.39 | | | |
| CT1 | - | - | 724.60 | 762.13 | 978.11 | - | - | - |
| CT2 | - | - | 709.25 | 794.51 | 896.12 | - | - | - |
| CT3 | - | - | 690.94 | 894.25 | 1043.09 | - | - | - |
| CT4 | - | - | 777.91 | 1180.24 | 1315.47 | - | - | - |
| CT5 | - | - | 861.28 | 1305.43 | 1408.84 | - | - | - |
| CT6 | - | - | 876.62 | 1009.63 | 1262.13 | - | - | - |
| CT7 | - | - | - | - | - | n.p.c. | n.p.c. | n.p.c. |
| CT8 | - | - | 991.56 | 1372.39 | 1452.24 | - | - | - |
| CT9 | - | - | 1028.28 | 1338.62 | 1252.03 | - | - | - |
| CT10 | - | - | - | - | - | n.p.c. | n.p.c. | n.p.c. |
| CT11 | - | - | - | - | - | n.p.c. | n.p.c. | n.p.c. |
| CT12 | - | - | - | - | - | n.p.c. | n.p.c. | n.p.c. |

(*) Valor medido tendo em atenção a zona de maior concentração de danos
n.p.c. = não provocou cratera (com contornos bem definidos)

Deve entretanto ser referido que a medição do desgaste provocado nas amostras do tipo "Drag", providas de filme intermédio compósito com partículas de diamante embebidas, se tornou particularmente difícil de realizar, devido á irregularidade/rugosidade da superfície, e a alguma dispersão dos danos. Nestas amostras, não se verificou a formação de uma cratera perfeitamente definida. Assim, para se efectuar a medição, foi utilizado com frequência o recurso a imagens de electrões rectrodifundidos, sendo considerada para efeitos de medição a área que continha uma maior concentração de danos.

### 3.13.2.5 Cálculo do volume de material removido

Na tabela 3.32 são apresentados os valores correspondentes ao volume de material removido durante os testes de micro-abrasão, em função das condições de ensaio.

Tabela 3.32 Valores correspondentes ao volume de material removido por micro-abrasão

| **Volume de material removido por micro-abrasão ($mm^3$)** | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Carga (N) | 0.25 | | | | | | 0.5 | 1 |
| N.º de ciclos | 50 | 100 | 200 | 500 | 700 | 10000 | 10000 | 10000 |
| Referência da amostra | Volume desgastado ($mm^3$) | | | | | | | |
| Vanadis 10 | 0.004482 | 0.006560 | 0.011063 | 0.022130 | 0.029502 | | | |
| Ark J 31 | 0.004516 | 0.007970 | 0.012458 | 0.024518 | 0.034263 | 0.038619 | 0.056070 | 0.098961 |
| A8 | 0.003595 | 0.006008 | 0.010035 | - | - | - | - | - |
| A11 | 0.004890 | 0.007535 | 0.012219 | - | - | - | - | - |
| A12 | 0.004049 | 0.006208 | 0.008380 | - | - | - | - | - |
| A13 | 0.003876 | 0.005969 | 0.010181 | - | - | - | - | - |
| A14 | 0.002751 | 0.005207 | 0.007528 | - | - | - | - | - |
| D15 | 0.004989 | 0.010113 | 0.012952 | - | - | - | - | - |
| F2 | 0.003191 | 0.005335 | 0.008709 | - | - | - | - | - |
| Drag 10 | - | - | 0.003536 | 0.008181 | 0.017057 | - | - | - |
| Drag 13 | - | - | 0.003351 | 0.008454 | 0.015977 | - | - | - |
| Drag 15 | - | - | 0.002539 | 0.007085 | 0.012963 | - | - | - |
| Drag 16 | - | - | 0.002601 | 0.008000 | 0.014579 | - | - | - |
| Drag 19 | - | - | 0.003640 | 0.009073 | 0.021823 | - | - | - |
| Ark J 31 + Ni + Cu + Ti (CT) | | | 0.004142 | 0.011635 | 0.026084 | | | |
| CT1 | - | - | 0.001083 | 0.001325 | 0.003594 | - | - | - |
| CT2 | - | - | 0.000994 | 0.001565 | 0.002532 | - | - | - |
| CT3 | - | - | 0.000895 | 0.002511 | 0.004649 | - | - | - |
| CT4 | - | - | 0.001481 | 0.007620 | 0.011759 | - | - | - |
| CT5 | - | - | 0.002161 | 0.011404 | 0.015471 | - | - | - |
| CT6 | - | - | 0.002319 | 0.004080 | 0.009965 | - | - | - |
| CT7 | - | - | - | - | - | n.a. | n.a. | n.a. |
| CT8 | - | - | 0.003797 | 0.013931 | 0.017467 | - | - | - |
| CT9 | - | - | 0.004390 | 0.012609 | 0.009650 | - | - | - |
| CT10 | - | - | - | - | - | n.a. | n.a. | n.a. |
| CT11 | - | - | - | - | - | n.a. | n.a. | n.a. |
| CT12 | - | - | - | - | - | n.a. | n.a. | n.a. |

n.a. – não aplicável

Os valores referidos na tabela 3.32, foram calculados a partir dos valores correspondentes ao diâmetro médio das crateras referentes a cada ensaio, através da aplicação da expressão seguinte:

$$V = \pi \cdot \left( \frac{d^4}{64 \cdot r} \right) \qquad (44)$$

em que $V$ corresponde ao volume de material removido pela acção de desgaste (filmes + substrato), expresso em $mm^3$, e $d$ e $r$ representam o diâmetro da cratera e o raio da esfera utilizada nos ensaios, respectivamente, expressos em mm.

### 3.13.2.6 Cálculo da distância de escorregamento

Tendo em conta o diâmetro da esfera utilizada nos ensaios de micro-abrasão (25mm), e o correspondente perímetro (78.5398163mm), foram calculadas as distâncias de escorregamento, em função do número de ciclos utilizado em cada ensaio. Os respectivos valores, poderão ser observados na tabela 3.33.

Tabela 3.33 Distâncias de escorregamento, em função do número de ciclos dos ensaios

| **N.º de ciclos** | 50 | 100 | 200 | 500 | 700 | 10000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Distância (m)** | 3.927 | 7.854 | 15.71 | 39.27 | 54.98 | 785.4 |

### 3.13.2.7 Cálculo das pressões teóricas de contacto

O cálculo da pressão teórica num contacto pontual desta natureza, terá sempre uma margem de erro bastante acentuada, devido aos seguintes factores:

- não sendo um contacto seco, também não pode ser considerado um contacto lubrificado, já que as partículas abrasivas que são introduzidas no contacto, têm dimensões suficientemente grandes para conduzirem a carga aplicada sobre a amostra. Enquanto essa transmissão de carga se verifica, o fluído circulará circundando essas partículas, não exercendo uma acção directa no contacto;
- o número e distribuição das partículas que conduzem a carga da amostra até à esfera, pode apresentar fortes variações instantâneas, dependendo da forma como as partículas entram, ou evitam o contacto;
- o facto da granulometria apresentada pelo fabricante do abrasivo ser o seu valor médio, implica que a entrada de partículas maiores no contacto, é rejeitada em grande parte, quando a carga está possivelmente a ser conduzida por partículas situadas na parte inferior do intervalo de granulometria considerado. Por sua vez, se o contacto estiver a ser conduzido por partículas maiores, as de menores dimensões terão a passagem pelo contacto facilitada;
- apesar da solução estar a ser devidamente agitada, procurando manter a concentração de partículas abrasivas na água constante, e da velocidade da esfera e débito da

bomba serem também constantes, a concentração das mesmas no contacto é variável, e a sua trajectória durante o período de contacto não é linear, verificando-se que as marcas de abrasão deixadas em diversas amostras, apresentavam linhas parcialmente rectilíneas, com extremidades curvilíneas, correspondentes à entrada e saídas das partículas no contacto e transporte da carga normal;

- o arrastamento das partículas abrasivas por parte da esfera, poderá apresentar variações ao longo do ensaio, devido às estrias que vão sendo geradas na superfície da esfera, pelos sucessivos ensaios, as quais conduzirão a diferentes formas de arrastamento e concentração de partículas abrasivas;
- a grande diversidade de morfologias e rugosidades, apresentadas pelas superfícies das várias amostras, poderá conduzir a escoamentos diferentes das partículas abrasivas. A presença de fortes nucleações secundárias, que está na origem da rugosidade mais acentuada, apresentada por algumas superfícies, poderá conduzir a uma passagem preferencial das partículas abrasivas pelos vales (dependendo da sua densidade e orientação), enquanto rugosidades menores poderão conduzir a uma retenção e/ou desvio das partículas de desgaste, durante o trajecto através da zona de contacto.

Atendendo a todos estes condicionalismos, e ao erro que o resultado teórico poderá conter relativamente aos valores registados na prática, foi decidido mesmo assim, proceder ao seu cálculo da pressão teórica de contacto. Para tal, foi utilizado um *software* desenvolvido pelo INEGI para contactos elípticos. Para efeitos de cálculo, o contacto foi considerado seco, pelo que não foram considerados os parâmetros relacionados com a lubrificação e a temperatura "flash" atingida no ensaio. Devido às diferentes rugosidades apresentadas pelas amostras, e a algumas heterogeneidades existentes ao longo da superfície de algumas amostras (mais rugosas nos bordos, devido a uma maior concentração de calor durante o processo CVD), e ainda devido à presença de partículas abrasivas no contacto, não foi considerado o efeito da rugosidade. Os parâmetros de entrada, atendendo às características dos materiais e geometria do contacto (por consulta dos ábacos), foram os seguintes:

Tabela 3.34 Valores utilizados no cálculo da pressão de Hertz

| **Valores de entrada para o cálculo da pressão de Hertz** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Propriedade** | **Unidade** | **Nomenclatura** | **Material** | |
| | | | **Aço** | **Diamante** |
| Módulo de Young | GPa | E1 / E2 | 210 | 900 |
| Coeficiente de Poisson | Adimensional | ν1 / ν2 | 0.3 | 0.15 |
| Densidade | $g \cdot cm^{-3}$ | ρ1 / ρ2 | 7.8 | 3.2 |
| Raio de curvatura | m | | 0.0125 | 1.0E19 |
| | Adimensional | B/A | 1.00 | |
| | Adimensional | Cτ | 0.21 | |
| | Adimensional | $Cz_s$ | 0.46 | |
| | Adimensional | $C\tau_0$ | 0.27 | |
| | Adimensional | $Cz_0$ | 0.24 | |
| | Adimensional | $K_0$ | 0.97 | |
| | Adimensional | $C_b$ | 0.90 | |

Os resultados obtidos, para cada uma das cargas utilizadas, tendo em atenção que a geometria e os materiais utilizados se mantiveram inalterados, foram os seguintes:

Tabela 3.35 Valores teóricos da pressão de Hertz, em função da carga aplicada

| **Pressão de Hertz no contacto elíptico** | |
|---|---|
| **Carga aplicada (N)** | **Pressão de Hertz (GPa)** |
| 0.25 | 0.223 |
| 0.5 | 0.283 |
| 1.0 | 0.355 |

3.13.2.8 Análise dos resultados obtidos nos ensaios de desgaste

A análise dos ensaios de desgaste, devido à forte heterogeneidade dos diversos grupos de amostras, foi efectuada segundo cada uma das fases de deposição CVD.

3.13.2.8.1 Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as amostras provenientes da segunda série de deposições CVD

Os resultados correspondentes ao volume desgastado neste grupo de amostras, poderão ser observados no gráfico da figura 3.149. A título comparativo, são integrados também os resultados relativos aos ensaios efectuados sobre o material do substrato utilizado nestas amostras.

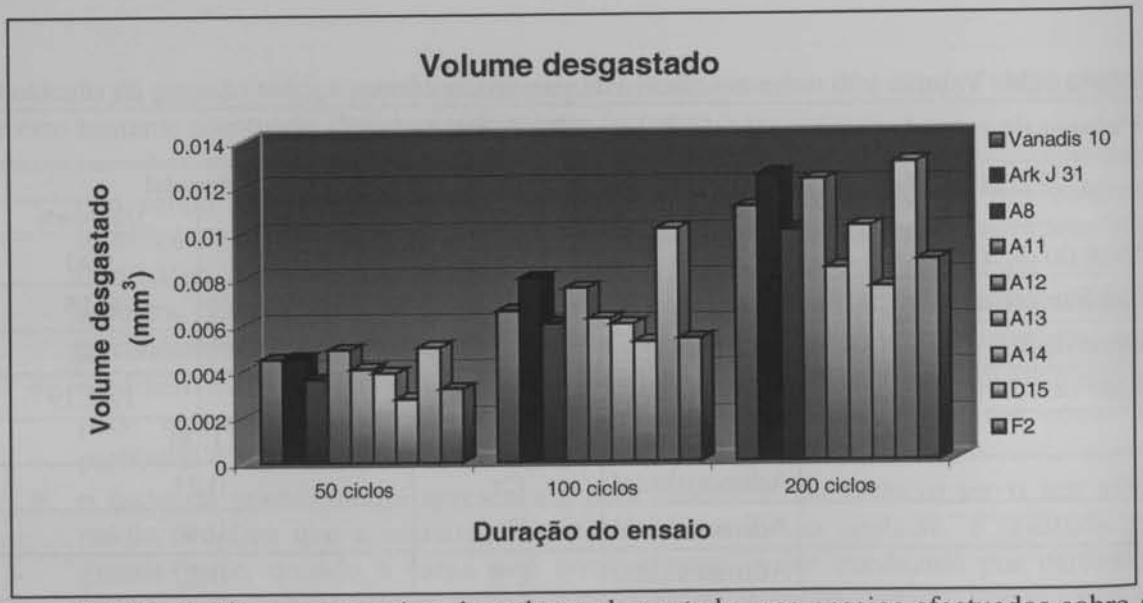



Figura 3.149 Gráfico comparativo do volume desgastado, nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas a partir da segunda fase de deposições

Conforme se poderá constatar pela análise do referido gráfico, apenas os filmes sintetizados sobre as amostras A8, A12, A13, A14 e F2 provaram melhorar de alguma forma a resistência ao desgaste do substrato. No entanto, as amostras A11 e D15 registaram um comportamento pior do que os substratos não providos de revestimento. Este fenómeno poderá ter como origem os seguintes factores:

- forma como os agregados de diamante se libertam do filme, e são transportados através da zona de contacto, funcionando como um terceiro corpo abrasivo, cujo efeito se iria adicionar à acção das partículas abrasivas normalmente utilizadas no decorrer dos ensaios;
- deformação do bordo da cratera de desgaste, provocada pela fractura de fragmentos do filme. Neste caso, a cratera apresentaria uma maior deformação nas zonas de entrada e saída das partículas abrasivas.

Com base no melhor desempenho apresentado pelas amostras A12 e A14, relativamente às restantes amostras providas de filmes de diamante, o seu comportamento foi comparado com o apresentado pelos materiais dos substratos sem qualquer revestimento. Para o efeito, foi elaborado o gráfico da figura 3.150, o qual teve por base os pontos relativos ao volume desgastado em função da distância de escorregamento, correspondente a cada ensaio. Com base nos valores obtidos para os três ensaios efectuados sobre cada amostra, e considerando também o ponto de origem, atendendo a que para um deslizamento nulo, o desgaste também será nulo, foi traçada uma linha de tendência linear para cada uma das amostras consideradas. Tendo em consideração as condições de ensaio, este gráfico permite prever a vida útil de componentes revestidos ou não revestidos, e analisar as possíveis vantagens da aplicação de um determinado tipo de revestimento. Conforme poderá ser observado no gráfico seguinte, o declive correspondente aos materiais utilizados como substrato não providos de qualquer revestimento, é claramente superior ao apresentado pelas amostras revestidas. Este facto permite concluir que, mesmo atendendo às condições severas dos ensaios (utilização de pó de diamante como abrasivo), e à fraca espessura dos filmes de diamante presentes nas amostras, a sua utilização promove uma melhoria significativa da resistência ao desgaste por micro-abrasão.

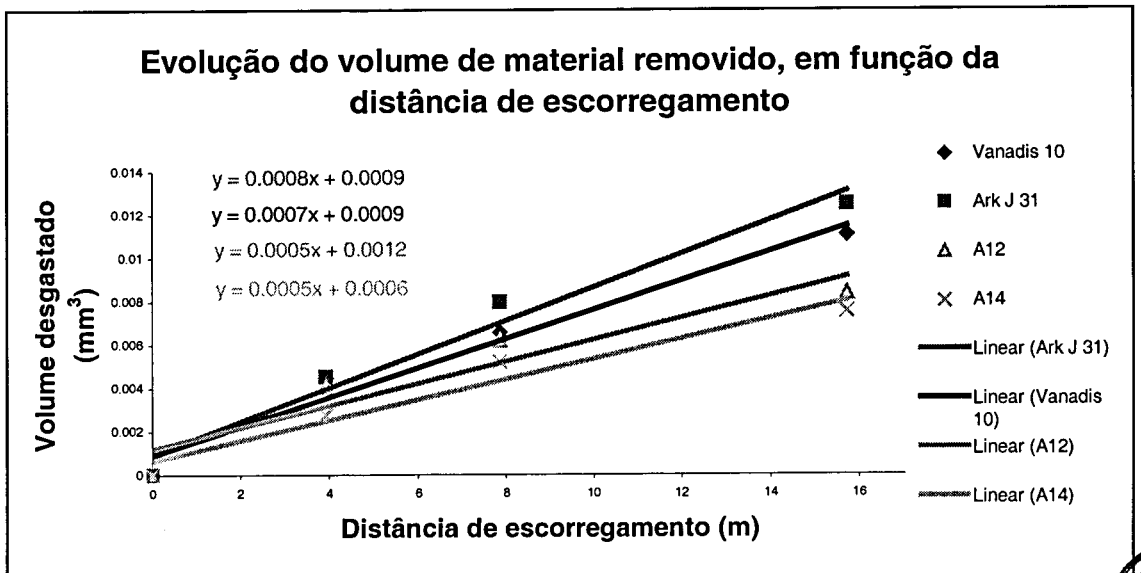



Figura 3.150 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento

BIBLIOTECA F.E. PORTO

A forma característica apresentada pela generalidade das amostras desta série, após análise efectuada por microscopia electrónica de varrimento, poderá ser observada na figura 3.151. A figura 3.152 ilustra, através da ampliação da zona indicada na imagem b) da figura 3.151, a forma apresentada pelo bordo de entrada da mesma cratera, sendo possível observar o substrato na parte inferior da imagem, o filme intermédio de Ti na parte central, e aresta relativa à fractura do filme de diamante, na parte superior da mesma imagem.

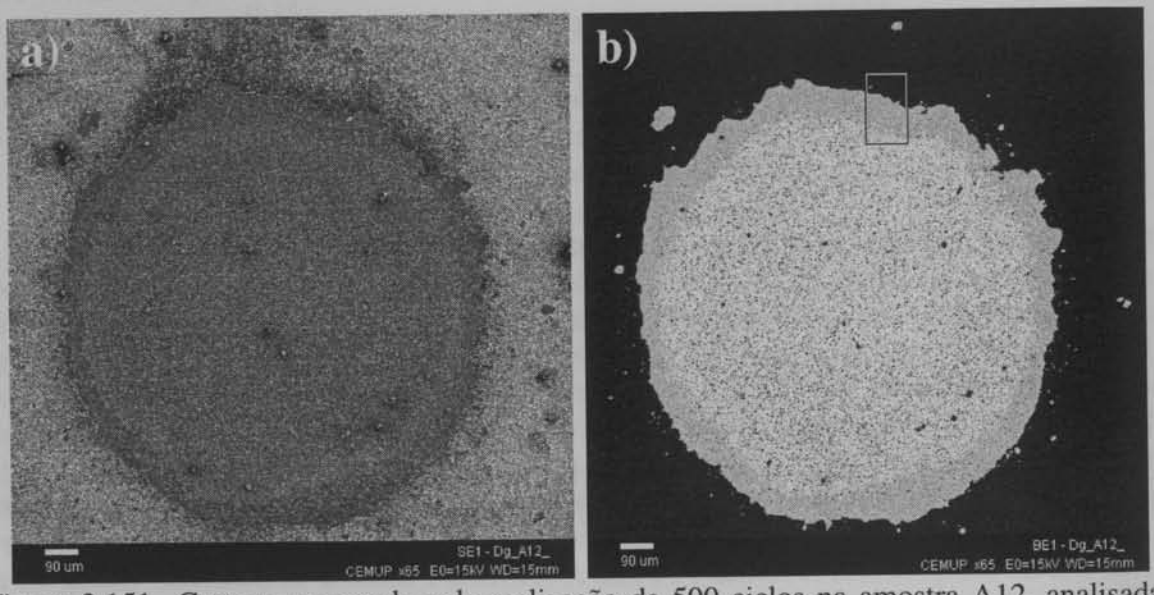



Figura 3.151 Cratera provocada pela realização de 500 ciclos na amostra A12, analisada com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos (x65)

Como se poderá observar na imagem da figura 3.152 (a), a aresta do filme de diamante junto à cratera, apresenta um aspecto próprio de fractura do filme. A confirmação desta ocorrência poderá ser feita, através da observação da figura 3.153, onde é visível a forma como o filme se vai destacando, junto ao bordo da cratera. Este fenómeno acaba por evidenciar a diferença de dureza existente entre o filme de diamante, o filme intermédio e o substrato. A deflexão do conjunto filme intermédio + substrato, perante a carga normal aplicada no ensaio, acaba por provocar a fractura do filme. Verifica-se assim que a forma principal de falha do filme acaba por não ser a micro-abrasão provocada pelas partículas introduzidas no contacto.

Numa análise idêntica, efectuada sobre a amostra A14, cujo filme de diamante possuía cerca de metade da espessura do filme da amostra A12 (metade do tempo de deposição, com parâmetros semelhantes), foi efectuada uma microanálise por raios-X, por forma a confirmar a composição de cada uma das zonas observadas na análise das crateras. Os espectros resultantes, podem ser observados na figura 3.155.

Nesta amostra, ao contrário do registado na amostra A12, não foram detectadas fracturas significativas do filme de diamante nos bordos da cratera. De facto, o reduzido tempo de síntese da amostra A14, não permitiu um crescimento consistente do filme, verificando-se que a espessura deste correspondia a pouco mais do que o diâmetro dos cristalites pelos quais era constituído. Efectivamente, a força de coesão entre as cristalites não mostrou ser suficiente para se opor à abrasão provocada pelas partículas abrasivas no contacto. Assim, à medida que os cristalites eram solicitados no bordo da cratera, desprendiam-se quase de

forma isolada (excepto os aglomerados). Em consequência, o tamanho dos fragmentos que se soltam do filme é também menor, causando danos menos gravosos ao atravessar a zona de contacto. Esta situação, poderá ter estado na origem de uma melhoria do comportamento desta amostra relativamente às restantes, já que a dimensão dos fragmentos de diamante libertados, era muito provavelmente inferior à granulometria do abrasivo utilizado nos ensaios de micro-abrasão.

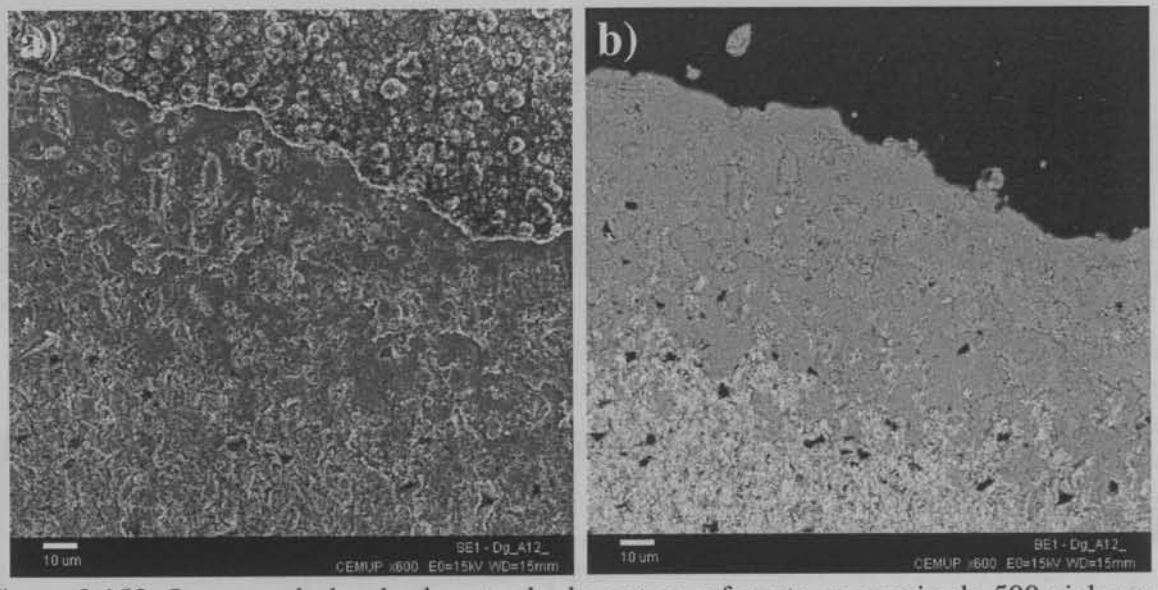



Figura 3.152 Imagens do bordo de entrada da cratera referente ao ensaio de 500 ciclos na amostra A12, analisada (a) com electrões secundários e (b) com electrões rectrodifundidos (x600)

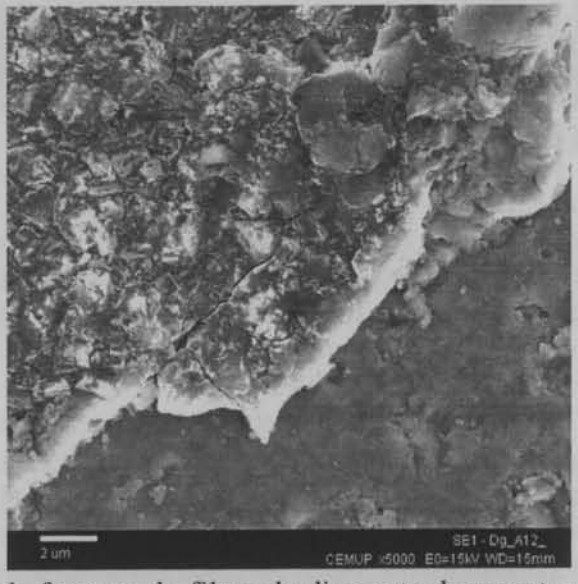



Figura 3.153 Imagem da fractura do filme de diamante da amostra A12, junto ao bordo de entrada de uma cratera referente a um ensaio de 500 ciclos (x5000)

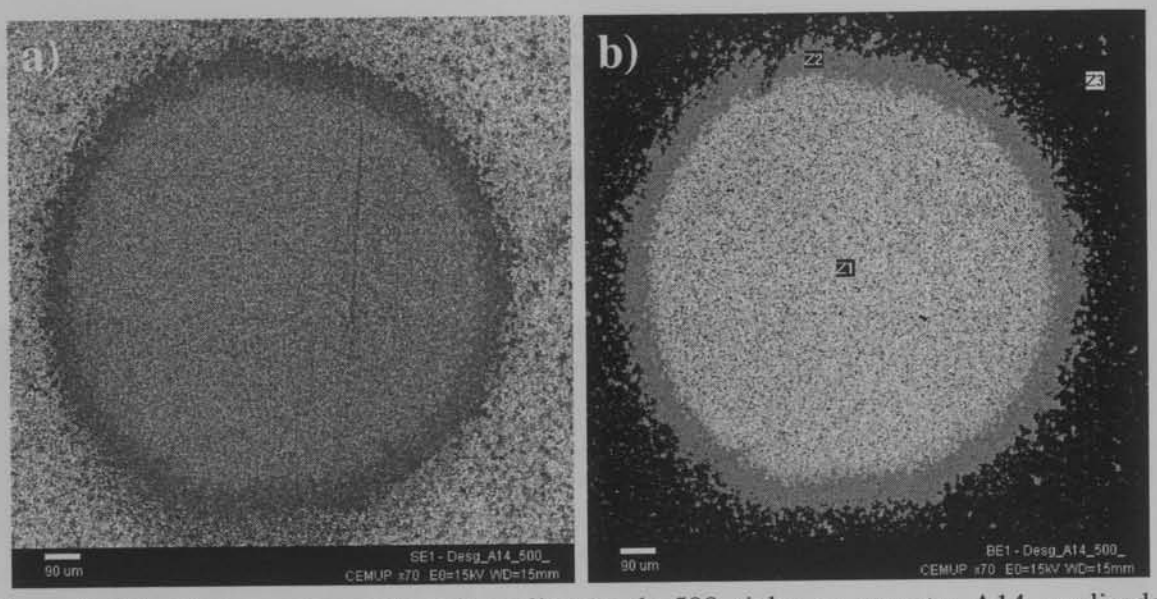



Figura 3.154 Cratera provocada pela realização de 500 ciclos na amostra A14, analisada com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos (x70)

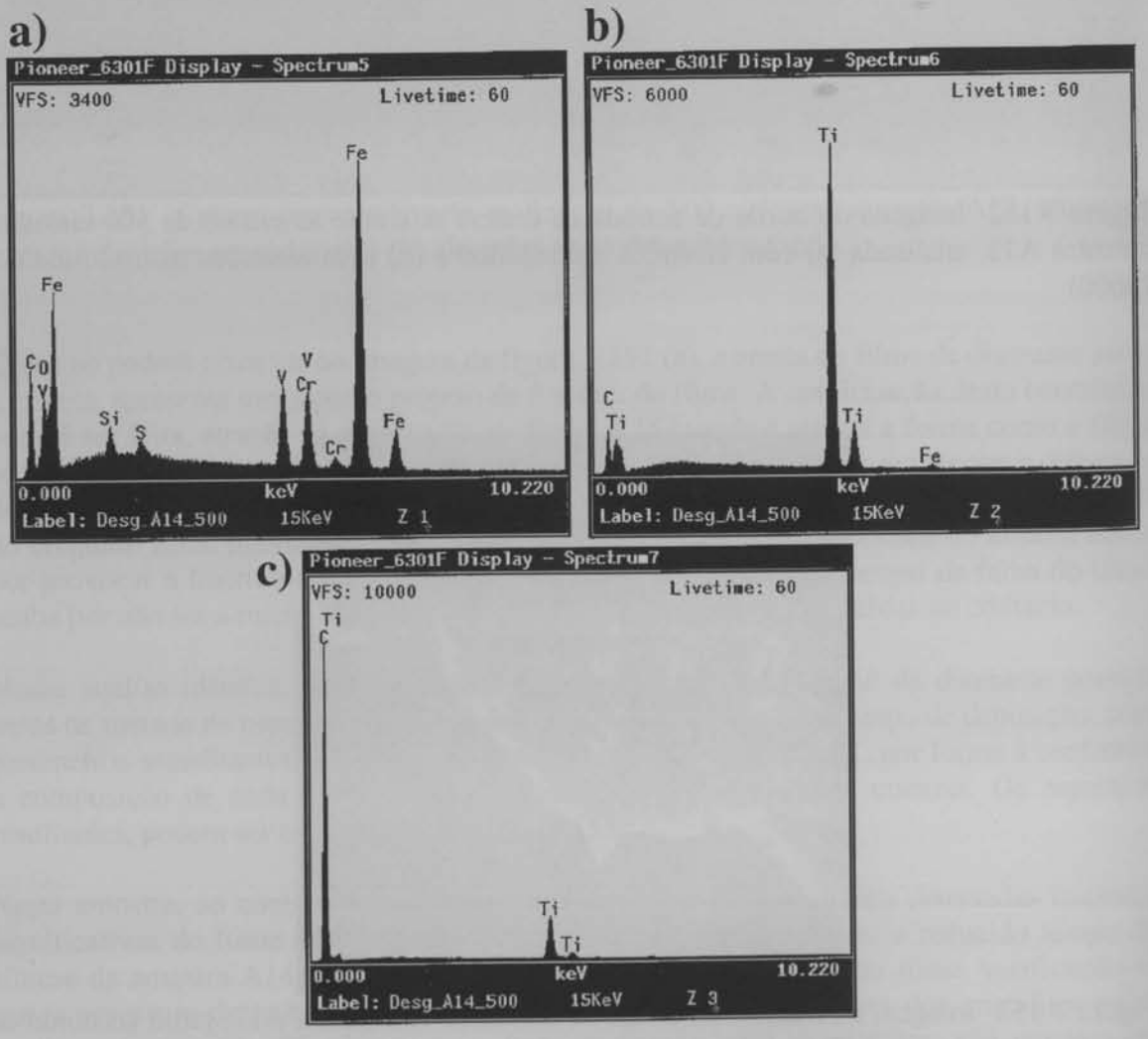



Figura 3.155 Espectros relativos às microanálises por raios-X, efectuadas sobre a cratera da imagem 3.154 (b)

Assim, após a análise dos resultados obtidos nos testes de micro-abrasão, e de uma forma sucinta, poderemos concluir o seguinte:

- as melhorias conseguidas na resistência ao desgaste por micro-abrasão, através da aplicação de filmes de diamante muito finos, são significativas. No entanto, os benefícios poderão não ser tão relevantes, atendendo à complexidade (e custo) dos meios utilizados para a realização do revestimento intermédio e para a síntese do filme final de diamante. Deverá no entanto ser referido que, perante outro tipo de produto utilizado como abrasivo (como, por exemplo, o SiC), o incremento na resistência à micro-abrasão seria certamente superior;
- foi possível confirmar a ductilidade apresentada pelos filmes intermédios de Ti, facto que já tinha sido comentado quando da análise à adesão dos filmes intermédios desta série;
- não foram sentidas diferenças significativas de comportamento tribológico entre os diversos filmes realizados sobre filmes intermédios de Ti e o realizado sobre filme intermédio de Cr duro;
- a análise dos bordos das crateras de desgaste, permitiu concluir que a remoção dos filmes de diamante se efectua de forma diferente, em função da espessura do filme. Enquanto nos filmes mais finos, as cristalites se desagregavam quase individualmente, não interferindo de forma significativa no processo de abrasão, nos filmes mais espessos verificou-se geralmente a fractura do filme. Estas fracturas, verificaram-se devido à baixa resistência à compressão oferecida pelo conjunto filme intermédio / substrato, o qual, deflectindo, deixa de constituir o apoio necessário ao filme de diamante. A alta rigidez deste, aliada à falta de apoio e às forças de corte desenvolvidas pela passagem das partículas abrasivas, esteve na base das inúmeras fracturas observadas nos bordos das crateras;
- não foram observados bordos dos filmes de diamante facetados, devido à micro-abrasão. Este facto permitiu concluir que a micro-abrasão poderá ser o fenómeno responsável pelo início do processo de degradação do filme, conjuntamente com falhas de adesão e fracturas, provocadas por deflexão do substrato e filme intermédio, mas o fenómeno principal de degradação dos filmes de diamante desta série, passou essencialmente pela fractura dos mesmos. Este factor, aliado a uma adesão precária ao filme intermédio, proporcionou a fácil remoção de fragmentos do filme, à passagem das partículas abrasivas introduzidas no contacto. As dimensões dos fragmentos, que terão dependido da coesão dos filmes de diamante e da adesão ao filme intermédio, estarão na origem de uma maior ou menor abertura da cratera de desgaste. Enquanto os fragmentos de pequenas dimensões, poderiam passar incólumes entre as partículas abrasivas de maiores dimensões introduzidas propositadamente no contacto, os fragmentos maiores teriam tendência a danificar de forma mais intensa o bordo donde se desprendiam, e provocar abrasão a três corpos através da sua passagem pela zona de contacto;
- a eventual influência das condições de deposição no processo de resistência ao desgaste dos filmes, terá feito sentir-se essencialmente através de factores como a adesão (modo de preparação das amostras e características do filme intermédio) e espessura (tempo de deposição). Através dos resultados obtidos, não foi possível estabelecer uma relação directa entre o comportamento dos filmes e a sua morfologia, com excepção da desagregação observada nos filmes mais finos.

Após a realização desta série de ensaios, a solução de partículas abrasivas foi substituída por outra de idêntica composição, para uma nova série de ensaios. Da solução substituída, foi retirada uma amostra, para análise da sua composição, e identificação de elementos provenientes das amostras testadas. Assim, a amostra da solução foi sujeita a uma inspecção por microscopia electrónica de varrimento, e complementada por uma microanálise por raios-X. As imagens e espectro recolhidos, poderão ser observados nas figuras seguintes.

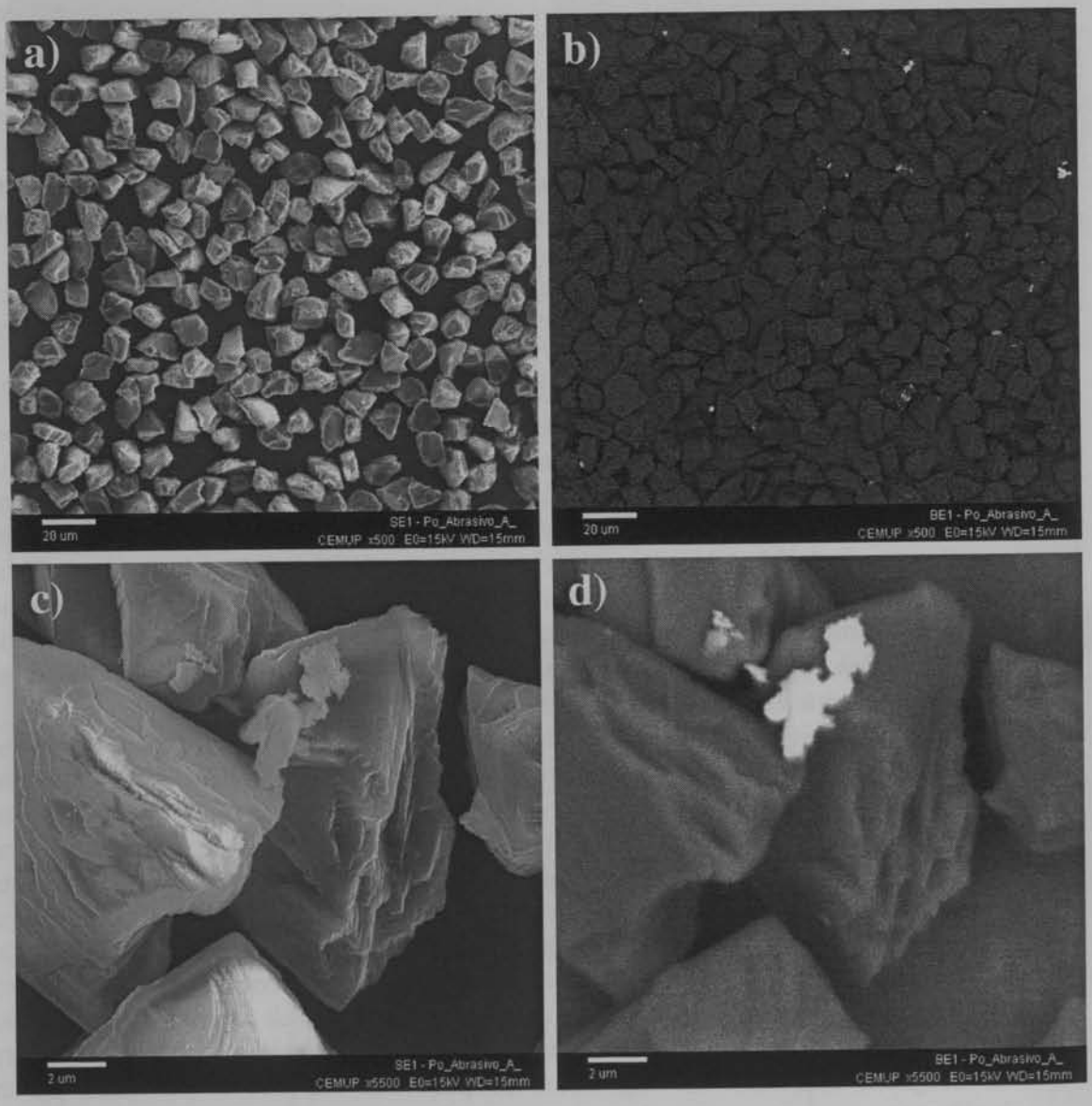



Figura 3.156 Imagens ((a) e (b)) do aspecto global das partículas abrasivas, após a primeira série de ensaios (x500), e ((c) e (d)) pormenor da observação de pequenas partículas metálicas, arrancadas durante o contacto (x5500)

Conforme se poderá observar, a concentração de partículas metálicas, que se encontram misturadas com as partículas abrasivas de diamante, é relativamente baixa. A dimensão das partículas metálicas arrancadas, é também bastante baixa, rondando os 0.2-2μm. As partículas provenientes do desgaste e desagregação dos filmes de diamante, deveriam possuir uma morfologia diferentes das partículas abrasivas utilizadas na solução. Apesar da procura intensa realizada, não foi possível detectar diferenças morfológicas acentuadas entre

as partículas analisadas. Observações efectuadas antes e após esta série de ensaios, permitem afirmar que a realização dos mesmos não provocou diferenças significativas na morfologia e dimensões das partículas abrasivas.

A microanálise efectuada sobre as partículas em geral (amostra da figura 3.156 (a / b)), permitiu detectar vestígios de Fe e O, conforme poderá ser observado no espectro a) da figura 3.157. Uma análise mais pormenorizada à partícula sobreposta da imagem c) e d) da figura 3.156, permitiu verificar, de forma clara, a presença de Fe e O, e ainda detectar vestígios de Cr e Si. Assim, estes espectros permitem concluir que os pequenos fragmentos que se encontram misturados com as partículas de diamante, são provenientes do substrato (ou da esfera), possuindo provavelmente alguma oxidação, devido à reacção das partículas metálicas com a água da solução utilizada no ensaio. A presença de Ti, correspondente ao desgaste do filme intermédio, não se fez sentir nas microanálises efectuadas. Tal facto, poderá eventualmente ser explicado pelo baixo volume de Ti removido, comparativamente ao volume de material retirado ao substrato.

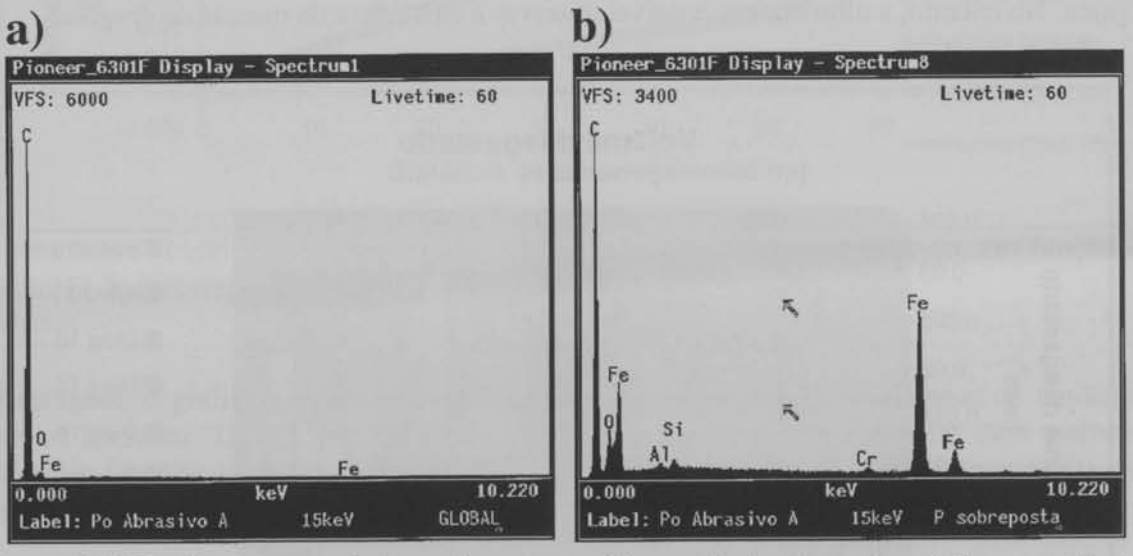



Figura 3.157 Espectros relativos às microanálises efectuadas sobre (a) as partículas abrasivas em geral, após os ensaios de desgaste, e (b) a partícula sobreposta referente à imagem da figura 3.156 (c)

Após realizada a analise desta série de ensaios, foi efectuada uma nova série de testes, com vista a caracterizar o comportamento tribológico do lote seguinte de amostras.

3.13.2.8.2 Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as amostras provenientes da terceira série de deposição CVD

Nesta segunda série de ensaios de desgaste, foram testados os filmes sintetizados sobre as amostras que continham um filme intermédio compósito de Ni + Cu + partículas de diamante. Para a realização destes ensaios, foi preparada uma nova solução de água com partículas abrasivas, utilizando uma concentração idêntica à usada na primeira série de ensaios. Ensaios preliminares, efectuados sobre amostras preteridas, permitiram aquilatar da necessidade de realização de um maior número de ciclos por ensaio, de forma a permitir

uma melhor avaliação dos danos causados nos filmes de diamante pela micro-abrasão. A observação das crateras resultantes dos ensaios efectuados sobre este tipo de amostras, permitiu verificar que não existiam crateras com formas perfeitamente definidas, existindo danos de menor intensidade, numa zona periférica à área que poderia ser considerada como cratera. Assim, os valores apresentados, conforme o referido anteriormente, foram extraídos por medição da zona circular que continha uma maior concentração de danos.

O cálculo do volume de material removido é afectado por duas fontes de erro: a irregularidade da zona definida como cratera, e também a elevada rugosidade patenteada por este tipo de amostras. O gráfico seguinte permite a avaliação comparativa do volume removido em cada amostra, para cada uma das durações de ensaio utilizadas. A exemplo do anteriormente realizado, foram incorporados os resultados dos ensaios tribológicos sobre os substratos não providos de qualquer revestimento. Não foi possível incorporar os resultados relativos aos ensaios efectuados sobre uma amostra provida apenas com o revestimento intermédio compósito, devido ao baixo contraste existente entre a zona desgastada e não desgastada, quando observada por microscopia electrónica de varrimento ou microscopia óptica. No entanto, a olho nu, era possível observar a existência de marcas de desgaste.

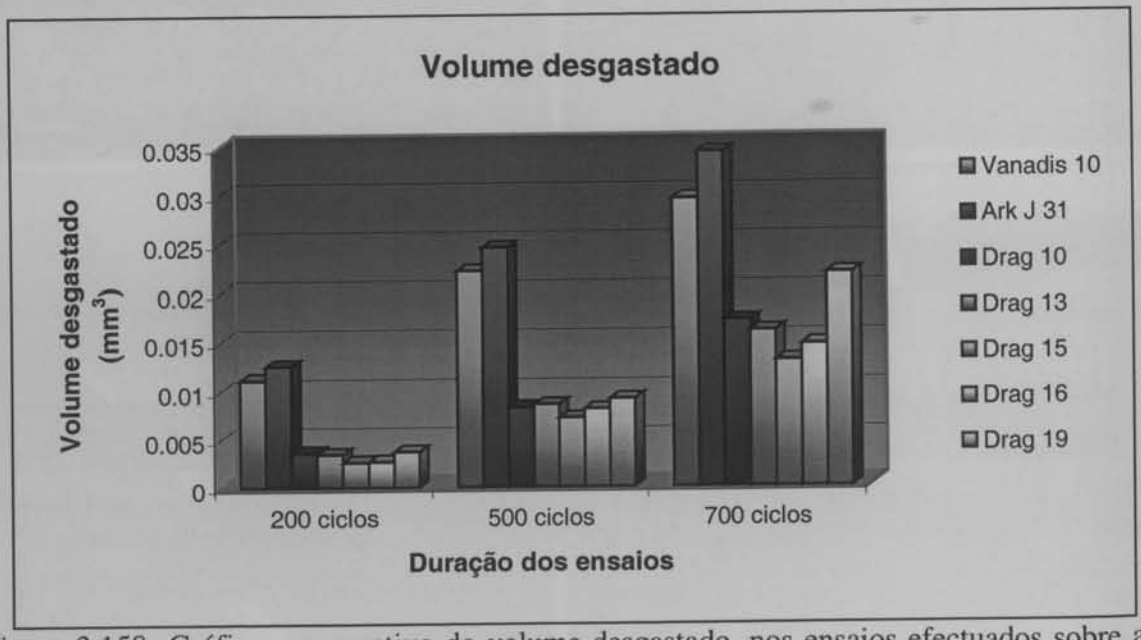



Figura 3.158 Gráfico comparativo do volume desgastado, nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas a partir da terceira fase de deposições

Conforme se poderá constatar pela análise do gráfico anterior, o conjunto do revestimento intermédio compósito e filme de diamante, promover uma melhoria significativa da resistência ao desgaste por micro-abrasão. No entanto, a observação de zonas bastante degradadas, periféricas à área considerada como cratera, indiciava que os filmes de diamante apresentavam uma resistência à micro-abrasão relativamente fraca, e que a progressão da cratera só não era mais evidente, porque as partículas de diamante embebidas no filme intermédio compósito, sustinham a progressão da mesma no sentido normal.

Observando ainda o gráfico, poderá notar-se que o comportamento das amostras foi bastante semelhante entre si, e que os resultados apresentavam alguma coerência, atendendo às três durações de ensaios impostas. Apesar das ténues diferenças de comportamento apresentadas

pelas diversas amostras desta série, o melhor desempenho foi patenteado pela amostra "Drag 15", enquanto o pior foi manifestado pela amostra "Drag 19". Com base no volume desgastado em cada amostra, em função da distância de escorregamento, foi elaborado o gráfico da figura 3.159, o qual permitiu traçar linhas de tendência linear para cada um dos casos considerados (substratos não revestidos e as duas melhores amostras desta série).

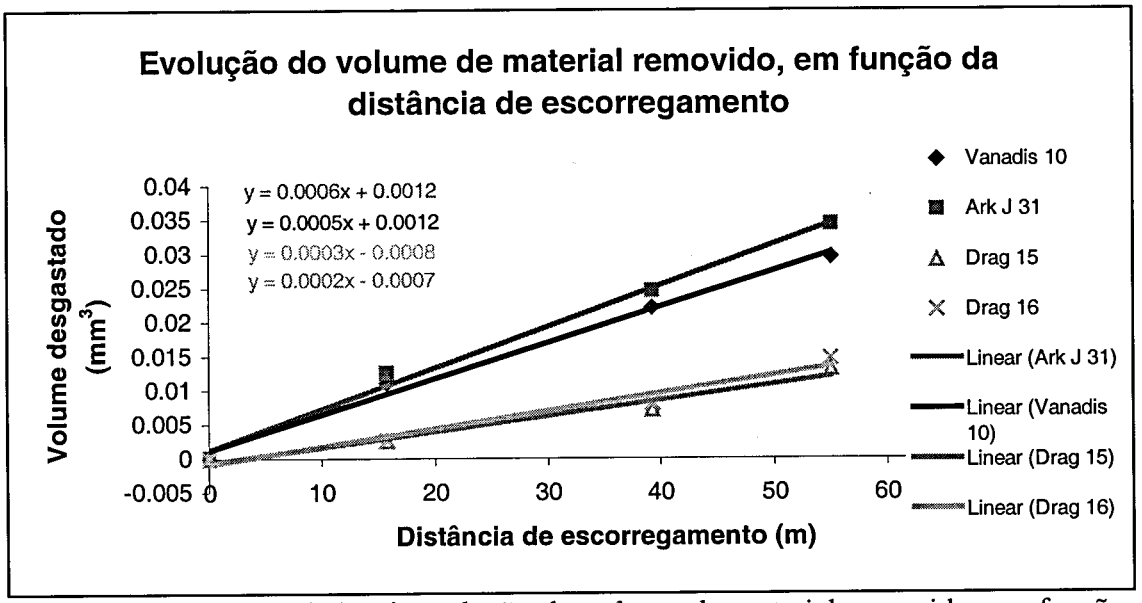



Figura 3.159 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento

Observando o gráfico anterior, é possível constatar que o declive das linhas de tendência para as amostras "Drag 15" e "Drag 16" é menor do que o patenteado pelas duas melhores amostras da série anterior, o que, em termos práticos, corresponde a uma menor taxa de desgaste para as amostras do tipo "Drag".

A observação por microscopia electrónica de varrimento dos bordos das crateras efectuadas sobre as amostras pelos ensaios de micro-abrasão, permitiu identificar alguns dos mecanismos de desgaste que estiveram na origem da formação e evolução das crateras. A dispersão dos danos também foi objecto de análise.

Na figura 3.160, poderá ser observada a evolução de danos provocados na amostra "Drag 19", para as séries de 500 e 700 ciclos, os quais progrediram de forma bastante significativa entre as duas séries de ciclos consideradas na figura. Nessas imagens, está bem patente a dispersão dos danos causados na superfície. Além do círculo correspondente à área considerada para medição, existe ainda uma quantidade considerável de pequenos danos dispersos, os quais correspondem a locais em que o filme de Cu se encontra já desprovido de filme de diamante. Estas pequenos danos, cuja localização poderá ser considerada exterior à zona de contacto propriamente dita, poderão ter como origem os seguintes factores:

- adesão precária dos filmes de diamante ao Cu do filme intermédio compósito;
- fraca coesão dos filmes de diamante, principalmente nos vales, em que a nucleação e crescimento se efectuou sobre os filmes de Cu;
- fraca resistência dos filmes de diamante sintetizados à micro-abrasão.

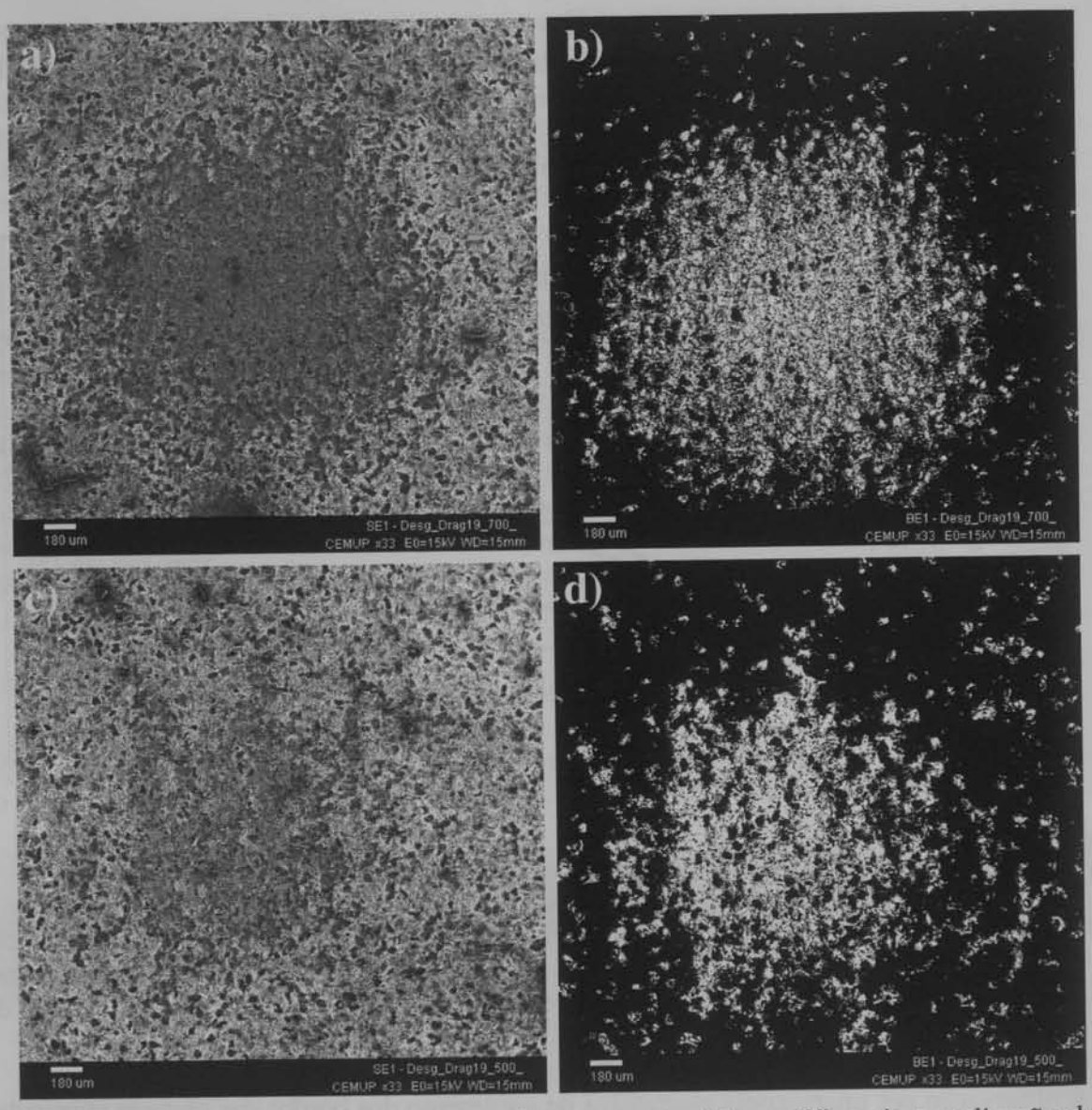



Figura 3.160 Imagens dos danos provocados na amostra "Drag 19", após a realização de ((a) e (b)) 700 ciclos e ((c) + (d)) de 500 ciclos (x33)

Com o intuito de investigar os fenómenos ocorridos na zona de contacto, foram efectuadas microanálises de raios-X nas crateras, por forma a identificar os elementos presentes. A figura 3.161, ilustra a cratera relativa a um ensaio de 500 ciclos sobre a amostra "Drag 13", e os espectros correspondentes às microanálises efectuadas sobre as zonas 1 e 2 da imagem (b) da figura 3.161, poderão ser observados na figura 3.162.

Conforme se poderá constatar, através da observação dos espectros da figura 3.162, enquanto a zona 2 se encontra ainda revestida com o filme de diamante (os sinais de Cu devem-se à profundidade de análise do feixe, e à espessura reduzida do filme de diamante), na zona 1, mais sujeita ao desgaste, é detectado essencialmente o Cu, juntamente com outros elementos que poderão eventualmente estar presentes no espectro devido à profundidade de análise do feixe, tais como o Fe e o Ni. A análise dos pontos escuros presentes na zona de maior desgaste da imagem (b) da figura 3.161, permitiu constatar que as partículas de diamante que foram inseridas na matriz de Ni + Cu, permanecem incrustadas na mesma,

apesar de terem sofrido rupturas por clivagem, provocadas pela passagem das partículas abrasivas no contacto. Isso mesmo poderá ser observado na figuras 3.163.

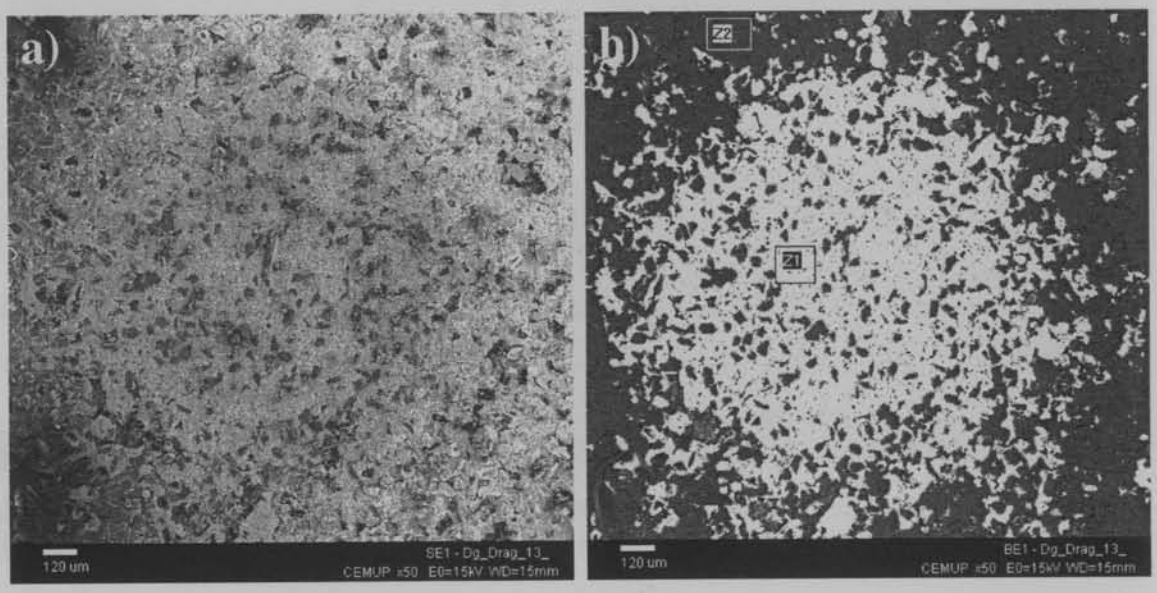



Figura 3.161 Imagens da cratera e danos adjacentes, provocados pela realização de um ensaio de 500 ciclos, sobre a amostra "Drag 13" ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos) (x50)

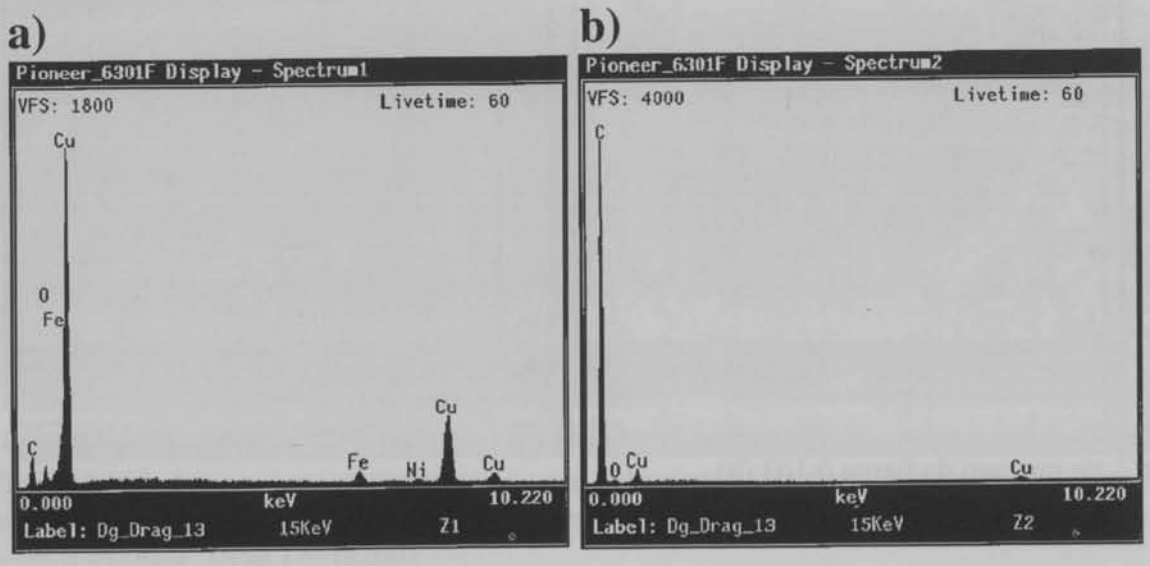



Figura 3.162 Espectros resultantes das microanálises por raios-X, efectuadas nas Zonas 1 e 2 da imagem da figura 3.161 (b)

A observação com maiores ampliações das zonas correspondentes à entrada e saída de partículas abrasivas nas crateras, permitiu verificar a existência de marcas correspondentes à deformação plástica provocada pelas partículas abrasivas. Essas marcas só foram detectadas em áreas muito restritas, onde as partículas de diamante inseridas na matriz estavam distribuídas de forma menos intensa, pelo que a observação deste fenómeno se confinou apenas a dois casos – amostras "Drag 15" e "Drag 13". A figura 3.165 ilustra esse fenómeno.

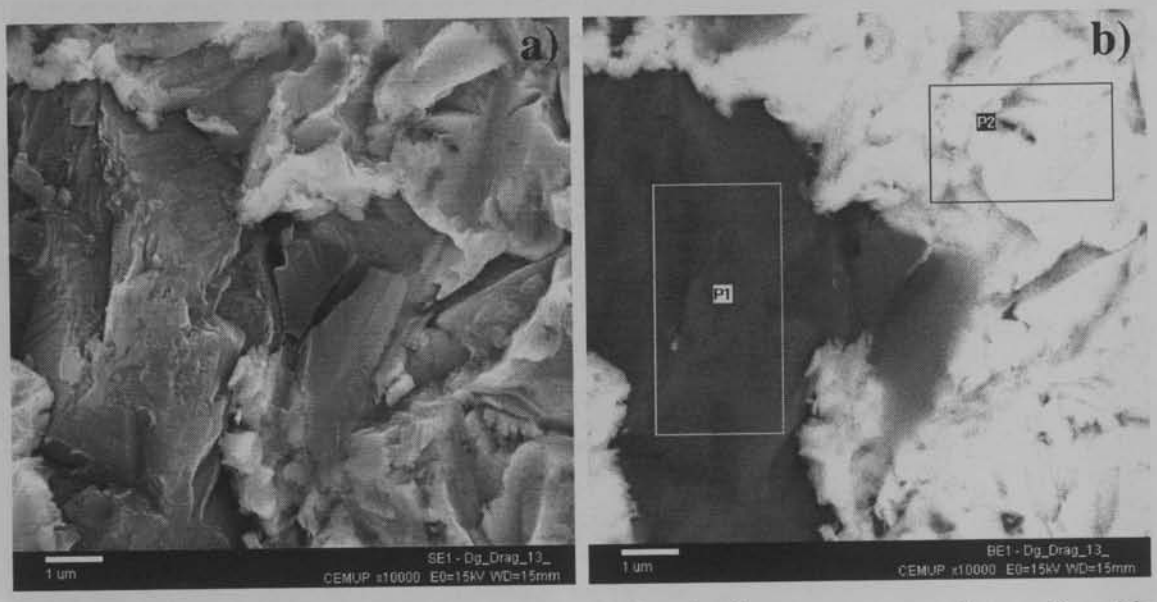



Figura 3.163 Imagens de uma das muitas partículas de diamante, que continuam inseridas na matriz da amostra "Drag 13", mesmo após a realização dos ensaios de desgaste (x10000)

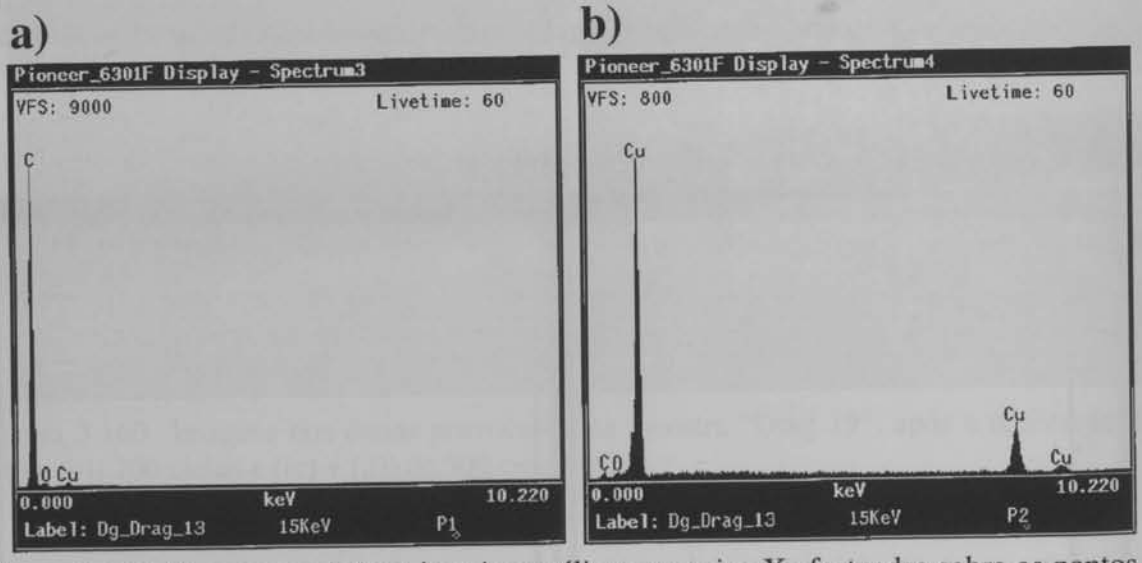



Figura 3.164 Espectros relativos às microanálises por raios-X efectuadas sobre os pontos 1 e 2, da imagem da figura 3.163 (b)

Na mesma amostra, mas numa cratera correspondente a um ensaio de 500 ciclos, foi detectada uma delaminação do filme compósito, ligeiramente deslocada do centro da zona de contacto da esfera com a superfície da amostra. Este fenómeno só foi observado nesta cratera, pelo que foi atribuído a um defeito localizado do filme intermédio, pois nem sequer se verificou numa das crateras relativas a um maior número de ciclos imposto à amostra. A imagem relativa à zona delaminada, poderá ser observada na figura 3.166. A microanálise por raios-X efectuada nas zonas 1 e 2, permitiu concluir que a zona 2 correspondia ao material do substrato, já sem qualquer revestimento, conforme poderá ser observado nos espectros da figura 3.167.

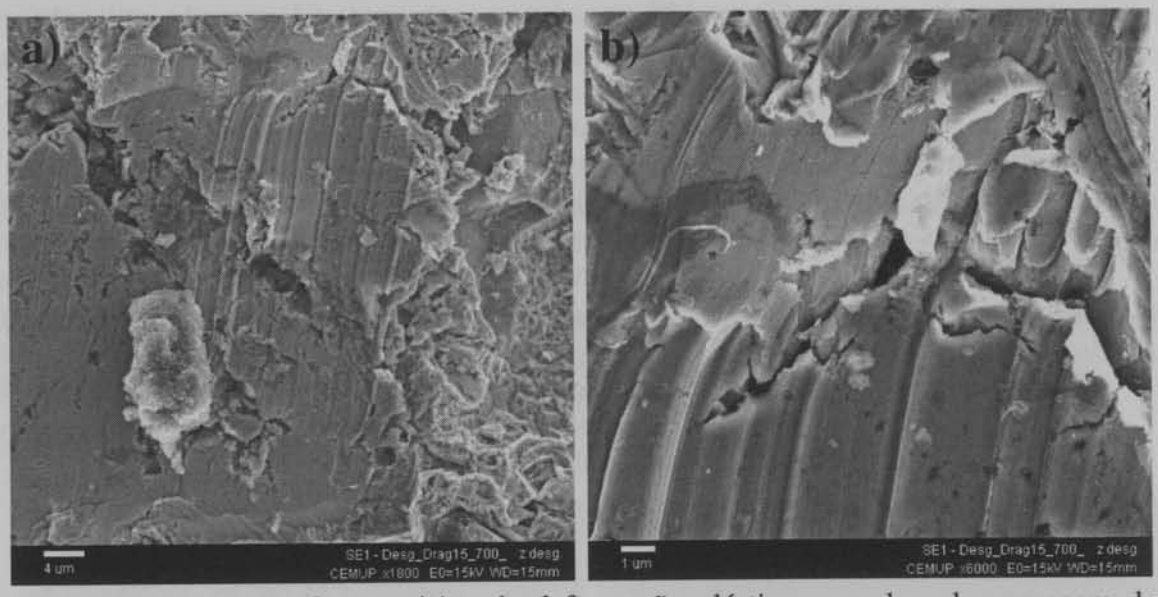



Figura 3.165 Imagens dos vestígios de deformação plástica causada pela passagem das partículas abrasivas, na entrada da zona de contacto, numa cratera da amostra "Drag 15", correspondente a 700 ciclos ((a) (x1800) e (b) (x6000))

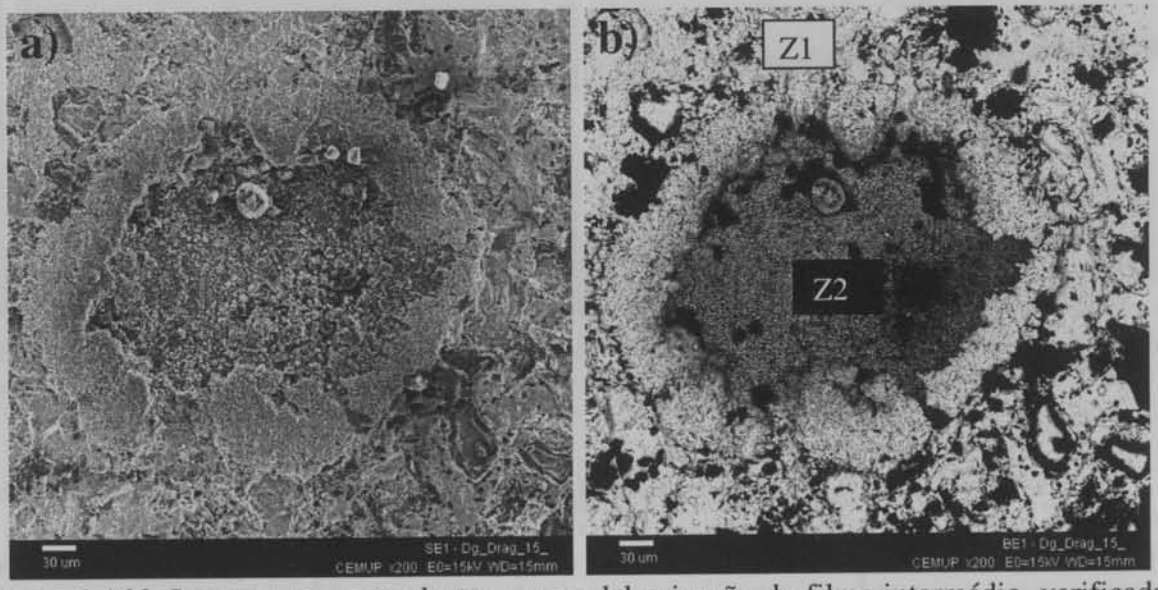



Figura 3.166 Imagens correspondentes a uma delaminação do filme intermédio, verificada junto à zona central de contacto, numa cratera correspondente à realização de 500 ciclos, sobre a amostra "Drag 15" (x200)

Assim, após a análise dos resultados obtidos nos testes de micro-abrasão, e de uma forma sucinta, poderemos concluir o seguinte:

- as melhorias conseguidas na resistência ao desgaste por micro-abrasão nestas amostras, relativamente ao comportamento do substrato sem qualquer revestimento, poderão ser consideradas muito positivas. Deve no entanto ser notado que, perante abrasivos com uma dureza menor, como o SiC, os resultados poderiam ser ainda bem melhores;

- apesar da amostra "Drag 10" possuir um substrato diferente do utilizado nas restantes amostras destas série, não foram detectados comportamentos distintos, que pudessem ser atribuídos a esse factor;
- os filmes de diamante sintetizados sobre o Cu electrodepositado, apresentaram, em geral, uma baixa resistência à micro-abrasão. Esta constatação, tem por base a degradação verificada nas zonas adjacentes à zona de contacto propriamente dita. Este facto, poderá ter por origem a conhecida dificuldade que o diamante tem em aderir, de forma eficaz, ao Cu. Segundo as observações efectuadas, a progressão do desgaste é retardada essencialmente, pelas partículas de diamante incrustadas na matriz;
- mais uma vez, a variação das condições de deposição e morfologia dos filmes de diamante sintetizados por CVD, não mostraram intervir de forma muito significativa na resistência ao desgaste por micro-abrasão.

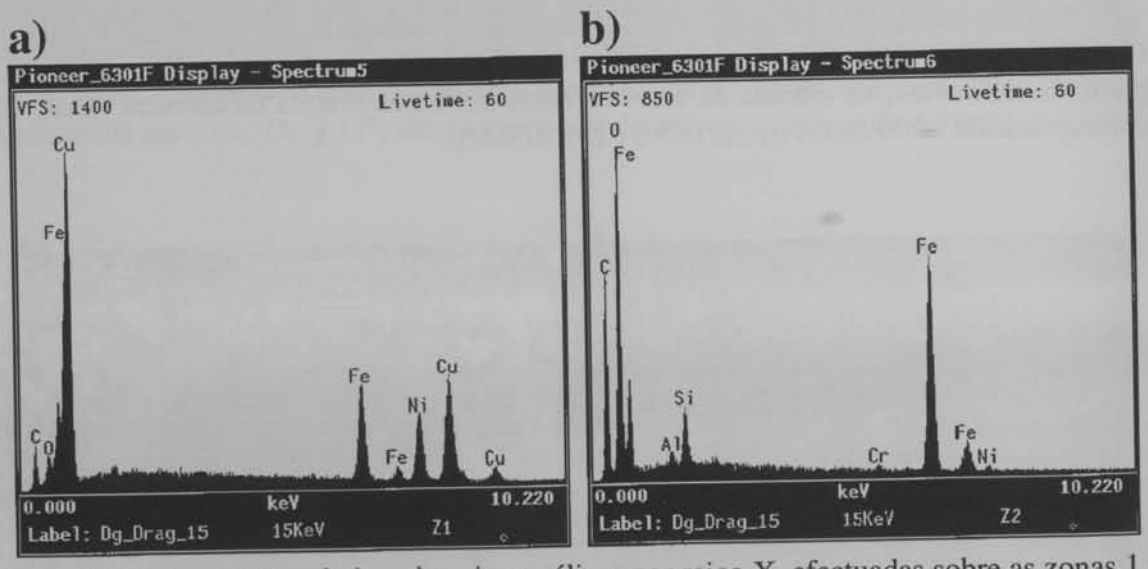



Figura 3.167 Espectros relativos às microanálises por raios-X, efectuadas sobre as zonas 1 e 2 da imagem da figura 3.166 (b)

Após a conclusão desta série de ensaios, foi retirada uma amostra da solução abrasiva utilizada, com o objectivo de analisar a eventual presença de elementos correspondentes a partículas arrancadas aos filmes intermédios compósitos, ou ao substrato. Essa amostra, foi então sujeita a uma observação por microscopia electrónica de varrimento, e a microanálises por raios-X. A observação complementar, efectuada com electrões rectrodifundidos, permite verificar que existe uma dispersão de pequenas partículas metálicas (pequenos pontos claros), e ainda uma quantidade diminuta de partículas maiores, normalmente agregadas às partículas abrasivas de diamante. O espectro relativo à microanálise efectuada a uma área representativa da globalidade da amostra, mostrado na figura 3.169, permitiu observar que apenas o Fe se fazia representar, e de forma muito ténue.

Uma observação mais detalhada dos fragmentos metálicos que se encontravam misturados com as partículas abrasivas de diamante, complementada com uma microanálise por raios-X, permitiu constatar que se encontravam essencialmente elementos referentes ao material do substrato, tais como o Fe, Cr, Si e Al, para além do O, proveniente da oxidação das partículas metálicas. O espectro correspondente, poderá ser observado na figura 3.171.

Curiosamente, não foram detectados indícios de Cu, juntamente com estes fragmentos, apesar de grande parte do filme intermédio compósito, ser constituído por este elemento. Esta ausência, poderá eventualmente ser atribuída a dois factores:

- grande plasticidade do Cu, o que permitia a deformação plástica do filme intermédio, sem que se verificasse a ruptura sob a forma de pequenas partículas. No entanto, é muito pouco provável a ausência total de libertação de fragmentos de Cu, mesmo atendendo à alta ductilidade do Cu;
- maior densidade do Cu, relativamente aos outros elementos, o que, partindo do princípio que os fragmentos se encontravam livres, promoveria uma tendência de concentração no fundo do recipiente que continha a solução.

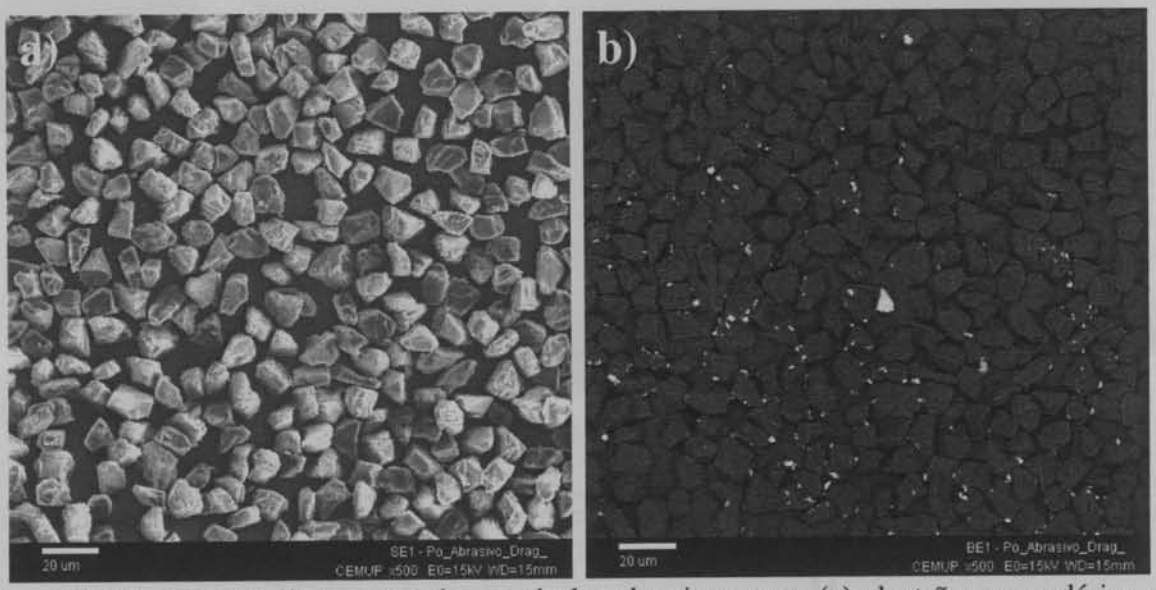



Figura 3.168 Imagem da amostra das partículas abrasivas, com (a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos, após a realização da segunda série de ensaios de desgaste (x500)

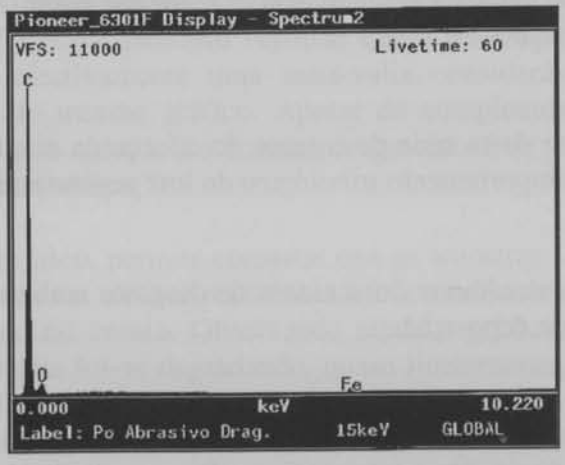



Figura 3.169 Espectro referente à microanálise da amostra representada na figura 3.168

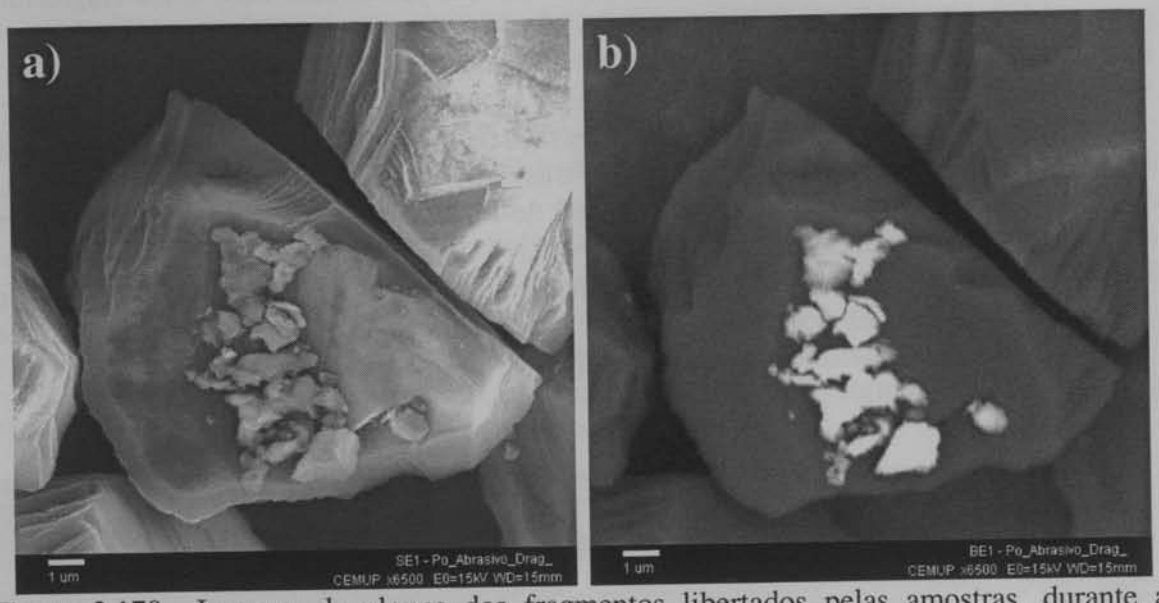



Figura 3.170 Imagem de alguns dos fragmentos libertados pelas amostras, durante a realização da segunda série de ensaios de desgaste (x6500)

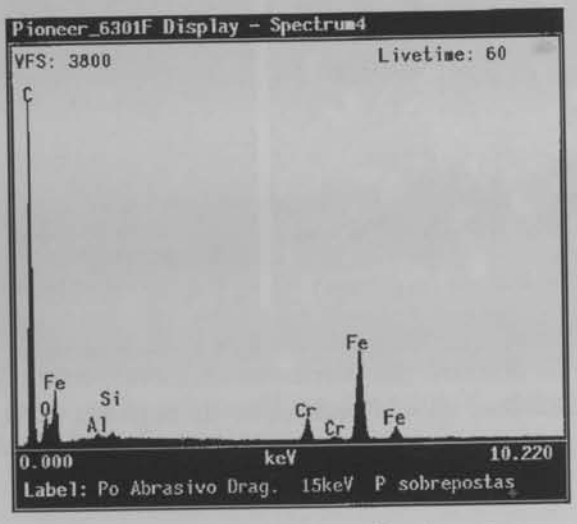



Figura 3.171 Espectro relativo à microanálise realizada sobre as partículas sobrepostas, observadas na figura 3.170

Após realizada a analise desta série de ensaios, foi efectuada uma nova série de testes, com vista a caracterizar o comportamento tribológico do lote seguinte de amostras.

3.13.2.8.3 Análise dos resultados dos ensaios de desgaste realizados sobre as amostras da quarta fase de deposição

Na terceira série de ensaios de desgaste, foram testados os filmes sintetizados sobre as amostras que continham um filme intermédio multi-camada de Ni/Cu/Ti. Para a realização destes ensaios, foi preparada uma nova solução de água com partículas abrasivas, utilizando uma concentração idêntica à usada nas séries de ensaios anteriores. Os ensaios preliminares,

efectuados com 200, 500 e 700 ciclos, mostraram-se adequados para caracterizar o comportamento ao desgaste por micro-abrasão, das amostras com tempo de deposição de 5 horas. Já o mesmo não se veio a verificar para as amostras providas de filmes de diamante mais espessos, provenientes de deposições compreendidas entre as 19 e as 54 horas. Devido a esse motivo, e ao facto de, mesmo após correcção da carga normal aplicada e duração do ensaio, não ser possível definir uma área concreta de desgaste, o gráfico apresentado a seguir, só faz referência aos valores do diâmetro das crateras medidas sobre as amostras sujeitas a 5 horas de deposição. O tratamento das amostras restantes, será efectuado distintamente.

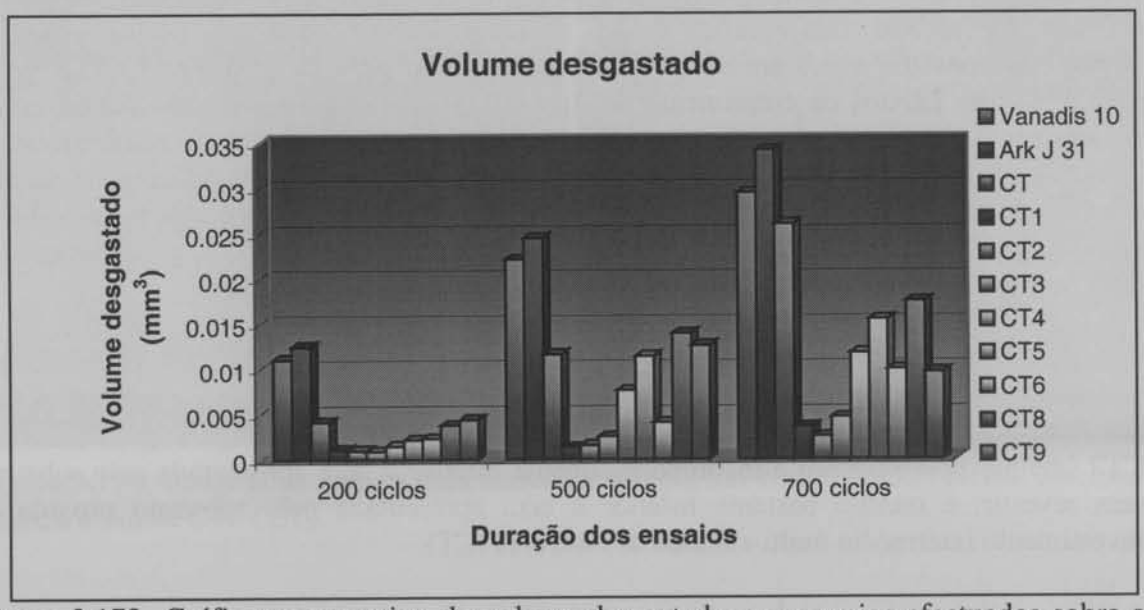



Figura 3.172 Gráfico comparativo do volume desgastado, nos ensaios efectuados sobre as amostras seleccionadas a partir da quarta fase de deposições

Conforme se poderá constatar pela análise do gráfico anterior, o volume de material desgastado apresentado pelas amostras revestidas, revelou um melhoria significativa, quando comparado com os aços Vanadis 10 e Ark J 31 não revestidos. A realização de ensaios idênticos sobre o substrato de aço Ark J 31 provido do revestimento intermédio multi-camada de Ni/Cu/Ti (CT), permitiu verificar que a realização do filme de diamante sobre este conjunto, é efectivamente uma mais-valia considerável, conforme se pode depreender pela análise do mesmo gráfico. Apesar da complexidade de realização deste conjunto de revestimentos, a redução do volume desgastado é de tal forma acentuada, que justifica perfeitamente a sua utilização.

A observação atenta do gráfico, permite constatar que as amostras CT1, CT2 e CT3, foram aquelas que apresentaram uma melhor resistência à micro-abrasão, independentemente do número de ciclos imposto no ensaio. Observando ainda o gráfico, poderá notar-se que o comportamento das amostras foi-se degradando, quase linearmente, à medida que o índice da amostra aumentava. Consultando as condições de deposição na tabela 3.23, poderemos verificar que a evolução do índice correspondeu a uma diminuição da potência de microondas utilizada, e ainda a uma diminuição da concentração de metano das duas primeiras amostras para as restantes. Estes dois factores, estão directamente relacionados com a taxa de crescimento dos filmes, além de proporcionarem hábitos de crescimento

diferentes. Atendendo a que não existem diferenças assinaláveis ao nível da rugosidade superficial entre as amostras que mostraram um melhor comportamento, e outras do mesmo grupo com pior comportamento, poderemos concluir que a maior espessura dos filmes das amostras CT1, CT2 e CT3, conferida por condições de deposição mais favoráveis, poderá ter estado na origem de uma maior resistência ao desgaste por micro-abrasão destas amostras. No entanto, o facto destas amostras possuírem um padrão de fendas bem definido, resultante do processo de arrefecimento, terá provavelmente contribuído para uma diminuição do nível de tensões instalado, favorável a um melhor comportamento durante os ensaios de desgaste.

Concentrando ainda a atenção nas amostras CT1, CT2 e CT3, e atendendo ao que foi referido na revisão bibliográfica e na caracterização morfológica destas amostras, poderemos constatar que a amostra CT2, apesar de estar provida de um maior número de cristalites com hábitos de crescimento do tipo (100), entendidas como mais favoráveis ao deslizamento, não apresenta diferenças de comportamento significativamente diferentes do demonstrado pelas amostras CT1 e CT3. No entanto, nesta análise, deverá também ser tido em consideração que a amostra CT2 apresentava, à partida, uma rugosidade $R_a$ superior às amostras CT1 e CT3, o que poderá ficar a dever-se a uma maior concentração de aglomerados de cristalites na superfície.

Representando graficamente o volume desgastado das amostras CT1, CT2 e CT3, em função da distância de escorregamento, e traçando a respectiva linha de tendência, conforme poderá ser observado no gráfico da figura 3.173, verifica-se que a taxa de desgaste para a amostra CT2 (melhor desempenho) é incomparavelmente inferior à taxa apresentada pelo substrato sem revestir, e mesmo bastante inferior à taxa apresentada pelo substrato provido do revestimento intermédio multi-camada de Ni/Cu/Ti (CT).

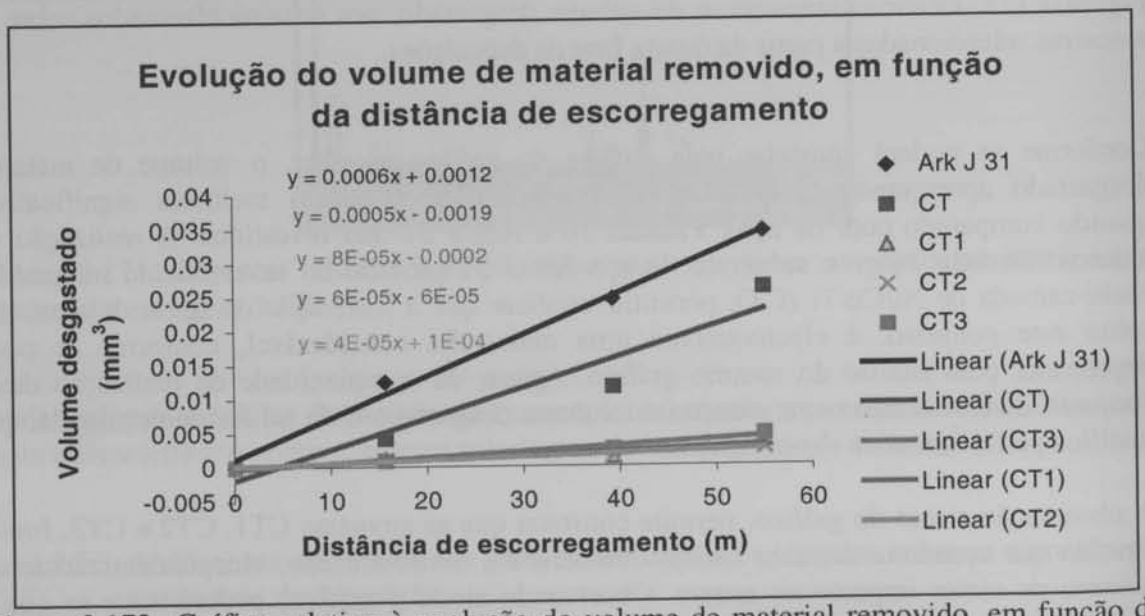



Figura 3.173 Gráfico relativo à evolução do volume de material removido, em função da distância de escorregamento

Nas amostras consideradas no gráfico da figura 3.172, as crateras apresentavam-se relativamente bem definidas, sendo observadas algumas pequenas delaminações do filme de diamante em redor da cratera propriamente dita, com particular incidência junto ao bordo de entrada e saída das partículas abrasivas. Esta situação pode ser observada na figura 3.174, correspondente a um dos ensaios de 500 ciclos efectuados sobre a amostra CT6.

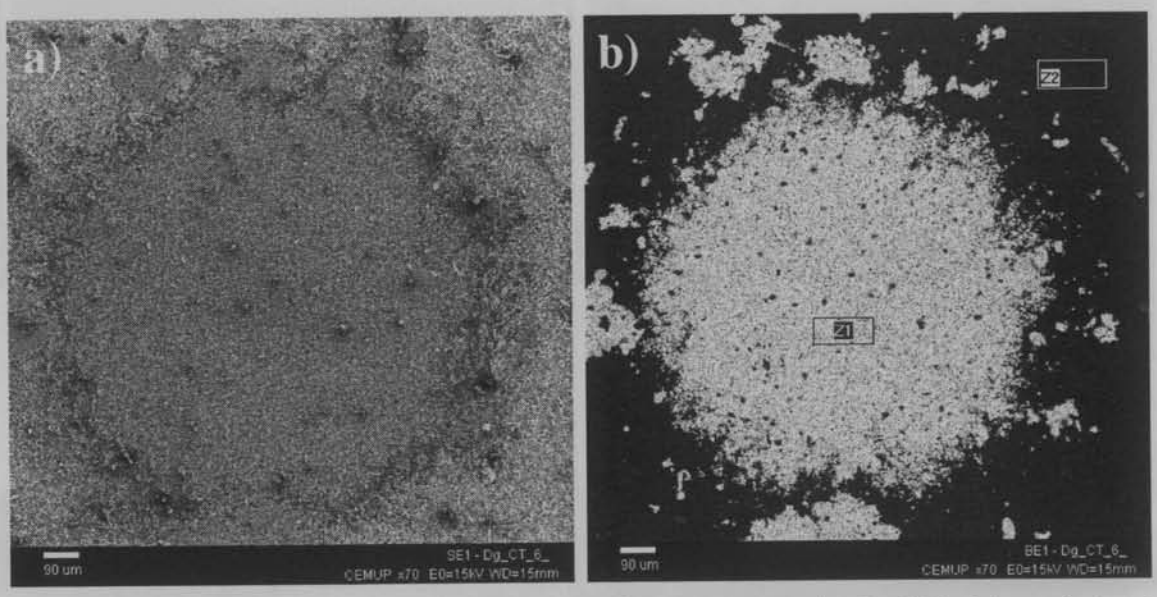



Figura 3.174 Imagens de uma cratera correspondente a um ensaio de 500 ciclos, efectuado sobre a amostra CT6 (x70)

Microanálises efectuadas sobre as zonas 1 e 2 da imagem (b) da figura anterior, permitiram constatar que na zona circular definida como cratera, foi detectado essencialmente Cu, verificando-se ainda a presença de Ti, Fe, O e C. A presença do Ti e C poderá ser explicada pela incrustação de pequenos fragmentos do filme intermédio e do filme de diamante; a presença do O advém das oxidações provocadas pela exposição da amostra a uma solução composta parcialmente por água; quanto ao Fe, a sua presença na área de contacto deverá advir da libertação de fragmentos da esfera, responsável pelo arrastamento das partículas abrasivas através do contacto, pois, caso se tratasse de interacção do substrato no volume analisado, devido ao potencial de 15KeV utilizado no feixe de raios-X, seriam detectados também o Ni (1.º filme intermédio), e outros constituintes do substrato.

De facto, atendendo ao diâmetro de 25mm da esfera utilizada, e ao diâmetro de 1009.63μm da cratera atrás considerada, a profundidade da mesma deverá atingir os 10μm, valor que é perfeitamente coberto pelo filme intermédio de Ti e por cerca de 1/4 da espessura do filme intermédio de Cu.

No bordo inferior da cratera da figura 3.174, do qual poderá ser observado um pormenor na figura 3.176, foi constatado que o filme intermédio de Cu, sofreu uma deformação plástica posterior à fractura e delaminação do filme de diamante. Neste caso concreto, o filme de Cu deformado, acaba por atingir uma cota superior à apresentada pelo filme de diamante.

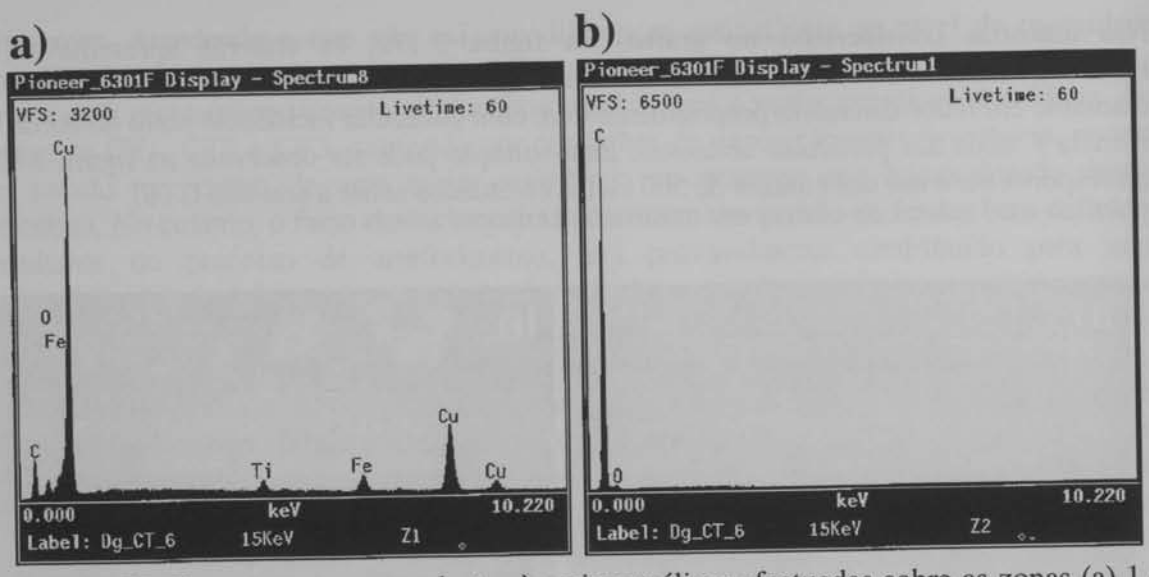



Figura 3.175 Espectros correspondentes às microanálises efectuadas sobre as zonas (a) 1 e (b) 2 da imagem da figura 3.174 (b)

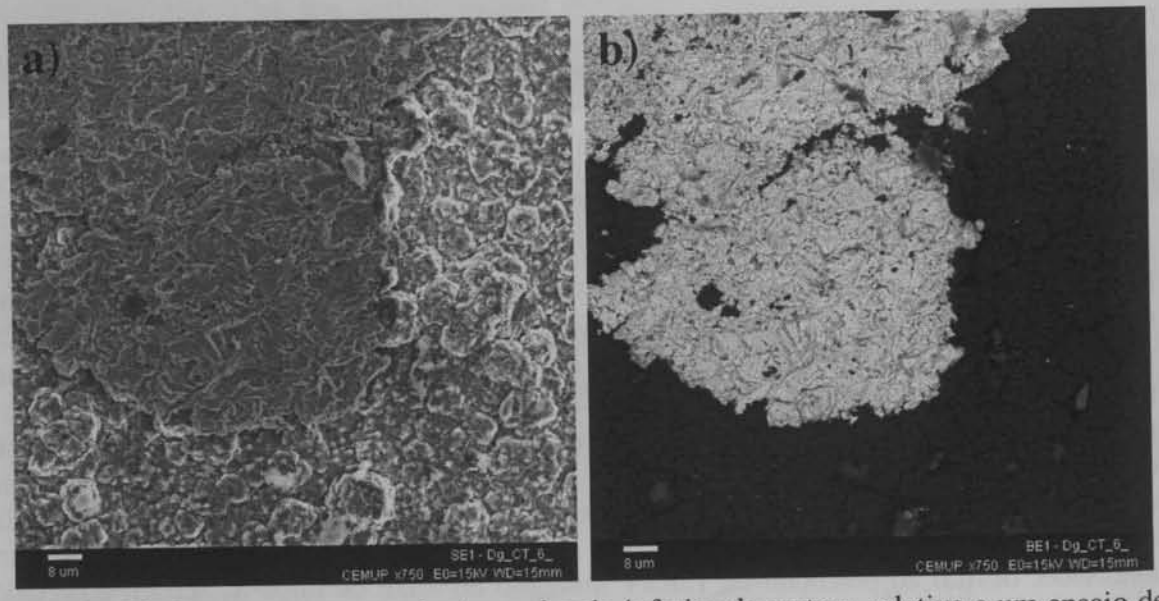



Figura 3.176 Imagens correspondentes ao bordo inferior da cratera, relativa a um ensaio de 500 ciclos, efectuado sobre a amostra CT6 (x750)

Após a realização dos ensaios sobre as amostras atrás referidas, foram aplicados 700 ciclos, com a mesma carga normal (0.5N), à amostra CT7. Realizado o número de ciclos programado, a inspecção com uma lupa da amostra, ainda montada no suporte do equipamento de ensaio, não permitiu a observação de qualquer marca de desgaste. Assim, mantendo o posicionamento da amostra no equipamento, foram adicionados mais 300 ciclos ao ensaio, perfazendo o total de 1000 ciclos. A observação da zona de contacto, não possuía qualquer distinção, em relação à superfície restante da amostra. Na tentativa de conseguir obter uma marca de desgaste visível à lupa, foram realizadas sucessivas séries de 500 ciclos, até perfazer um total de 10000 ciclos. A esfera foi mudada de posição, no fim de cada série de 500 ciclos. A amostra foi então retirada da máquina de ensaio, e observada num

microscópio óptico, com uma ampliação de 1000 vezes. Esta observação, permitiu detectar apenas algum desgaste na extremidade dos aglomerados de cristalites mais salientes, presentes na zona de contacto. Isso mesmo pode ser observado nas imagens da figura 3.177.

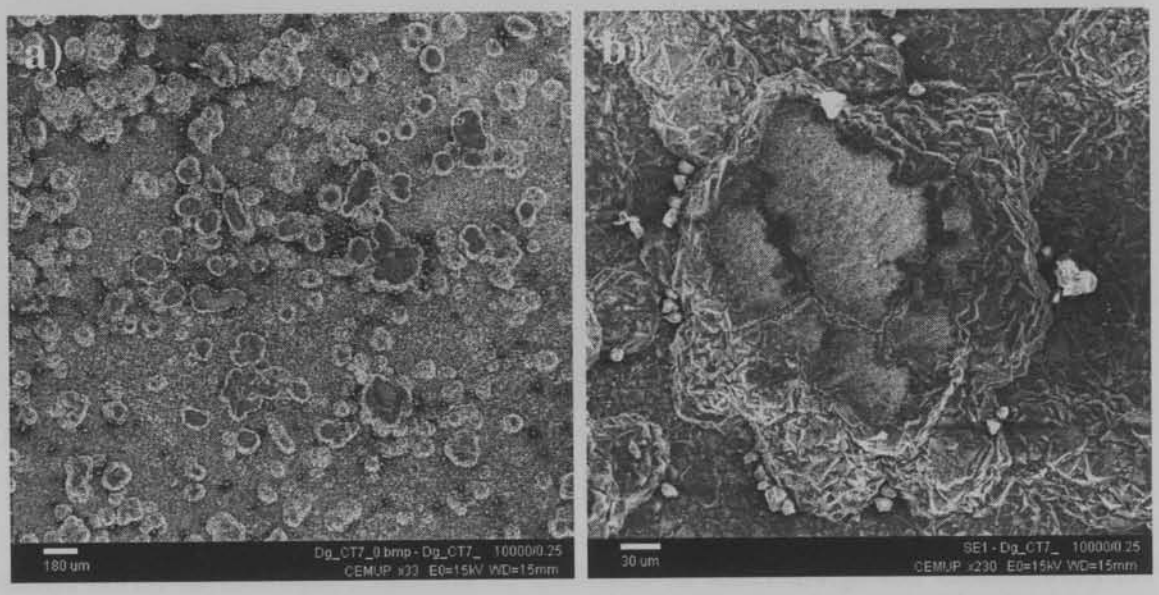



Figura 3.177 Imagens da zona de contacto da amostra CT7, (a) após a realização de 10000 ciclos, com uma carga normal de 0.25N (x33), e (b) pormenor da extremidade de um aglomerado de diamante sujeito a desgaste (x230)

Após a observação dos resultados deste ensaio, foi decidido incrementar a força normal aplicada, de forma a testar o comportamento dos filmes em condições mais gravosas. Assim, foram realizados ensaios com o mesmo número de ciclos, mas aplicando uma força normal de 0.5 e 1N. A realização destes ensaios, permitiu verificar que o incremento da força normal, originou um desgaste mais acentuado dos aglomerados de diamante mais salientes, acompanhado da abertura de algumas fendas nos filmes de diamante. O desgaste mais acentuado dos aglomerados, pode ser explicado pela maior condução de carga exercida pelas partículas abrasivas que atravessam o contacto. Quanto à abertura de fendas nos filmes de diamante, a sua origem está por certo na deflexão do filme intermédio multi-camada, e, eventualmente, do substrato. Esta deflexão contribui para o incremento das tensões já instaladas nos filmes de diamante, conduzindo à ruptura do filme de diamante. As fracturas eram tanto mais perceptíveis, quanto mais elevada era a carga aplicada. Estes fenómenos foram comuns a todos os ensaios efectuados sobre as amostras CT7, CT10, CT11 e CT12, com cargas de 0.5 e 1N. As imagens seguintes, ilustram os fenómenos atrás relatados.

A figura 3.178 ilustra a forma como o desgaste nos aglomerados de cristalites de diamante progride, com o incremento da força normal utilizada no ensaio. As fracturas do filme, praticamente imperceptíveis na marca de desgaste correspondente ao ensaio com 0.5N, aparecem já de forma vincada, na marca relativa ao ensaio efectuado com 1N.

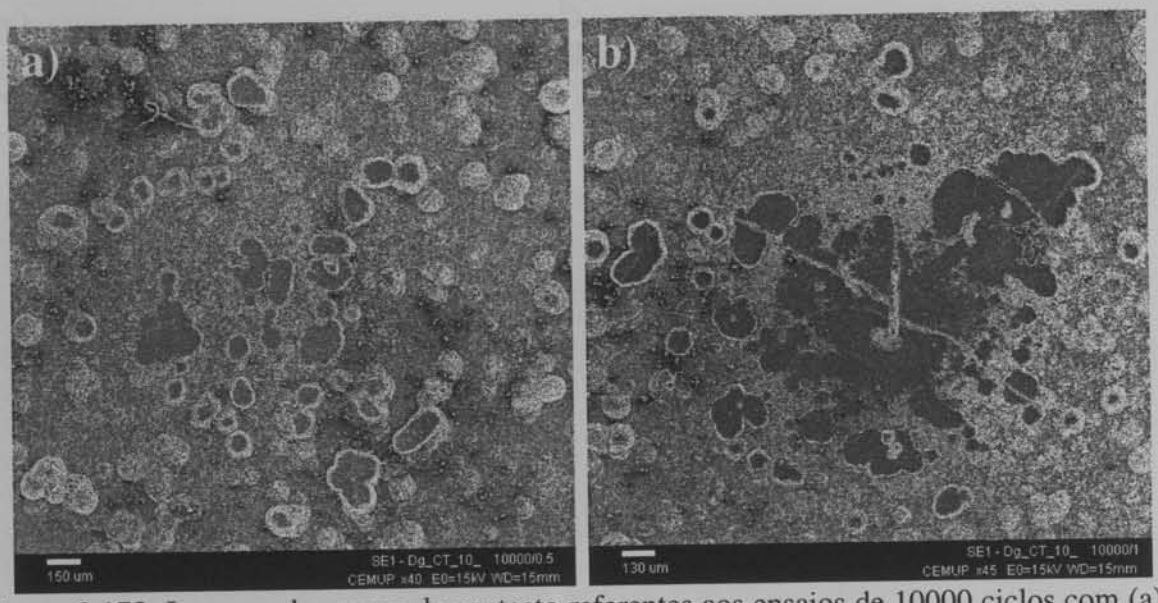



Figura 3.178 Imagens das zonas de contacto referentes aos ensaios de 10000 ciclos com (a) 0.5N, e (b) 1N, na amostra CT10 ((a) (x40) e (b) (x45))

As extremidades dos aglomerados de cristalites de diamante, suportam de forma eficaz a micro-abrasão a que são sujeitas pelo ensaio. Uma observação mais pormenorizada das suas extremidades, permite constatar que estas mostram, de forma clara, uma textura composta por sulcos perfeitamente orientados, no sentido da passagem das partículas abrasivas, conforme poderá ser observado na figura 3.179.

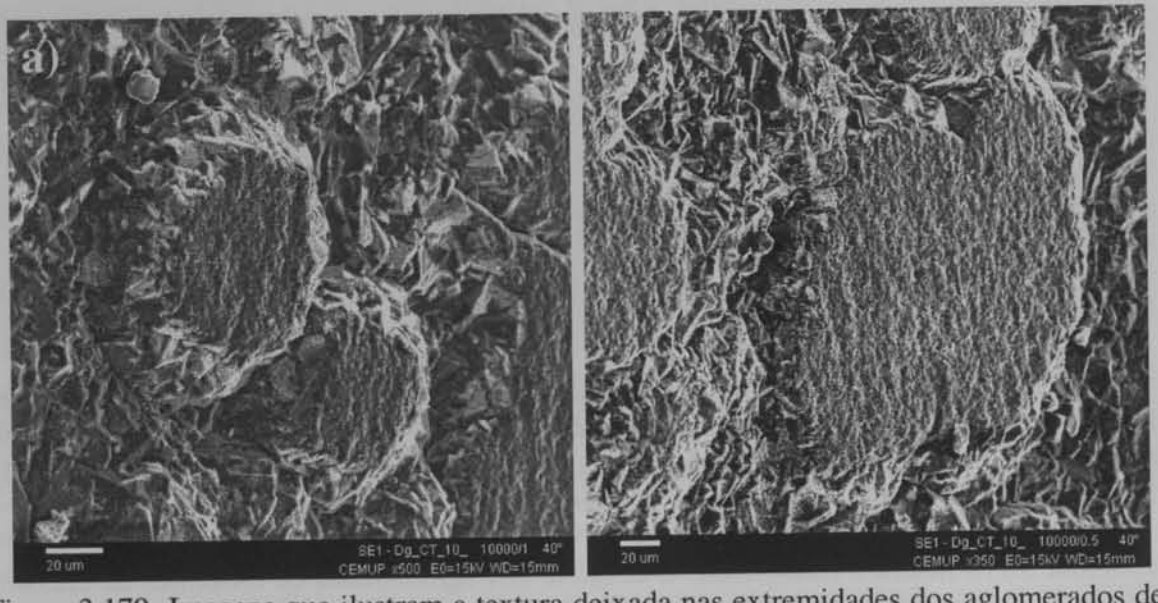



Figura 3.179 Imagens que ilustram a textura deixada nas extremidades dos aglomerados de cristalites de diamante, pelos ensaios de (a) 10000 ciclos/1N (x500), e (b) 10000 ciclos/0.5N (x350), na amostra CT10

Imagens recolhidas através de electrões rectrodifundidos, permitem constatar que as extremidades destes aglomerados, apresentam uma tonalidade própria da existência de

metais, conforme poderá ser observado na figura 3.180. Este fenómeno resulta da transferência de pequenas partículas de desgaste da esfera de aço, utilizada nos ensaios.

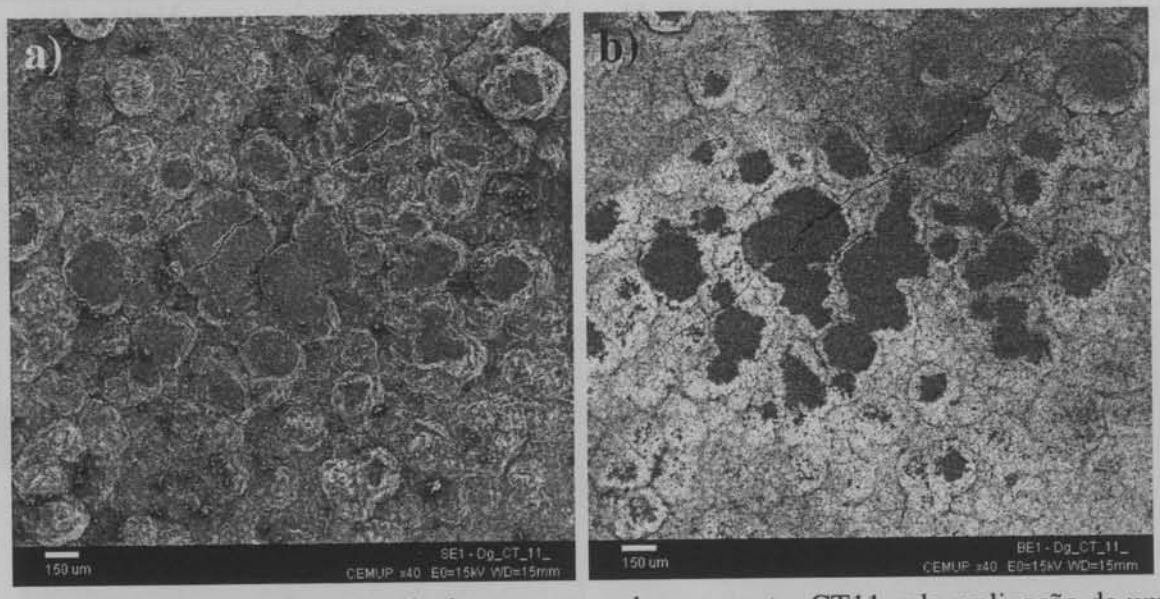



Figura 3.180 Imagem da marca de desgaste causada na amostra CT11 pela realização de um ensaio de 10000 ciclos/0.5N (x40), e a tonalidade apresenta pelas extremidades dos aglomerados, após o ensaio ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)

Conforme poderá ser observado na figura 3.181, a realização de um ensaio de 10000 ciclos com a carga de 1N, na amostra CT10, deu origem à abertura de um canal preferencial de desgaste, talhado no filme de diamante, o qual veio a culminar numa delaminação do filme de diamante, juntamente com o filme intermédio multi-camada. Os espectros correspondentes às microanálise de raios-X efectuadas nas zonas 1, 2 e 3 da imagem (b) da figura 3.181, poderão ser observados na figura 3.182.




Figura 3.181 Imagem de um canal talhado no filme de diamante da amostra CT10, pelo ensaio de 10000 ciclos/1N (x170)

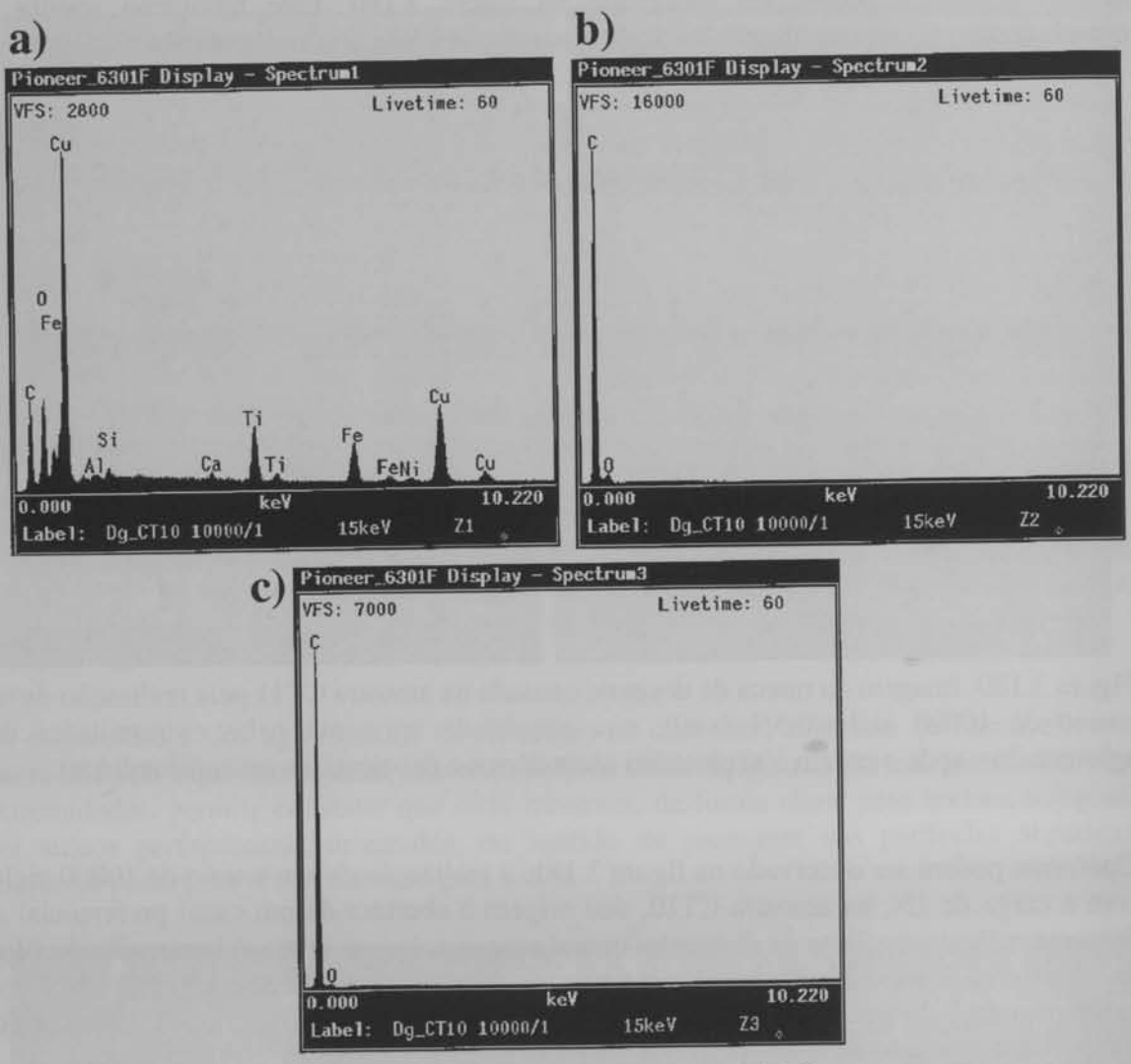



Figura 3.182 Espectros relativos às zonas (a) Z1, (b) Z2 e (c) Z3, correspondentes ao canal de desgaste, zona delaminada e zona periférica da marca de desgaste da amostra CT10, respectivamente, após um ensaio de 10000 ciclos/1N

Conforme se poderá observar nestes espectros, a zona Z1, correspondente à delaminação, revela a presença dos elementos que compõem o filme intermédio multi-camada (Ni/Cu/Ti), do O, correspondente à oxidação causada pelo ensaio, do C, próprio do diamante, e de Fe, Si e Al, correspondente aos constituintes do substrato. A fraca intensidade revelada no espectro por estes últimos elementos, e a presença de Ni, faz supor que o filme intermédio se destacou apenas parcialmente, pelo filme de Cu, apesar da sua elevada ductilidade. Este facto, poderá indicar que o filme de diamante, ao destacar-se, o fez conjuntamente com o filme de Ti, e com parte do filme de Cu, revelando a boa adesão deste conjunto.

Quanto ao sulco, a sua abertura poderá ter origem em outro sulco de menor dimensão, correspondente à passagem de uma partícula abrasiva de maiores dimensões, o qual se tornou numa trajectória preferencial para as outras partículas que passavam através daquela zona de contacto. A delaminação, deverá ter tido origem numa zona correspondente a uma concentração de tensões na extremidade do sulco, e à repetição da solicitação (fadiga) provocada pela passagem continuada de partículas abrasivas.

No entanto, e de um modo geral, conforme já tinha sido verificado por indentação, os filmes de diamante apresentavam uma adesão bastante boa aos filmes intermédios. Esta situação pode ser confirmada pela análise da marca de desgaste efectuada pelo ensaio de 10000 ciclos, com uma carga normal de 1N, sobre a amostra CT11, a qual possuía um filme de diamante com uma espessura média de 130μm. Apesar de terem ocorrido diversas fracturas do filme, durante a realização do ensaio de desgaste, os fragmentos, de dimensões consideráveis, mantiveram-se solidários com o filme intermédio, adaptando o seu posicionamento perante a esfera, à deformação plástica sofrida pelo conjunto filme intermédio multi-camada/substrato. Isso mesmo pode ser observado na figura 3.183.

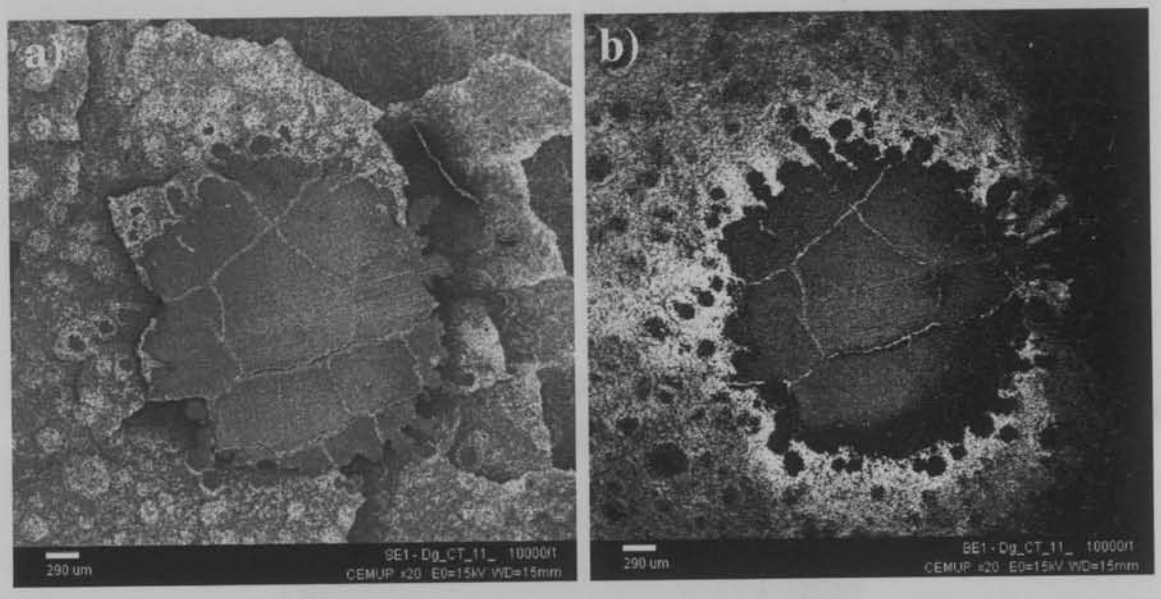



Figura 3.183 Imagem da marca de desgaste provocada sobre a amostra CT11, pela realização de um ensaio de 10000 ciclos, com uma carga de 1N (x20) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)

A fractura, e a morfologia do filme de diamante após a realização do ensaio, suscitaram alguma curiosidade quanto a possíveis modificações do nível de tensão presente no filme, e à presença de outros elementos, para além do C, provenientes da eventual transferência de material da esfera para o filme de diamante. Assim, foram realizados testes de espectroscopia Raman e microanálise por raios-X sobre a marca de desgaste.

Conforme poderá ser observado na figura 3.184, o espectro Raman recolhido sobre um fragmento, após o ensaio de desgaste, está centrado no mesmo comprimento de onda, o que denota que o filme, apesar de fracturado, continua solidário com o filme intermédio multi-camada, e com o substrato. Por outro lado, a microanálise por raios-X efectuada na mesma zona, cujo espectro poderá ser observado na figura 3.185, permitiu detectar a presença de C, Cu, O e Fe. A acentuada presença do Cu, e ausência de Ni e outros elementos referentes ao substrato, vem reforçar a tese de que as fracturas do filme, não têm continuidade através das diversas películas que compõem o filme intermédio multi-camada.

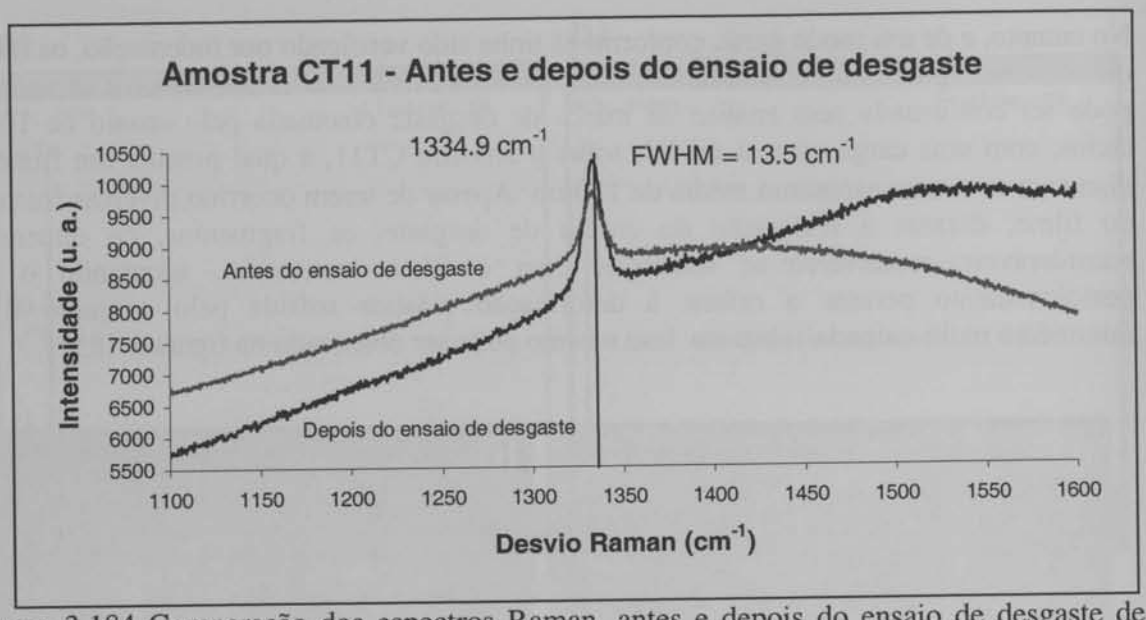



Figura 3.184 Comparação dos espectros Raman, antes e depois do ensaio de desgaste de 10000 ciclos/1N, no centro da amostra CT11

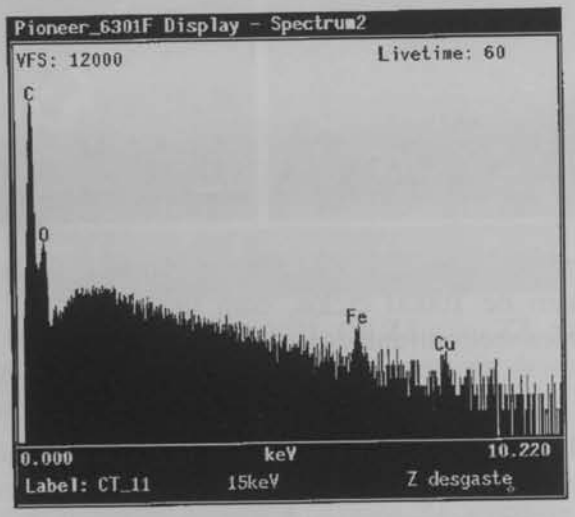



Figura 3.185 Espectro relativo à microanálise por raios-X, efectuada sobre a zona de desgaste da amostra CT11, relativa ao ensaio de 10000 ciclos/1N

Conforme se poderá constatar pelas imagens das zonas de desgaste observadas, as zonas sujeitas a maior desgaste por micro-abrasão, são precisamente as extremidades dos aglomerados de diamante. Atendendo a que as amostras apresentam uma superfície algo rugosa, verifica-se que as partículas abrasivas não atravessam a zona de contacto de forma preferencial pelos vales. De facto, verifica-se que as partículas abrasivas, após entrarem na zona de contacto, atravessam indiscriminadamente picos e vales, causando uma maior abrasão nos picos (extremidades dos aglomerados), factor que deverá ser originado pela velocidade de rotação adoptada para a esfera.

A título comparativo, foram realizados ensaios de desgaste por micro-abrasão com os mesmos parâmetros, sobre uma amostra de aço Ark J 31, desprovida de qualquer revestimento. As crateras provocadas pela micro-abrasão neste aço, atingiram os 3149.11μm para uma carga normal de 0.25N, 3.456.75μm para 0.5N, e 3984.3μm para 1N. As imagens das crateras, poderão ser observadas na figura 3.186.

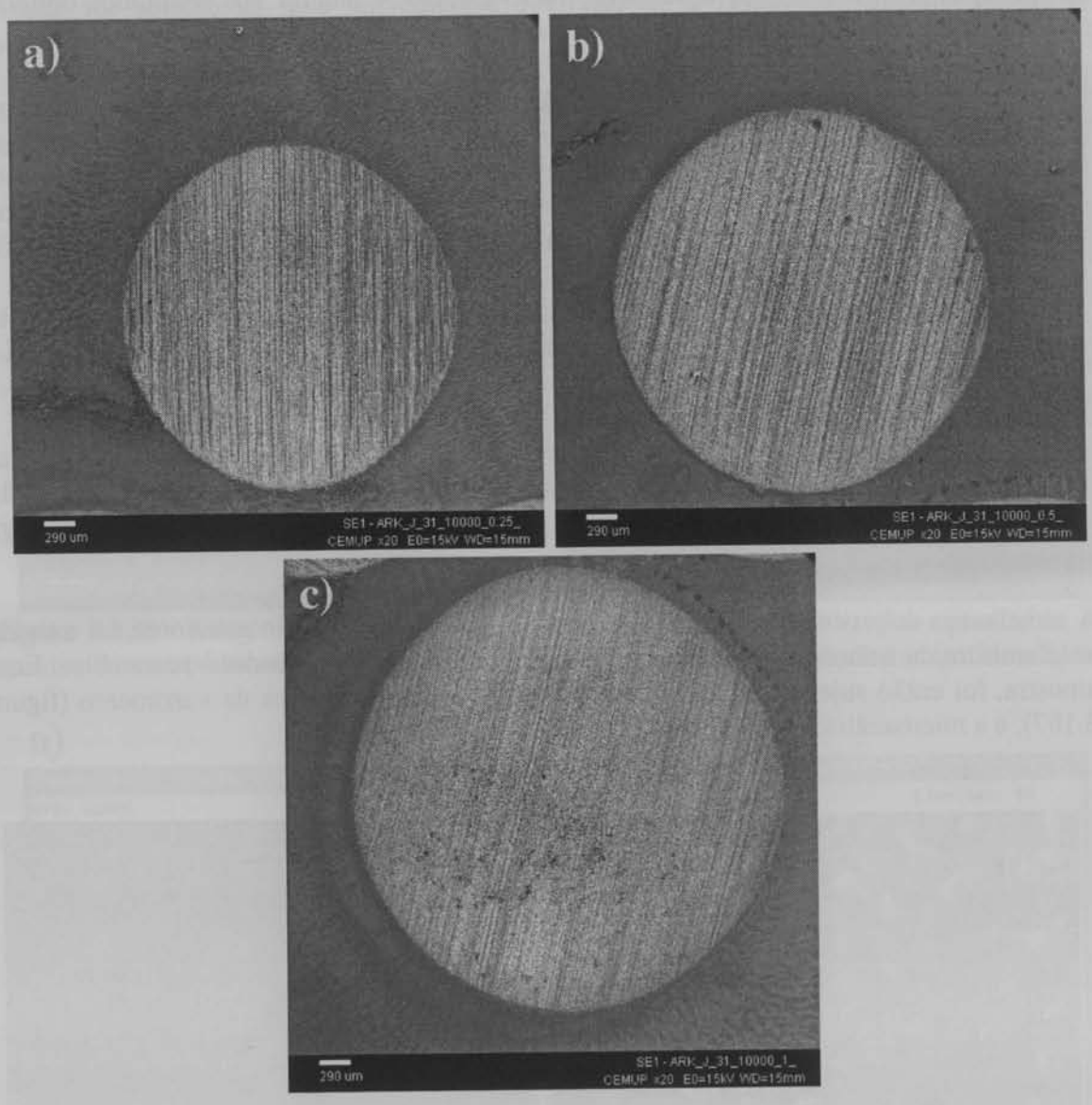



Figura 3.186 Crateras de desgaste, provocadas por ensaios de 10000 ciclos, sobre uma amostra de aço Ark J 31, com uma carga normal de (a) 0.25N, (b) 0.5N, e (c) 1N (x20)

Para o mesmo número de ciclos, e com uma carga de 0.25N, as amostras CT7, CT10, CT11 e CT12, registaram apenas algum desgaste nas extremidades dos aglomerados de cristalites de diamante. Quando a carga foi incrementada para 0.5N, o desgaste aumentou ligeiramente, verificando-se a presença das primeiras fendas, correspondentes à fractura dos filmes por deflexão. Para a carga normal de 1N, apesar da existência de um maior número de fracturas, e de uma acomodação dos fragmentos do filme de diamante ao formato da superfície da esfera (correspondente à deflexão do substrato e/ou do filme intermédio), não se verificaram

delaminações do filme de diamante, o qual continuou a resistir à micro-abrasão. Estes resultados, permitiram observar que a espessura do revestimento de diamante é um factor importante na resistência à micro-abrasão, já que uma espessura reduzida, conduz ao colapso do filme, mesmo para um baixo número de ciclos, com carga relativamente reduzida.

Assim, após a conclusão dos ensaios de micro-abrasão, e análise dos resultados obtidos, poderemos, de uma forma sucinta, concluir o seguinte:

- as amostras com tempo de deposição de 5 horas, apresentaram resultados tanto melhores, quanto mais espesso se apresentava o filme de diamante. A presença de um padrão de fissuras nos filmes de diamante, pareceu contribuir favoravelmente para o alívio das tensões destes filmes, quando sujeitos ao processo de desgaste. Nestas amostras, foi conseguida uma redução máxima do diâmetro da cratera de desgaste, na ordem dos 40%;
- as amostras que possuíam filmes mais espessos, permitiram uma melhoria muito significativa da resistência à abrasão. Não foi possível quantificar esta melhoria, visto as condições mais gravosas, impostas às amostras, não terem conduzido à formação de crateras;
- a utilização de cargas normais superiores a 0.25N, conduziu a deformações plásticas do substrato e/ou dos filmes intermédios, as quais estiveram na origem da formação de fissuras, que atingiram proporções tanto maiores, quanto maior tinha sido a carga normal aplicada.

À semelhança do procedimento adoptado no final das séries de ensaio anteriores, foi retirada uma amostra da solução abrasiva utilizada, com o objectivo de proceder à sua análise. Essa amostra, foi então sujeita a observações por microscopia electrónica de varrimento (figura 3.187), e a microanálises por raios-X.

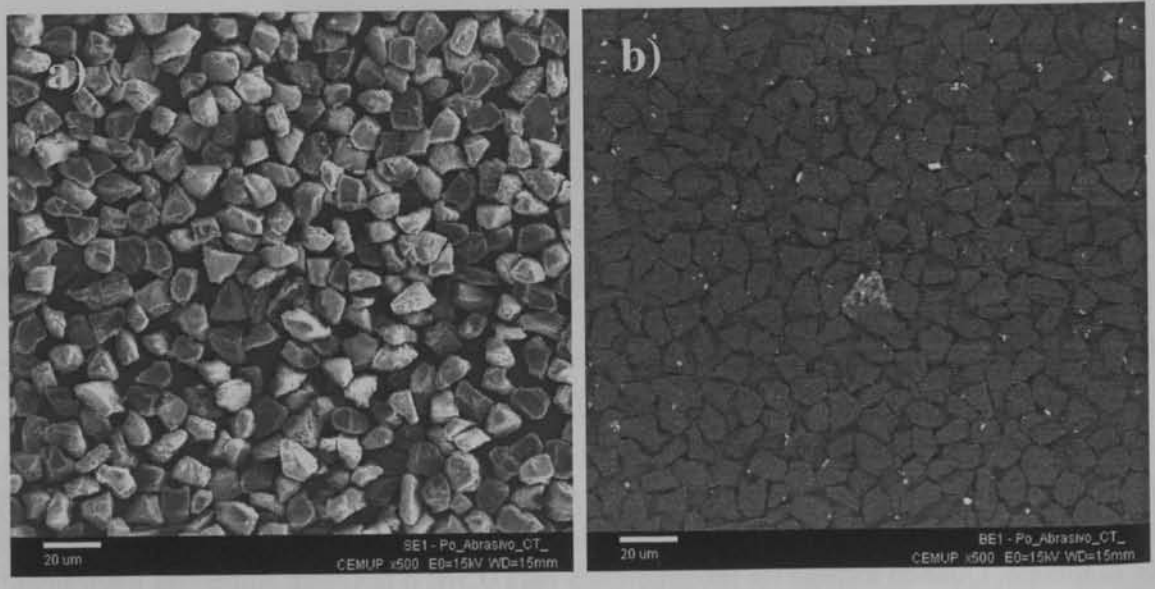



Figura 3.187 Imagens das partículas abrasivas de diamante, após terem sido utilizadas nos testes de micro-abrasão das amostras desta série (x500) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)

Conforme poderá ser observado na figura anterior, os fragmentos metálicos, que se encontravam misturadas com as partículas abrasivas, possuem dimensões muito reduzidas, estando presentes em quantidade diminuta. Uma análise mais pormenorizada, permitiu detectar partículas metálicas muito pequenas, nas arestas das partículas abrasivas, como resultado da abrasão causada nos filmes intermédios, nos substratos e na esfera. Isso mesmo pode ser observado na figura 3.188. A partícula mais clara da imagem (b) dessa mesma figura, foi objecto de uma microanálise por raios-X. O respectivo espectro poderá ser observado na imagem (b) da figura 3.189.

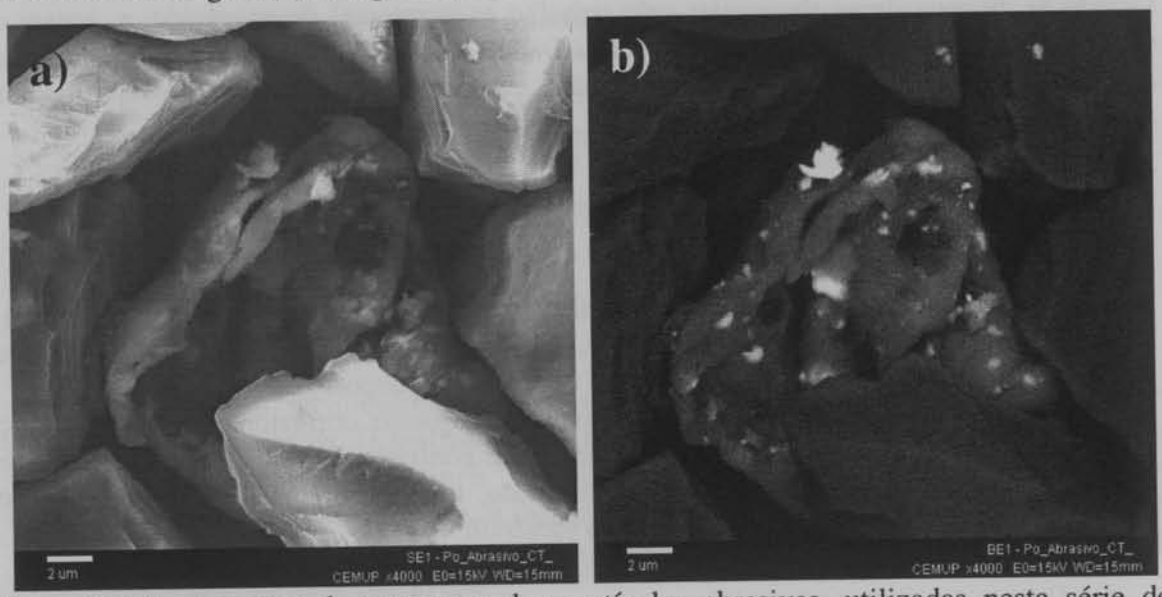



Figura 3.188 Imagens de pormenor das partículas abrasivas, utilizadas nesta série de ensaios de micro-abrasão (x4000) ((a) electrões secundários e (b) electrões rectrodifundidos)

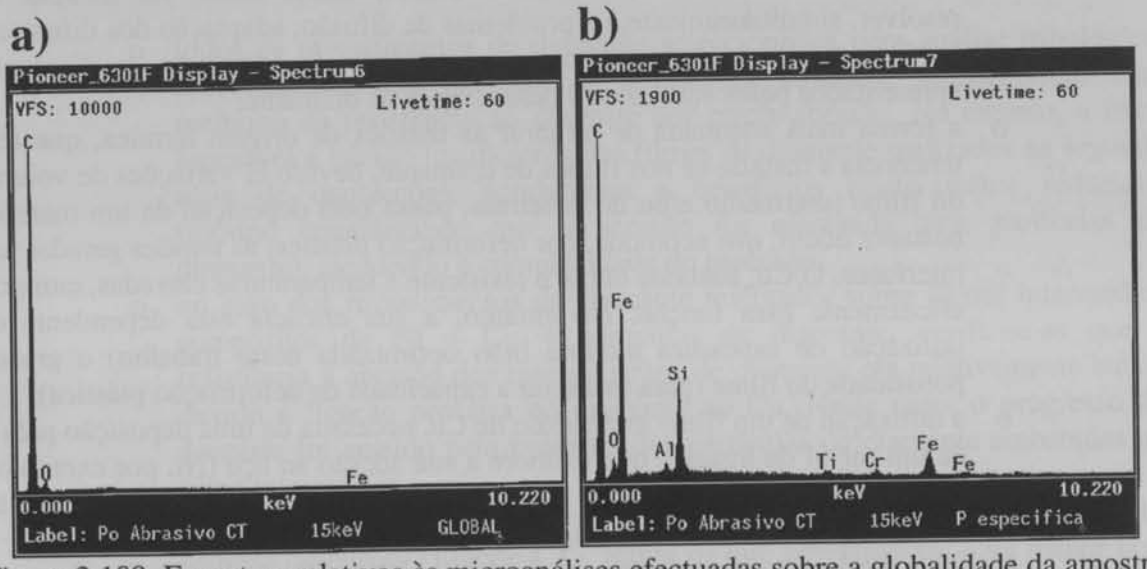



Figura 3.189 Espectros relativos às microanálises efectuadas sobre a globalidade da amostra de partículas abrasivas, utilizadas nos testes desta série, e sobre uma partícula específica da imagem da figura 3.188 (b)

Findas estas análises, o trabalho foi dado por concluído, com a certeza, porém, de que ficaram ainda muitas vertentes por explorar.

# 4. CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, foi possível realizar sobre substratos ferrosos, filmes de diamante com uma óptima estrutura, boa adesão e propriedades tribológicas bastante interessantes, em condições perfeitamente definidas.

Devido às diversas áreas abrangidas pelo trabalho experimental desenvolvido, e, apesar de existir uma grande interacção entre as várias frentes de trabalho, foi entendido como mais correcto apresentar as conclusões divididas por etapas, as quais são apresentadas seguidamente.

- Quanto aos substratos:
  - a síntese de diamante sobre substratos de ferro fundido, deu sempre origem a filmes de qualidade inferior, quando comparados com os obtidos sobre substratos de aço, nas mesmas condições de deposição;
  - a selecção do substrato, não precisa de passar obrigatoriamente por um aço com uma forte componente de C. Ao contrário do suposto inicialmente, um teor mais elevado de C no substrato, não contribui para a diminuição dos fenómenos de difusão do C no substrato.

- Quanto aos filmes intermédios:
  - a utilização de filmes intermédios únicos, muito finos, foi incapaz de resolver, simultaneamente, os problemas de difusão, adaptação dos diferentes coeficientes de expansão térmica e facilidade de nucleação de diamante, apresentados pelos substratos e pelos filmes de diamante;
  - a forma mais adequada de minorar as tensões de origem térmica, que têm tendência a instalar-se nos filmes de diamante, devido às variações de volume do filme intermédio e/ou do substrato, passa pela deposição de um material bastante dúctil, que acomode, por deformação plástica, as tensões geradas nas interfaces. O Cu, bastante dúctil e resistente a temperaturas elevadas, cumpriu eficazmente essa função. No entanto, a sua eficácia está dependente da utilização de espessura mínima (não optimizada neste trabalho) e grande porosidade do filme (para melhorar a capacidade de deformação plástica);
  - a utilização de um filme intermédio de Cu, necessita de uma deposição prévia de um metal de ligação, que melhore a sua adesão ao aço (Ni, por exemplo), e a utilização posterior de um filme, de material que possua uma boa adesão ao Cu, e que disponha de boa aptidão para a síntese de diamante por CVD;
  - foi experimentada a síntese de diamante sobre filmes de Cr, Ti, Cu e Si, realizados por electrodeposição e/ou por PVD. Destes materiais, o que apresentou maior apetência para a nucleação de diamante, foi o Ti, depositado por PVD;
  - a adesão nas várias interfaces, é um factor crítico para o sucesso do conjunto.

- Quanto às condições de deposição:

  - a introdução de $O_2$ na mistura gasosa de alimentação, contribuiu de forma decisiva para o ajustamento das condições de deposição, no sentido de possibilitar a síntese de diamante, com temperaturas de deposição mais moderadas;
  - as condições de deposição, entendidas com mais eficazes, para a síntese de diamante sobre estes tipos de substratos, providos dos filmes intermédios utilizados neste trabalho, estão contidos nos seguintes intervalos:

    - potência de microondas: 900 – 1100W
    - pressão no interior do reactor: 65 – 75 Torr
    - suporte: 'quente'
    - mistura gasosa: (3 – 5%) de $CH_4$ + (0.5 – 1%) $O_2$ em $H_2$
    - tempo de arrefecimento mínimo: 60 minutos

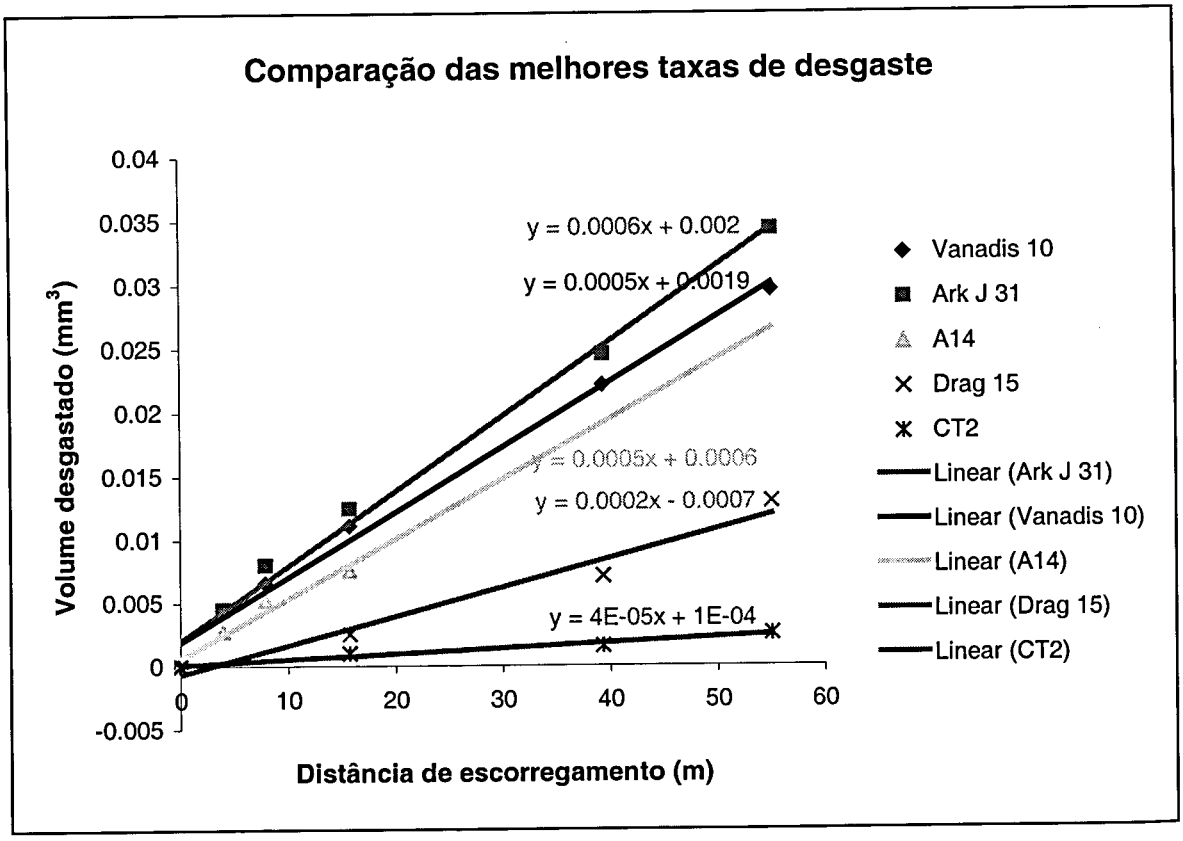
- Quanto à taxa de crescimento:

  - a taxa de crescimento, medida em deposições longas, efectuadas sobre películas de Ti realizadas por PVD, apresentou dois valores completamente diferentes: 2.4 e 1 $\mu m \cdot h^{-1}$. Atendendo a que as condições de crescimento eram praticamente idênticas, a disparidade entre os dois valores recolhidos, deverá ficar a dever-se à espessura do filme intermédio, a qual era substancialmente inferior no segundo caso.

- Quanto à resistência ao desgaste por micro-abrasão:

  - todos os revestimentos de diamante seleccionados para análise tribológica, independentemente da película intermédia utilizada, apresentaram uma melhoria da resistência ao desgaste por micro-abrasão. No entanto, a fraca espessura e adesão insuficiente dos filmes de diamante realizados na segunda série de deposições, conduziram a benefícios relativamente reduzidos (mesmo considerando que a abrasão foi efectuada com partículas de diamante), atendendo à complexidade do processo;
  - no caso dos revestimentos de diamante realizados sobre filmes intermédios compósitos de Ni + Cu + partículas de diamante, verificou-se que a resistência à abrasão dos revestimentos de diamante era relativamente baixa, devido à ligação precária do diamante ao Cu. Neste caso, o progresso do desgaste foi sustido pela presença das partículas de diamante embebidas no filme intermédio;
  - os revestimentos de diamante realizados sobre filmes intermédios multi-camada de Ni/Cu/Ti (série CT), foram os que apresentaram uma menor taxa de desgaste. Neste grupo, apenas películas correspondentes a sínteses de 5 horas permitiram uma quantificação dos resultados, pois as correspondentes a períodos mais alargados de deposição, registaram apenas desgaste pontual de alguns aglomerados de diamante mais salientes;
  - a realização de ensaios tribológicos sobre as amostras da série CT (quarta fase de deposições CVD), provenientes de sínteses de 5 horas, permitiram registar um incremento muito significativo da resistência ao desgaste por micro-abrasão;

- os filmes mais espessos de diamante, quando sujeitos a cargas normais reduzidas no processo de micro-abrasão, apresentaram um desgaste insignificante, quando comparado com o desgaste registado no material do substrato, sem qualquer revestimento;
- a utilização de um filme espesso de Cu, integrado no filme intermédio multi-camada, permite a deflexão do filme de diamante, quando sujeito a uma carga normal, o que está na origem da ruptura do filme. A fractura dos filmes, fez-se notar de forma mais intensa, nos filmes de diamante mais espessos, e quando sujeitos às cargas normais mais elevadas;
- os filmes de diamante, mesmo após a fractura, mantiveram-se aderentes ao filme intermédio multi-camada, adaptando-se ao formato da superfície da esfera que exerce a força normal, e continuando a manter a sua eficácia na resistência à abrasão;
- a comparação entre os melhores resultados obtidos em cada uma das séries de ensaios tribológicos, e os resultados registados com os substratos não revestidos, pode ser analisada no gráfico seguinte:




Conclui-se assim que o objectivo do trabalho foi atingido, sendo no entanto certo que existem condições para um forte desenvolvimento do modelo conseguido.

# 5. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho, permitiu encontrar uma solução original para o revestimento com diamante de superfícies ferrosas, a qual revelou um desempenho muito bom nos ensaios tribológicos a que foi submetida. No entanto, existem em torno dessa solução, diversas vias de investigação que devem ser exploradas.

Assim, são seguidamente propostos alguns trabalhos nesta área, os quais poderão contribuir para a melhoria e diversificação das soluções encontradas neste trabalho.

- Estudo dos efeitos de amaciamento do substrato, provocados pela exposição às elevadas temperaturas do processo CVD.
- Procura de redução do filme intermédio multi-camada a apenas dois filmes.
- Procura de unificação do processo de fabrico do filme intermédio multi-camada.
- Optimização da espessura da película de Cu.
- Estudo do tratamento prévio do substrato, e /ou dos filmes intermédios, com vista ao incremento da dureza no conjunto.
- Optimização das condições de síntese dos filmes de diamante, de forma a melhorar a morfologia, e reduzir a rugosidade e as tensões instaladas.
- Estudo do comportamento tribológico de filmes de diamante espessos, após polimento.
- Estudo do comportamento ao desgaste em deslizamento, através de testes "pino-disco".
- Estudo da síntese de diamante, através das técnicas de "filamento quente", "jacto de plasma" e "chama", no mesmo tipo de substrato, provido do mesmo filme intermédio multi-camada.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

# 6. REFERÊNCIAS


(1) K. HOLMBERG, A. MATTHEWS, "Coatings Tribology – Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering", Tribology Series, 28, ed. D. Dowson, Elsevier, 1994, 440p

(2) D. S. RICKERBY, A. MATTHEWS (eds), "Advanced Surface Coatings: A handbook of surface engineering", Glasgow, UK, Blackie, 1991, 364p.

(3) M. T. F. VIEIRA, "Aplicações dos revestimentos na indústria metalomecânica", Secção Autónoma de Engenharia Mecânica da FCTUC, Coimbra, 1992

(4) K. HOLMBERG, "A concept for friction mechanisms of coated surfaces", Surface and Coatings Technology, 56, 1992, 1-10

(5) MATERIAL RESEARCH CORPORATION, "Sputtering", 1990

(6) C. A. WOLDEN, C. E. DRAPER, Z. SITAR, J. T. PRATER, "The influences of reactant composition and substrate material on the combustion synthesis of diamond", Journal of Materials Research, Vol. 14, Nº1, 1999, 259-269

(7) K. BANG, A. J. GHAJAR, R. KOMANDURI, "The effect of substrate surface temperature on the morphology and quality of diamond films produced by oxyacetylene combustion method", Thin Solid Films, 238, 1994, 172-183

(8) W. GISSLER, H. A. JEHN (eds), "Advanced Techniques for Surface Engineering", Euro Courses, Mechanical and Materials Science, Volume 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, 402 p.

(9) F. J. G. SILVA, "Revestimentos duros ultra-finos efectuados por PVD", Tese de Mestrado, FEUP, Porto, Janeiro de 1997

(10) A. L. M. T. RIBEIRO, "A study of the i-transition in RF-sputtered TiN films", PhD Thesis, UK, 1990

(11) T. S. SUDARSHAN, "Wear resistant coatings, TechTrends", International Reports on Advanced Technologies, Innovation 128, S. A. Paris, 1992, 195p.

(12) M. GODET, Y. BERTHIER, M. C. DUBOURG, L. VINCENT, "Contact mechanisms: needs for broader applications", J. Phys. D: Appl. Phys., 25, 1992, A273-A278

(13) C. SÁ, "A MEV e a microanálise por raios-X", CEMUP, Porto, 1990

(14) F. SILVA, A. GICQUEL, A. TARDIEU, P. CLEDAT, T. CHAUVEAU, "Control of an MWCVD reactor for polycrystalline textured diamond film synthesis: role of microwave power density", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 338-344

(15) J. AHN, F. H. TAN, H. S. TAN, "Investigation of diamond thin film growth on ferrous surfaces", Diamond and Related Materials, 2, 1992, 253-256

(16) N. C. BURTON, J. W. STEEDS, G. M. MEADEN, Y. G. SHRETER, J. E. BUTLER, "Strain and microstructure variation in grains of CVD diamond films", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1222-1234

(17) K. IAKOUBOVSKII, G. J. ADRIEANSSENS, M. NESLÁDEK, L. M. STALS, "Photoluminescence excitation and quenching spectra in CVD diamond films", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 717-720

(18) D-G. KIM, T. Y. SEONG, Y. J. BAIK, M. A. S. KALCEFF, M. R. PHILLIPS, "Cathodoluminescence of diamond films grown on pre-treated Si (001) substrates by MPCVD", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 712-716

(19) P. V. HUONG, "The new carbon structures and their electronic conduction", Spectroscopy Europe, Vol. 1, 9, 1997, 24-26

(20) S. -T. LEE, W. M. LAU, L. J. HUANG, Z. REN. F. QIN, "Diamond Growth by carbon ion implantation of diamond", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1353-1359

(21) M. L. LANGUELL, M. A. GEORGE, J. J. WERT, J. L. DAVIDSON, "A surface analysis of diamond films after dry sliding contact", Surface Modification Technologies, CD-ROM, ASM International, 1998

(22) C. ZUIKER, A. R. KRAUSS, D. M. GRUEN, X. PAN, J. C. LI, R. CSENCSITS, A. ERDEMIR, C. BINDAL, G. FENSKE, "Physical and tribological properties of diamond films grown in argon-carbon plasmas", Thin Solid Films, 270, 1995, 154-159

(23) P. GONON, E. GHEERAERT, A. DENEUVILLE, L. ABELLO, "Raman study of diamond films deposited by MPCVD: effect of the substrate position", Thin Solid Films, 256, 1995, 13-22

(24) L. ABELLO, G. LUCAZEAU, B. ANDRÉ, T. PRIEM, "Fine structure investigations of diamond and diamond-like carbon films using Raman spectroscopy", Diamond and Related Materials, 1, 1992, 512-518

(25) P. ASCARELLI, S. MARTELLI, "Relationship between growth rate, microstructure and physical properties of diamond films", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 308-311

(26) L. FAYETTE, M. MERMOUX, B. MARCUS, F. BRUNET, P. GERMI, M. PERNET, L. ABELLO, G. LUCAZEAU, "Analysis of fine structure of Raman line and of X-ray reflection profiles for textured CVD diamond films", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1243-1250

(27) Q. H. FAN, A. FERNANDES, J. GRÁCIO, "Diamond coating on steel with a titanium interlayer", Diamond and Related Materials, 7, 1998, 603-606

(28) V. G. RALCHENKO, A. A. SMOLIN, V. G. PEREVERZEV, E. D. OBRAZTSOVA, K. G. KOROTOUSHENKO, "Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 754-758

(29) Q. H. FAN, J. GRÁCIO, E. PEREIRA, "Comparison of the adhesion of diamond coatings using indentation tests and micro-Raman spectroscopy", Journal of Applied Physics, Vol. 86, 10, 1999, 5509-5513

(30) Q. H. FAN, A. FERNANDES, E. PEREIRA, J. GRÁCIO, "Quantitative evaluation of adhesion of diamond coatings", Journal of Materials Research, Vol. 14, 3, 1999, 1142-1147

(31) M. L. LANGUELL, J. J. WERT, J. L. DAVIDSON, B. K. WAGNER, "Transient and steady state tribological response of diamond films on cemented carbide substrates", Surface Modification Technologies, CD-ROM, ASM International, 1998

(32) C. F. M. BORGES, L. ST-ONGE, M. MOISAN, A. GICQUEL, "Influence of processes parameters on diamond films CVD in a surface wave driven microwave plasma reactor", Thin Solid Films, 274, 1996, 3-17

(33) F. SZUECS, M. WERNER, R. S. SUSSMANN, C. S. J. PICKLES, H. J. FECHT, "Temperature dependence of Young's modulus and degradation of CVD diamond", Journal of Applied Physics, Vol. 86, 11, 1999, 6010-6016

(34) S. LEE, S. – Y. HAN, S. – G. OH, "Growth and characterization of defective diamond films", Thin Solid Films, 353, 1999, 45-51

(35) B. YAN, N. L. LOH, Y. FU, C. Q. SUN, P. HING, "Surface and interface characterization of diamond coatings deposited on pure titanium", Surface and Coatings Technology, 115, 1999, 256-265

(36) C. JOHNSTON, A. GROSSLEY, P. R. CHALKER, I. M. BUCKLEY-GOLDER, K. KOBASHI, "High temperature Raman studies of diamond thin films", Diamond and Related Materials, 1, 1992, 450-456

(37) A. N. OBRAZTSOV, M. A. TIMOFEYEV, M. B. GUSEVA, V. G. BAVAEV, Z. K. VALIULLOVA, V. M. BABINA, "Comparative study of microcrystalline diamond films", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 968-971
(38) H. ETO, Y. TAMOU, Y. OHSAWA, N. KIKUSHI, "TEM observations of diamond films prepared by MPCVD", Diamond and Related Materials, 1, 1992, 373-379
(39) J. STIEGLER, J. MICHLER, E. BLANK, "An investigation of structural defects in diamond films grown at low substrate temperatures", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 651-656
(40) Y. – K. KIM, K. – Y. LEE, J. – Y. LEE, "Textured controlled diamond films synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition", Thin Solid Films, 272, 1996, 64-70
(41) K. H. CHEN, Y. L. LAI, J. C. LIN, K. J. SONG, L. C. CHEN, "Micro-Raman for diamond film stress analysis", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 460-463
(42) H. LIU, D. S. DANDY, "Diamond Chemical Vapour Deposition – Nucleation and Early Growth Stages", Noyes Publications, Park Ridge, NJ, U. S. A., 1995, 195p
(43) R. W. PRYOR, K. R. PADMANABHAN, K. CHAWLA, "Diamond on heteroepitaxial cBN on Si (100)", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 128-132
(44) ASM Handbook, Vol. 10, Materials Characterization, p. 112-113
(45) H. WEISS, "Characterization and quality assurance of surfaces and surface coatings", 1st Australian Int. Conf. On Surface Engineering-Practice and Prospects, Adelaine, Australia, 12-14.3.1991, 24 pag.
(46) J. VALLI, J. PALORJAVI, U. MAKELA, "Coating thickness measurements using ball cratering", Technical Research Centre of Finland, Research Notes, 435, 1985
(47) A. P. M. BAPTISTA, L. A. FERREIRA, "O estudo geométrico das superfícies técnicas. Importância da rugosimetria", Tecnometal, 46, 1986
(48) HOMMELWERKE, "Surface Texture Analysis", The Handbook, Manual de instruções do rugosímetro instalado no INEGI
(49) J. P. DAVIM, A. P. M. BAPTISTA, "Análise quantitativa da microgeometria das superfícies técnicas", Tecnometal, 73, 1991, 5-11
(50) B. BHUSHAN, B. K. GUPTA, "Handbook of Tribology – Materials, Coatings and Surface Treatments", McGraw-Hill, Inc., New York, 1991, 1168 p.
(51) M. G. GEE, McCORMICK, "The application of confocal scanning microscopy to the examination of ceramic wear surfaces", Journal of App. Physics, 25, 1992, A230-A235
(52) H. K. WICKRAMASINGHE, "Scanned-probe microscopes", Scientific American, 261, 1989, 98-105
(53) A. -S. JOHANSSEN, J.-O. CARLSSON, "Crystalinity, morphology and microstructure of CVD carbon films on different substrates", Thin Solid Films, 261, 1995, 52-58
(54) J. VALLI, "A review of adhesion test methods for thin hard coatings", J. Vacuum Sci. Technology, A4, 1986, 3007-3014
(55) R. C. BRAY, "Film adhesion studies with the acoustic microscope", Thin Solid Films, 74, 1980, 295-302
(56) K. L. MITTAL, "Adhesion measurements of thin films", Electrocomponent Science Technology, 3, 1976, 21-42
(57) D. S. CAMPBELL, "The deposition of thin films by chemical methods". In: Handbook of thin films technology, L. I. MAISSEL & R. GLANG (eds), New York, McGraw-Hill, 1970, 5.1-5.24
(58) J. VALLI, U. MAKELA, A. MATTHEWS, "Assessment of coating adhesion", Surface Engineering, 2, 1986, 49-53

(59) P. A. STEINMANN, H. E. HINTERMANN, "A review of the mechanical tests for assessment of thin film adhesion", Journal of Vacuum Science Technology, A7, 1989, 2267-2272

(60) S. J. BULL, "Interfaces and Adhesion". In: Advanced Techniques for surface engineering. W. Gissler & H. A. Jehn (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, 31-68

(61) K. L. MITTAL, "Adhesion measurement of films and coatings: a commentary", K. L. Mittal (eds), VSP, Utrech, 1995, 1-13

(62) J. VALLI, U. MAKELA, A. MATTHEWS, V. MURAVA, "TiN coating adhesion studies using the scratch-test methods", J. Vacuum Sci. Technologies, A3, 1985, 2411-2414

(63) H. BUCHKREMER-HERMANNS, H. REN, H. HEIB, "Adhesion measurement of diamond films on silicon nitride and correlation with the nucleation density", Surface Modification Technologies, CD-ROM, ASM International, 1998

(64) W. ZHU, R. C. McCUNE, J. E. deVRIES, M. A. TAMOR, K. Y. SIMON, "Investigation of adhesion of diamond films on Mo, W and carburised W substrates", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 220-233

(65) M. NESLADEK, K. VANDIERENDONCK, C. QUAEYHAEGENS, M. KERKHOFS, L. M. STALS, "Adhesion of diamond coatings on cemented carbides", Thin Solid Films, 270, 1995, 184-188

(66) S. S. CHIANG, D. B. MARSHALL, A. G. EVANS, "Surfaces and interfaces", In: J. A. Pask and A. G. Evans (eds), Ceramic and ceramic-metals systems, Vol. 14, Plenum, New York, 1981, 603 p

(67) D. C. AGRAWAL, R. RAJ, "Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface", Acta Metall., 37 (1984) 4, 1265-1270

(68) L. CHANDRA, T. W. CLINE, "Characterization of the strength and adhesion of diamond films on metallic substrates, using a substrate plastic straining technique", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 791-798

(69) K. H. TAUBE, "Measurement of mechanical properties of thin solid films I: Hardness, Elasticity and Stress", In: Advanced Techniques for Surface Engineering, W. Gissler and H. A. Jehn (eds), Euro Courses, Vol. 1, Kluwer Academic Publishers, The Nederlands, 1992, 402 p.

(70) J. L. LOUBET, J. M. GEORGES, G. MEILLE, "Vickers indentation curves of elastoplastic materials". In: Microindentation Techniques in Materials Sciences and Engineering, P. J. Blau, B. R. Lawn (eds), ASTM Special Technical Publication, 889, 1985, 72

(71) M. F. DOERNER, W. D. NIX, "A method for interpreting the data from depth – sensing indentation instruments", Journal of Materials Research, 1 (4), 1986, 601-614

(72) W. C. OLIVER, G. M. PHARR, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", J. Materials Research, 7 (6), 1992, 1564-1572

(73) S. J. BULL, P. R. CHALKER, C. JOHNSTON, C. V. COOPER, "Indentation response of diamond thin films", Diamond and Related Materials, 4, 1994, 43-52

(74) B. JONSSON, S. HOGMARK, "Hardness measurements of thin films", Thin Solid Films, 114, 1984, 257-269

(75) P. J. BURNET, D. S. RICKERBY, "The mechanical properties of wear-resistant coatings I: Modelling of hardness behaviour", Thin Solid Films, 148, 1987, 41-50

(76) O. VINGSBO, S. HOGMARK, S. JONSSON, A. INGEMARSSON, In: Microindentation techniques in material science and engineering, P. J. Blau e B. R. Lawn (eds), ASTM STP 889, Philadelphia, USA, 1986, 257-271

(77) P. M. SARGENT, T. F. PAGE, "The influence of microstructure on the hardness of ceramic materials". Proceedings of Britannic Ceramic Society, 26, 1978, 209-224
(78) H. BUCKLE, Metallurgical Reviews, Institute of Metals, London, 4 (1959), 49-68 / "L'essai de microdureté et ses applications", Publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, N. T. 90, Paris, 1960
(79) M. FRYDA, K. TAUBE, C. - P. KLAGES, "Nanometer-indentation measurements on metals containing amorphous hydrogenated carbon films", Vacuum, 41, Proc. IVC-11, 25-28.09.1989, Colónia (Pergamon, 1990), 1291
(80) A. K. BHATTACHARYA, W. D. NIX, "Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates", J. Solids Structures, 24, 1988, 1287-1295
(81) T. A. LAURSEN, J. C. SIMO, "A study of the mechanics of microindentation using finite elements", J. Materials Research, 7 (3), 1992, 618-624
(82) W. T. CHEN, "Computation of stresses and displacements in a layered elastic medium", International Journal of Engineering & Science, 2, 1971, 618
(83) W. T. CHEN, P. A. ENGEL, "Impact and contact stress analysis in multiplayer media", International Journal of Solids Structures, 8, 1972, 1257
(84) P. HOLLMAN, A. ALAHELISTEN, M. OLSSON, S. HOGMARK, "Residual stress, Young's modulus and fracture stress of hot flame deposited diamond", Thin Solid Films, 270, 1995, 137-142
(85) K. - H. CHO, Y. KIM, "Elastic modulus measurement of multilayer metallic thin films", J. Materials Research, 5, Vol. 14, 1999, 1996-2001
(86) G. PICKETT, ASTM Proc. 45, 1945, 846
(87) D. P. H. HASSELMANN, "Tables for computation of shear modulus and Young's modulus of elasticity from resonant frequencies of rectangular prisms", Carborundum Co., Niagara Falls, New York, 1961
(88) D. SCHWARZBACK, R. HAUBNER, B. LUX, "Internal stresses in CVD diamond layers", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 757-764
(89) P. R. CHALKER, A. M. JONES, C. JOHNSTON, I. M. BUCKLEY-GOLDER, "Evaluation of internal stresses present in CVD diamond films", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 365-374
(90) G. G. STONEY, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", Proceedings of Research Society, London, Vol. A 82, 1909, 172-175
(91) A. BRENNER, S. SENDEROFF, "Calculations of stress in electrodeposits from the curvature of a plated strip", J. Res. Nat. Bur. Standards, Vol. 42, 1949, 105-123
(92) K. ROLL, "Analysis of stress and strain distribution in thin films and substrates", Journal of Applied Physics, 47, 1976, 3224-3229
(93) H. WINDISCHMANN, K. J. GRAY, "Stress measurements of CVD diamond films", Diamond and Related Materials, 4 (1995), 837-842
(94) P. A. FLINN, "Principles and applications of wafer curvature techniques for stress measurements in thin films", Materials Research Soc. Symp. Proc., 130 (1989), 41
(95) I. C. NOYAN, J. B. COHEN, "Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation", Springer, New York, 1987
(96) A. B. HARKER, D. G. HOWITT, S. J. CHEN, J. F. FLINTOFF, "Imaging and Instrumentation", San Diego, CA, Julho de 1994, SPIE, 1994
(97) D. J. VESTYCK, D. SKECHTMAN, J. E. BUTLER, "Workshop on characterization of diamond films", Washington DC, Fevereiro de 1994, NIST, 1994
(98) P. K. BACHMANN, H. LADE, D. LEERS, D. U. WIECHERT, "Wear test of CVD diamond films", Diamond and Related Materials, 3 (1994), 799-804

(99) J. W. AGER, M. D. DRORY, "Quantitative measurement of residual biaxial stress by Raman spectroscopy in diamond grown on a Ti alloy by chemical vapour deposition", Phys. Rev. B, 48, 1993, 2601-2607
(100) S. AMIRHAGHI, H. S. REEHAL, E. PLAPPERT, Z. BAJIC, R. J. K. WOOD, D. W. WHEELER, "Growth and erosive wear performances of diamond coatings on WC substrates", Diamond and Related Materials, 8 (1999), 845-849
(101) M. L. LANGUELL, A. P. DALTON, J. L. DAVIDSON, J. J. WERT, "The sliding wear behaviour between diamond coated surfaces", Surface Modification Technologies, CD-ROM, ASM International, 1998
(102) A. ORTIZ, "Química Inorgânica", in: Grande Enciclopédia das Ciências – Química, S. A. E. P. A. (eds), Madrid Espanha, pp. 50-51
(103)P. W. MAY, "CVD Diamond – a new technology for the future? ", Endeavour Magazine, 19 (1995), 101-106
(104) M. N. YODER, "Diamond properties and applications", in: Diamond Films and Coatings, Robert F. Davis (Eds), Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993, pp 1-30
(105) J. E FIELD, "The properties of natural and synthetic diamond", Academic Press, London, 1992, p. 648
(106) S. J. BULL, "Tribology of carbon coatings: DLC, diamond and beyond", Diamond and Related Materials, 4 (1995), 827-836
(107) K. GRAY, " Electromagnetic window properties of CVD diamond", SPIE proc., Vol. 1759, 1992, 203-208
(108) C. A. KLEIN, G. F. CARDINALE, "Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond", Diamond and Related Materials, 2 (1993), 918-923
(109) M. WERNER, S. HEIN, E. OBERMEIER, "Elastic properties of thin polycrystalline diamond films", Diamond and Related Materials, 2 (1993), 939-942
(110) M. H. GRIMSDITCH, A. K. RAMDAS, "Brillouin scattering in diamond", Phys. Rev. B, 11 (8) (1975), 3139-3148
(111) www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond.htm
(112)K. NASSAU, "Synthesis of bulk diamond: history and present status", in: Diamond Films and Coatings, Robert F. Davis (Eds), Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993, pp 31-67
(113) F. P. BUNDY, "Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus", Science, 137 (1962), 1057-1058
(114) F. P. BUNDY, "The genesis of diamond", Journal Chem. Phys., 38 (1963), 631-636
(115) F. P. BUNDY, "The P, T phase and reaction diagram for elemental Carbon", Journal of Geophys. Research, 85 (B12), 1980, 6930
(116) P. MAY, www.tlchm.bris.ac.uk/-paulmay/misc.gif
(117)F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG, H. R. WENTORF Jr., "Man-made diamonds", Nature, 176 (1955), 51-55
(118) H. P. BOVENKERK, F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. M. STRONG, H. R. WENTORF Jr., "Preparation of diamond", Nature (London), Vol. 184, 1959, 1094-1098
(119) C. G. SUITS, "The synthesis of diamond", Proc. American Chemical Society, Rochester on 11.03.1960
(120) H. T. HALL, Proceeding of The 1957 Conference on Carbon, Pergamon Press, New York, 1957, pp 75-84
(121) P. E. PEHERSSON, F. G. CELLI, J. E. BUTLER, "Chemical mechanisms of diamond CVD ", in : Diamond Films and Coatings, Robert F. Davis (Eds), Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993, pp 68-146

(122) R. J. KOBA, "Technology of vapour phase growth of diamond films", in: Diamond Films and Coatings, Robert F. Davis (Eds), Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993, pp 147-182
(123)W. EVERSOLE, "Synthesis of Diamond", US patents number 3,030,187 and 3,030,188 (1962)
(124) J. C. ANGUS, H. A. WILL, W. S. STANKO, "Growth of diamond seed crystals vapour deposition", J. Apll. Phys., 39 (6), 1968, 2915
(125) B. V. SPITSYN, B. V. DERJAGUIN, USSR Patent 339 134, May 5, 1980
(126) S. MATSUMOTO, Y. SATO, M. KAMO, N. SETAKA, "Vapour deposition of diamond particles from methane", Jpn. J. of Apll. Phys. 21 (1982), L183-L185
(127) P. K. BACHMANN, G. GARTNER, H. LYDTIN, "Plasma assisted chemical Vapour Deposition Processes", MRS Bulletin, 13 (1988), 52-59
(128) M. KAMO, Y. SATO, S. MATSUMOTO, N. SETAKA, "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma", Journal of Crystal Growth, 62, 1983, 642-644
(129) P. K. BACHMANN, W. DRAWL, D. KNIGHT, R. WEIMER, R. F. MESSIER, in: "Diamond and Diamond-Like Materials", edited by A. Badzian, M. Geis and G. Johnson, MRS Symposium Proceedings, Vol. EA-15, 1988, p 99
(130) S. MIYAKE, W. CHEN, A. HOSHINO, Y. ARATA, Trans. JWRI, 17 (2) (1988), 323
(131) Y. MITSUDA, T. YOSHIDA, K. AKASHI, "Development of a new microwave plasma torch and its application to diamond synthesis", Rev. Science & Instrum. , 60 (1989) 2, 249-252
(132) E. SEVILLANO, ASTeX, Woburn, MA, Private Communication, 1995
(133) J. C. ANGUS, in: "Diamond and Diamond-Like Films", J. Dismukes et al. (eds), Electrochem. Soc. Proc., Vol. PV 89-12, p. 1, Pennington, NJ, 1989
(134) J. C. ANGUS, A. ARGOITIA, R. GAT, Z. LI, M. SUNKARA, L. WANG, Y. WANG, "Chemical Vapour Deposition of Diamond", Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 342 (1993), 195-208
(135) I. LANGMUIR, "Dissociation of hydrogen into atoms, II", J. Amer. Chem. Soc., 37 (1915), 417-458
(136) I. LANGMUIR, "Dissociation of hydrogen into atoms, III", J. Amer. Chem. Soc., 38 (1916), 1145-1156
(137) F. JANSEN, I CHEN, M. A. MACHONKIM, "On the thermal dissociation of hydrogen", J. Appl. Phys., 66 (1989) 12, 5749-5755
(138) C. H. WU, M. A. TAMOR, T. J. POTTER, E. W. KAISER, in: "Diamond, Boron Nitride, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors", J. T. Glass, R. Messier and N. Fujimori (eds), Mater. Res. Soc. Proc., Vol. 162, Pittsburgh, PA, 1990
(139) F. M. KIMOCH, D. S. HOOVER, D. GARG, P. N. DYER, R. L. IAMPRIETO, V. A. MONK, W. TSAI, in: "Diamond and Diamond-Like Films", J. Dismukes et al. (eds), Electrochem. Soc. Proc., Vol. 89-12, p. 536, Pennington, NJ, 1989
(140) K. KURIHARA, K. SASAKI, M. KAWARADA, N. KOSHINO, "High rate synthesis of diamond by DC plasma jet CVD", Apll. Phys. Lett., 52 (1988) 6, 437-438
(141) G. M. GIANNINI, "The plasma jet", Scientific American, August of 1957, 80-88
(142) K. A. SNAIL, C. M. MARKS, Z. P. LU, J. HEBERLEIN, E. PFENDER, "High temperature, high rate homoepitaxial synthesis of diamond in a thermal plasma reactor, Materials Letters, 12 (1991), 301-305
(143) K. KURIHARA, K. SASAKI, M. KAWARADA, N. KOSHINO, "Morphology of diamond films grown by DC plasma jet CVD", Materials Research Society Symp. Proc., Vol. 162 (1990), 115-118

(144) Y. HIROSE, N. KONDOH, Extended Abstracts of 35th Spring Meeting of the Japanese Society of Applied Physics and Related Societies, Tokyo, March, Japan Society of Applied Physics, March 29, 1988, p. 343
(145) W. A. YARBROUGH, R. MESSIER, "Current issues and problems in the chemical vapour deposition of diamond", Science, 247, 1990, 688-696
(146) J. C. ANGUS, F. A. BUCK, M. SUNKARA, T. F. GROTH, C. C. HAYMAN, R. GAT, "Diamond growth at low pressures", MRS Bulletin, 14 (10) 1989, 38-47
(147) K. E. SPEAR, "Diamond-ceramic coating of the future", J. Am. Cer. Soc., 72 (2) 1989, 171
(148) P. K. BACHMANN, R. MESSIER, "Emerging technology of diamond thin films", Chemical & Engineering News, Vol. 67 (20) 1989, 24-39
(149) Y. HIROSE, S. AMANUMA, N. OKADA, K. KOMAKI, in: Diamond and Diamond-Like Films, J. Dismukes et al. (eds), Electrochem. Soc. Proc., Vol. PV 89-12, Pennington, NJ, 1989, p. 80
(150) M. MURAKAWA, S. TAKEUCHI, Y. HIROSE, Surface and Coatings Technology, 39 (1989) 40, p. 235
(151) M. A. CAPPELLI, P. H. PAUL, " An investigation of diamond film deposition in a premixed oxyacetylene flame ", J. Appl. Phys., 67 (5) 1990, 2596-2602
(152) M. MURANAKA, S. TAKEUCHI, Y. HIROSE, in: Program and Abstracts of The First International Conference on the New Diamond Science and Technology, New Diamond Forum, Tokyo, Japan, 1988, p. 208
(153) M. FRENKLACH, R. KEMATICK, D. HUANG, W. HOWARD, K. E. SPEAR, A. W. PHELPS, R. KOBA, " Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase", J. Appl. Phys., 68 (1) 1989, 395-399
(154) S. JOU, H. J. DOERR, R. F. BUNSHAH, " Diamond coatings from a solid carbon source ", Thin Solid Films, 253 (1994), 95-102
(155) M. KOHZAKI, K. HIGUCHI, S. NODA, K. UCHIDA, "Large-area diamond deposition and brazing of the diamond films on steel substrates for tribological applications", Diamond and Related Materials, 2 (1993), 612-616
(156) H. WINDISCHMANN, G. F. EPPS, " Properties of diamond membranes for X-ray lithography", J. Appl. Phys., 68 (11) 1990, 5665-5673
(157) D. V. FEDOSEEV, B. V. DERYAGIN, I. G. VARASAVSKAJA, "Crystallization of diamond", Surface and Coatings Technology, 38 (1-2) 1989, 1-130
(158) B. V. DERYAGIN, D. V. FEDOSEEV, "Growth of diamond and graphite from gas phase", Surface and Coatings Technology, 38 (1-2) 1989, 131-248
(159) W. PIEKARCZYK, R. ROY, R. MESSIER, "Application of thermodynamics to the examination of the diamond CVD process from hydrocarbon-hydrogen", J. Crys. Growth, 98, 1989, 765-776
(160) M. FRENKLACH, "The role of hydrogen in vapour deposition of diamond", J. Appl. Phys., 65 (12) 1989, 5142-5149
(161) E. S. MACHLIN, "On the stabilization of diamond relative to graphite by surfaces", Journal of Materials Research, 3 (5) 1988, 958-968
(162) K. E. SPEAR, M. FRENKLACH, "Mechanisms of nucleation and growth of CVD diamond", Proc. of 1st Electrochemical Soc. International Symposium on Diamond and Diamond-Like Coatings, J. P. Dismukes, A. J. Purdes, K. E. Spear, B. S. Meyerson, K. V. Ravi, T. D. Moustakas, M Yoder (eds), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 89 (12) 1989, 122-138
(163) A. R. BADZIAN, R. C. deVRIES, "Crystallization of diamond from the gas phase, part 1", Materials Research Society Bulletin, N.r 23, 1988, 385-400

(164) P. O. JOFFREAU, R. HAUBNER, B. LUX, " Low pressure diamond growth on different refractory metals ", J. Ref. Hard Metals, 7 (4) 1988, 186-194
(165) R. W. COLLINS, Y. CONG, Y. T. KIM, K. VEDAM, Y. LIOU, A. INSPEKTOR, R. MESSIER, "Real-time spectroscopic ellipsometry characterization of different diamond and diamond-like carbon", Thin Solid Films, 181, 1989, 565-578
(166) P. K. BACHMANN, R. WEIMER, W. DRAWL, Y. LIOU, R. MESSIER, Diamond Technology Initiative Symposium, Paper T20, SDIO / IST-ONR Crystal City, VA, July 12-14, 1988
(167) R. MEILUNAS, M. S. WONG, K. C. SHENG, R. P. H. CHANG, "Early stages of plasma synthesis of diamond films", Appl. Phys. Lett, 54 (22) 1989, 2204-2206
(168) M. I. HEGGIE, G. JUNGNICKEL, C. D. LATHAM, "The theory of CVD diamond growth", Diamond and Related Materials, 5, 1995, 236-241
(169) C. WILD, R. KOHL, N. HERRES, W. MULLER-SEBERT, P. KOIDL, "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 373-381
(170) C. WILD, P. KOIDL, W. MULLER-SEBERT, H. WALCHER, R. KOHL, N. HERRES, R. LOCHER, R. SAMLENSKI, R. BRENN, "Chemical Vapour Deposition and characterization of smooth {100} faceted diamond films", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 158-168
(171)A. VAN DER DRIFT, "Evolutionary selection: a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", Philips Research Reports, 22, 1967, 267-288
(172) C. WILD, N. HERRES, P. KOIDL, "Texture formation in polycrystalline diamond films", Journal of Applied Physics, 68, 1990, 973-978
(173) S. BARRAT, I. DIEGUEZ, H. MICHEL, E. BAUER-GROSSE, " Morphometric analysis of diamond crystals elaborated by microwave plasma assisted chemical vapour deposition: application to textured films ", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 520-524
(174) V. TRAVA-AIROLDI, E. J. CORAT, A. F. PENA, N. F. LEITE, V. BARANAUSKAS, M. C. SALVADORI, "Columnar CVD diamond growth structure on irregular surfaces substrates", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1255-1259
(175) R. E. CLAUSING, L. HEATHERLY, L. L. HORTON, E. D. SPECHT, G. M. BEGUN, Z. L. WANG, "Textures and morphologies of chemical vapour deposition (CVD) diamond", Diamond and Related Materials, 1, 1992, 411-415
(176)K. KOBASHI, K. NISHIMURA, Y. KAWATE, T. HORIUCHI, "Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapour deposition: morphology and growth of diamond films", Phys, Rev. B, 38 (6) 1989, 4067-4084
(177) T. ANTHONY, "Plasma-Assisted Deposition of New Materials", presented at The Fall Meeting of the Materials Research Society, Boston, Nov. 30-Dec. 5, 1987
(178) B. LUX, R. HAUBNER, "Low pressure synthesis of super-hard coatings", Proceedings of 12th International Plansee Seminar, Reutle, Austria, (H. Bildstein, H. Oftner, eds), 3 (C2) 1989, 615-660
(179) B. V. SPITSYN, L. L. BOUILOV, B. V. DERJAGUIN, "Vapour growth of diamond on diamond and others surfaces ", Journal of Crystal Growth, 52, 1981, 219-226
(180) A. R. BADZIAN, "Advances in X-Ray analysis", C. S. Barret, J. B. Gilfrich, R. Jenkins, J. C. Russ, J. W. E. Richardson (Jr.), P. K. Predicki, eds, Plenum Publishing Co, 31, 1988, 113-128
(181) B. SHING, O. MESKER, A. W. LEVINE, Y. ARIE, "Growth of Polycrystalline Diamond Particles and Films by Hot-Filament Chemical Vapour Deposition", Report CN-5300, David Sarnoff Research Center, SRI International, Princeton, NJ, 1988

(182) A. R. BADZIAN, T. BADZIAN, Surface and Coatings Technology, 36, 1988, 283-293
(183) R. F. DAVIS, J. T. GLASS, G. LUKOVSKY, K. J. BACHMANN, R. J. TREW, R. J. NEMANICH, Annual Report: School of Engineering, N. C. State University, Raleigh, NC, 1988
(184) Q. H. FAN, "Diamond growth on metals", PhD Thesis, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 1998
(185) S. MATSUMOTO, Y. SATO, M. TSUTSUMI, N. SETAKA, "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", J. Mat. Sci., 17, 1982, 3106-3112
(186) R. BICHLER, J. PENG, R. HAUBNER, B. LUX, " Preparation of a diamond/corundum layer composite using low pressure diamond PA-CVD ", Mat. Science & Engineering, A105/A106, 1988, 543-547
(187) R. KERN, G. LE LAY, J. J. METOIS, "Current Topics in Materials", Science, 3, 1979, 135-419
(188) D. N. BELTON, S. J. SCHMIEG, "Loss of epitaxy during diamond film growth on ordered Ni (100)", J. Appl. Phys., 66 (9) 1989, 4223-4229
(189) D. N. BELTON, S. J. SCHMIEG, "Electron spectroscopic identification of carbon species formed during diamond growth", J. Vac. Sci. Technology, A8, 1990, 2353-2362
(190) N. KIKUSHI, T. KOMATSU, H. YOSHIMURA, Materials Science. & Engineering., A105/A106, 1988, 525-534
(191) Y. H. LEE, K. J. BACHMANN, J. T. GLASS, Y. M. LeGRICE, R. J. NEMANICH, "Vapour deposition of diamond thin films on various substrates", Appl. Phys. Lett., 57 (18) 1990, 1916-1918
(192) M. KAMO, H. CHAWANYA, T. TANAKA, Y. SATO, N. SETAKA, Mat. Sci. & Eng., A105/A106, 1988, 535-541
(193) H. SAITOH, S. OZEKI, R. URAO, "Adhesion enhancement on diamond films on various substrates by carbide interlayers", Surface Modification Technology, CD-ROM, ASTM International, 1998
(194) M. KAWARADA, K. KURIHARA, K. SASAKI, "Diamond Synthesis on a metal substrate", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 1083-1089
(195) M. NESLADEK, C. ASINARI, J. SPINNEWYN, R. LEBOUT, R. LORENT, M. D'OLIESLAEGER, "Investigation of the CVD diamond-intermediate layer-steel interface", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 912-916
(196) H. P. LORENZ, "Investigation of TiN as an interlayer for diamond deposition on steel", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1088-1092
(197) O. GLOZMAN, G. HALPERIN, I. ETSION, A. BERNER, D. SHECTMAN, G. H. LEE, A. HOFFMAN, "Study of the wear behaviour and adhesion of diamond films deposited on steel substrates with Cr-N interlayer", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 859-864
(198) A. LINDBAUER, R. HAUBNER, B. LUX, " Low pressure diamond deposition on iron substrates by MPCVD", Diamond Films Technology, Vol. 2, Nº 2-3, 1992, 81-98
(199) P. S. WEISER, S. PRAWER, "Chemical vapour deposition of diamond onto iron based substrates – the use of interlayers", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 710-713
(200) P. S. WEISER, S. PRAWER, A. HOFFMAN, R. R. MANORY, P. J. K. PATERSON, S. -A. STUART, "Carbon diffusion in uncoated and titanium nitride coated iron substrates during microwave plasma assisted chemical vapour deposition of diamond", J. Appl. Phys, 72, 1992, 4643-4647

(219) B. SINGH, Y. ARIE, A. W. LEVINE, O. R. MESKER, "Effects of filament and reactor wall materials in low-pressure chemical vapour deposition synthesis of diamond", Appl. Phys. Letters, 52 (6) 1988, 451-452
(220) A. B. HARKER, J. D. DeNATALE, "Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films", Journal of Material Research, 5 (4), 1990, 818-823
(221)J. PATSCHEIDER, B. ORAL, "Nucleation studies of thin diamond films on model substrates", Thin Solid Films, 253, 1994, 114-118
(222) S. IIJIMA, Y. AIKAWA, K. BABA, "Early formation of chemical vapour deposition diamond films", Appl. Physics Letters, 57 (25), 1990, 2646-2648
(223)L. FAYETTE, M. MERMOUX, B. MARCUS, "Role on the nucleation step in the growth rate of diamond films", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 480-485
(224)T. R. ANTHONY, J. F. FLEISHER, European Patent, 0.411.298 A1, 1991
(225) P. X. LING, G. Z. PING, "Morphologies and adhesion strength of diamond films deposited on WC-6%Co cemented carbides", Thin Solid Films, 239, 1994, 47-50
(226) K. SHIBUKI, M. YAGI, K. SAIJO, S. TAKATSU, "Adhesion strength of diamond films on cemented carbide substrates", Surface and Coatings Technology, 36, 1988, 295-302
(227) C. L. CHANG, M. P. GUIDOBONI, Surface and Coatings Technology, 49, 1991, 366
(228)F. ROSSI, "Diamond and Diamond-Like films", in: "Advanced Techniques for Surface Engineering", W Gissler and H. A. Jehn (eds), Euro Courses, Mechanical and Materials Science, Volume 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, 371-397.
(229)J. V. BUSCH, J. P. DISMUKES, "Trends and market perspectives for CVD diamond", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 295-302
(230)P. K. BACHMANN, "Microwave Plasma Chemical Vapours Deposition of Diamond", in: "Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films", M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow (eds), Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, p. 821-850
(231) M. SOMMER, F. W. SMITH, "Activity of tungsten and rhenium filaments in $CH_4/H_2$ and $C_2H_2/H_2$ mixtures: importance for diamond CVD", Journal of Materials Research, 5, 1990, 2433-2440
(232)T. D. MOUSTAKAS, "Molecular beam epitaxy: thin films growth and surface studies", Solid State Ionics, 32/33, 1989, 861-868
(233) J. C. ANGUS, C. C. HAYMAN, "Low-pressure, metastable growth of diamond and diamond-like phases", Science, 241, 1988, 913-921
(234) S. YUGO, T. KANAI, T. KIMURA, T. MUTO, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapour deposition", Appl. Phys. Lett. 58 (10) 1991, 1036-1038
(235) S. YUGO, T. KIMURA, T. MUTO, "Effects of electric field on the growth of Diamond by Microwave CVD", Vacuum, 41 (4-6) 1990, 1364-1367
(236) B. R. STONER, J. T. GLASS, "Textured diamond growth on (100) beta-SiC via microwave plasma chemical vapour deposition", Applied Physics Letters, 60, 1992, 698-700
(237) X. JIANG, C. P. KLAGES, "Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon", Diamond and Related Materials, 5-7 (2) 1993, 1112
(238)W. BANHOLZER, R. J. KEHL, "Clarification of the effect of bias in the hot-filament process", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 51-58

(201) A. K. SIKDER, T. SHARDA, D. S. MISRA, D. CHANDRASEKARAM, P. VELACHAMY, H. MINOURA, "Diamond deposition on Ni/Ni-Diamond coated stainless steel substrate", Journal of Research Materials, 3, 1999, 1148-1152
(202) J. SPINNEWYN, M. NÉSLADEK, C. ASINARI, "Diamond nucleation on steel substrates", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 361-364
(203) E. CAPPELLI, F. PINZARI, P. ASCARELLI, G. RIGHINI, "Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 292-298
(204) J. OAKES, X. X. PAN, R. HAUBNER, B. LUX, "Chemical vapour deposition diamond coatings on cemented carbides tools", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 600-607
(205) S. P. MURARKA, M. C. PECKERAR, Electronic Materials Science and Technology, Academic Press Inc., San Diego, CA, 1979
(206) S. YUGO, A. IZUMI, T. KANAI, T. MUTO, T. KIMURA, Proceedings of the 2nd International Conference on New Diamond Science and Technology, Pittsburg, PA, Mater. Research Society, 1991, 385-390
(207) P. A. DENNIG, D. A. STEVENSON, "Influence of the substrate preparation upon the nucleation of diamond thin films", in: R. Messier, J. T. Glass, J. E. Buttler and R. Roy (eds), Proceedings of the 2nd Conference on New Diamond Science Technology, Pittsburg, PA, Mater. Research Society, 1991, 403-408
(208) C. P. CHANG, D. L. FLAMM, D. E. IBBOTSON, J. A. MUCHA, "Diamond crystal growth by plasma chemical vapour deposition", J. Appl. Phys., 63, 1988, 1744-1748
(209) A. R. KIRKPATRICK, B. W. WARD, N. P. ECONOMOU, "Focused ion-beam crater arrays for induced nucleation of diamond film", J. Vac. Sci. Tech., B7, 1989, 1947-1949
(210) P. E. PHERSSON, I. HAYWARD, A. MORRISH, I. SINGER, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, CA, April 22, 1981
(211) H. C. SHIH, C. P. SUNG, C. K. LEE, W. L. FAN, J. G. CHEN, "Application of diamond coatings to tool steel", Diamond and Related Materials, 1, 1992, 605-611
(212) F. JANSEN, M. A. MACHONKIN, D. E. KUHMAN, "The deposition of diamond films by filament techniques", J. Vac. Sci. Technology, A8 (5) 1990, 3785-3790
(213) C. R. GUAMIERI, J. J. CUOMO, S. J. WHITEHAIR, B. S. BERRY, W. C. PRITCHET, R. E. ACOSTA, A. D. WILSON, SPIE – Diamond Optics III, A. Feldman and S. Holly (eds), 1990, 326-330
(214) J. L. VALDES, J. W. MITCHEL, J. A. MUCHA, L. SEIBLES, H. HUGGING, "Selected-area nucleation and patterning of Diamond TiN films by electrophoretic seeding", J. Electrochemical Soc., 138 (2), 1991, 635-636
(215) K. V. RAVI, C. A. KOCH, H. S. HU, A. JOSHI, "The nucleation and morphology of diamond crystals and films synthesized by the combustion flame technique", J. Mater. Research, 5 (11), 1990, 2356-2366
(216) A. SAWABE, T. INUZUKA, "Growth of diamond thin films by electron-assisted chemical vapour deposition and their characterization", Thin Solid Films, 137, 1986, 89-99
(217) Y. AVIGAL, A. HOFFMAN, "A new method for nucleation enhancement of diamond", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 127-131
(218) S. YUGO, T. KIMURA, H. KANAI, "Science and Technology of New Diamond", S. Saito, O. Fukunaga and M. Yoshihara (eds), pp. 119-128, KTK Scientific Publications, Tokyo, 1990

(219) B. SINGH, Y. ARIE, A. W. LEVINE, O. R. MESKER, "Effects of filament and reactor wall materials in low-pressure chemical vapour deposition synthesis of diamond", Appl. Phys. Letters, 52 (6) 1988, 451-452
(220) A. B. HARKER, J. D. DeNATALE, "Temperature and reactive etching effects on the microstructure of microwave plasma deposited diamond films", Journal of Material Research, 5 (4), 1990, 818-823
(221)J. PATSCHEIDER, B. ORAL, "Nucleation studies of thin diamond films on model substrates", Thin Solid Films, 253, 1994, 114-118
(222) S. IIJIMA, Y. AIKAWA, K. BABA, "Early formation of chemical vapour deposition diamond films", Appl. Physics Letters, 57 (25), 1990, 2646-2648
(223)L. FAYETTE, M. MERMOUX, B. MARCUS, "Role on the nucleation step in the growth rate of diamond films", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 480-485
(224)T. R. ANTHONY, J. F. FLEISHER, European Patent, 0.411.298 A1, 1991
(225) P. X. LING, G. Z. PING, "Morphologies and adhesion strength of diamond films deposited on WC-6%Co cemented carbides", Thin Solid Films, 239, 1994, 47-50
(226) K. SHIBUKI, M. YAGI, K. SAIJO, S. TAKATSU, "Adhesion strength of diamond films on cemented carbide substrates", Surface and Coatings Technology, 36, 1988, 295-302
(227) C. L. CHANG, M. P. GUIDOBONI, Surface and Coatings Technology, 49, 1991, 366
(228)F. ROSSI, "Diamond and Diamond-Like films", in: "Advanced Techniques for Surface Engineering", W Gissler and H. A. Jehn (eds), Euro Courses, Mechanical and Materials Science, Volume 1, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992, 371-397.
(229)J. V. BUSCH, J. P. DISMUKES, "Trends and market perspectives for CVD diamond", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 295-302
(230)P. K. BACHMANN, "Microwave Plasma Chemical Vapours Deposition of Diamond", in: "Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films", M. A. Prelas, G. Popovici, L. K. Bigelow (eds), Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, p. 821-850
(231) M. SOMMER, F. W. SMITH, "Activity of tungsten and rhenium filaments in $CH_4/H_2$ and $C_2H_2/H_2$ mixtures: importance for diamond CVD", Journal of Materials Research, 5, 1990, 2433-2440
(232)T. D. MOUSTAKAS, "Molecular beam epitaxy: thin films growth and surface studies", Solid State Ionics, 32/33, 1989, 861-868
(233) J. C. ANGUS, C. C. HAYMAN, "Low-pressure, metastable growth of diamond and diamond-like phases", Science, 241, 1988, 913-921
(234) S. YUGO, T. KANAI, T. KIMURA, T. MUTO, "Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapour deposition", Appl. Phys. Lett. 58 (10) 1991, 1036-1038
(235) S. YUGO, T. KIMURA, T. MUTO, "Effects of electric field on the growth of Diamond by Microwave CVD", Vacuum, 41 (4-6) 1990, 1364-1367
(236) B. R. STONER, J. T. GLASS, "Textured diamond growth on (100) beta-SiC via microwave plasma chemical vapour deposition", Applied Physics Letters, 60, 1992, 698-700
(237) X. JIANG, C. P. KLAGES, "Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon", Diamond and Related Materials, 5-7 (2) 1993, 1112
(238)W. BANHOLZER, R. J. KEHL, "Clarification of the effect of bias in the hot-filament process", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 51-58

(239) A. HATTA, H. SUZUKI, K. KADOTA, T. ITO, A. HIRAKI, "Diamond film growth by pulse-modulated magneto active MWCVD", Thin Solid Films, 281-282, 1996, 264-266

(240) C. V. DESHPANDEY, R. F. BUNSHAH, "Diamond and diamond-like films: deposition processes and properties", J. Vac Sci. Tech., A7 (3) 1989, 2294-2302

(241) Y. TZENG, C. CUTSHAW, R. PHILLIPS, T. SRIVINYNON, A. IBRAHIM, B. H. LOO, Applied Physics Letters, 56 (2), 1990, 134-136

(242) Y. TZENG, P. J. KUNG, R. PHILLIPS, C. CUTSHAW, K. LEGG, H. SOLNICK-LEGG, S. POPE, J. STEVENSON, Paper TP11, SDIO/IST-ONR Diamond Technology Initiative Symposium, Crystal City, VA, July 11-13, 1989

(243) D. B. OAKES, J. E. BUTLER, K. A. SNAIL, W. A. CARRINGTON, L. M. HANSSEN, "Diamond synthesis in oxygen-acetylene flames: inhomogeneities and the effects of hydrogen addition", J. Appl. Phys., 69 (4) 1991, 2602-2610

(244) K. SUZUKI, A. SAWABE, H. YASUDA, T. INUZUKA, "Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapour deposition", Appl. Phys. Lett., 50, 1987, 728-729

(245) P. K. BACHMANN, H. LYDTIN, D. U. WIECHERT, J. J. BEULENS, G. M. W. KROESEN, D. C. SCHRAM, Proceedings of 3rd International Conference on Surface Modification Technologies, Neuchatel, Switzerland, 1989

(246) S. YUGO, T. KIMURA, T. KANAI, "Nucleation mechanisms of diamond in plasma CVD", Diamond and Related Materials, 2, 1992, 328-332

(247) Y. MURANAKA, H. YAMASHITA, H. MIYADERA, "Low temperature growth of highly purified diamond films using MW-PACVD", Diamond and Related Materials, 1 (1991), 1-12

(248) R. BECKMANN, B. SOBISCH, W. KULISCH, "On the gas-phase mechanisms in MPCVD and HFCVD diamond deposition", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 256-260

(249) P. K. BACHMANN, D. LEERS, H. LYDTIN, D. U. WIECHERT, "Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition", Diamond and Related Materials, 1, Vol. 1, 1991, 1-12

(250) P. K. BACHMANN, H. J. HAGEMANN, H. LADE, D. LEERS, F. PICHT, D. U. WIECHERT in: "Diamond, SiC and Nitride Wide Band Gap Semiconductors", edited by C. H. Carter, G. Gildenblatt, S. Nakamura, R. J. Nemanich, MRS Symposium Proceedings, Vol. 339, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1994, 267

(251) N. A. PRIJAYA, J. C. ANGUS, P. K. BACHMANN, "Termochemical computation of diamond deposition domain", Diamond and Related Materials, Vol. 3, 1-2, 1993, 129-136

(252) W. D. CASSADY, E. A. EVANS, Y. WANG, J. C. ANGUS, P. K. BACHMANN, H. J. HAGEMANN, D. LEERS, D. U. WIECHERT, in: "Diamond, SiC and Nitride Wide Band Gap Semiconductors", C. H. Carter, G. Gildenblatt, S. Nakamura, R. J. Nemanich (eds), MRS Symp. Proc., Vol. 339, Materials Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1994, 285

(253) Y. LIOU, A. INSPEKTOR, R. WEIMER, R. MESSIER, "Low-temperature diamond deposition by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition", Appl. Phys. Lett., 55, 1989, 631-633

(254) T. LE HUU, H. ZAIDII, D. PAULMIER, "Friction and wear properties of hard carbon coatings at high sliding speeds", Wear, 203-204, 1997, 442-446

(255) Y. SHOW, Y. NAKAMURA, T. IZUMI, M. DEGUCHI, M. KITABATEKE, T. HIRAU, Y. MORI, A. HATTA, T. ITO, A. HIRAKI, "Formation of paramagnetic defects in CVD diamond films (ESR study)", Thin Solid Films, 281-282, 1996, 275-278

(256) L. SCHAFER, C. – P. KLAGES, "Growth and properties of diamond films prepared by MPCVD using different oxygen-containing source gases", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 13-21

(257)C. -F. CHEN, S. -H. CHEN, H. -W. KO, S. E. HSU, "Low temperature growth of diamond films by microwave plasma CVD using $CH_4$+$CO_2$ gas mixtures", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 443-447

(258) P. K. BACHMANN, H. J. HAGEMANN, H. LADE, D. LEERS, F. PICHT, D. U. WIECHERT, Proc. "Advanced Materials '94", International Symposium on Advanced Materials, NIRIM, Tsukuba, Japan, 1994, 115-120

(259) M. KADONO, T. INOUE, M. MIYANAGA, S. YAMAZAKI, "Diamond deposition from $CF_4$-$H_2$ mixed gas by microwave plasma", Appl. Phys. Lett. , 61 (7) 1992, 772-773

(260) D. E. PATTERSON, B. J. BAI, C. J. CHU, R. H. HAUGE, J. L. MARGRAVE, in: "New Diamond Science and Technology", R. F. Messier, J. T. Glass, J. E. Butler, R. Roy (eds), Materials Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1991, 433

(261) R. A. RUDDER, G. C. HUDSON, D. P. MALTA, J. B. POSTHILL, R. E. THOMAS, R. J. MARKUNAS, in: "Applications of Diamond and Related Materials", Y. Teng, M. Yoshikawa, M. Muranaka, A. Feldman (eds), Elsevier Science Publishers, 1991, 583

(262) S. H. KIM, Y. S. PARK, J. – W. LEE, "Deposition of white diamond thin films by increasing the total pressure in a MWCVD system", Thin Solid Films, 253, 1994, 109-113

(263)H. BUCHKREMER-HERMANNS, H. REN, H. HEIB, "Optimisation of growth and nucleation of diamond using MW-PACVD method", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 312-316

(264)R. BECKMANN, B. SOBISCH, W. KULISCH, "Investigation of the bias nucleation process in microwave plasma-enhanced CVD of diamond", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 555-559

(265) M. G. JUBBER, J. I. B. WILSON, I. C. DRUMMOND, P. JOHN, D. K. MILNE, "Microwave plasma CVD of high purity diamond films", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 402-406

(266) YUEFEI MA, TAKAAKI TSURUMI, NORIAKI SHINODA, OSAMU FUKUNAGA, "Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma CVD", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1325-1330

(267) Y. HAYASHI, W. DRAWL, R. MESSIER, "Temperature dependence of nucleation density of chemical vapour deposition diamond", Jpn. Journal of Applied Physics, 31, Pt. 2, N.r 2B, 1992, L193-L196

(268) Y. MURANAKA, H. YAMASHITA, H. MIYADERA, "Worldwide status of low temperature growth of diamond", Diamond and Related Materials, 3, 1994, 313-318

(269) I. ENDLER, A. LEONHARDT, H. – J. SCHEIBE, R. BORN, " Interlayers for diamond deposition on tools materials", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 299-303

(270) L. PLANO, M. PINNEO, "Non-Electronic Applications of Diamond Films" in: Diamond Films and Coatings, Robert F. Davis (Eds), Noyes Publications, New Jersey, USA, 1993, pp 339-380

(271)U. BOGLI, A. BLATTER, S. M. PIMENOV, E. D. OBRAZTSOVA, A. A. SMOLIN, M. MAILLAT, A. LEIJALA, J. BURGER, H. E. HINTERMANN, E. N. LOUBNIN, "Tribological properties of smooth polycrystalline diamond films ", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1009-1019

(272)J. ASMUSSEN, J. MOSSBRUCKER, S. KHATAMI, W. S. HUANG, B. WRIGHT, V. AYRES, "The effect of nitrogen on the growth, morphology and crystalline quality of MPACVD", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 220-225
(273) V. RALCHENKO, I. SYCHOV, I. VLASOV, V. KONOV, A. KHOMICH, S. VORONINA, " Quality of diamond wafers grown by microwave plasma CVD: effect of gas flow rate ", Diamond and Related Materials, 8, 1999, 189-193
(274) J. E. FIELD, C. S. J. PICKLES, "Strength, fracture and friction properties of diamond", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 625-634
(275) M. CASEY, J. WILKS, "The friction of diamond sliding on polished cube faces of diamond", J. Phys. D: Applied Physics, 6, 1973, 1772-1781
(276)E. LIU, B. BLANPAIN, J. – P. CELIS, "Fretting friction and wear of polycrystalline diamond coatings", Diamond and Related Materials, 5, 1996, 649-653
(277) I. P. HAYWARD, I. L. SINGER, "The tribological behaviour of diamond coatings", 2nd International Conference on The New Diamond Science and Technology, Sept. 1990, Washington DC, 5 p.
(278) P. J. BLAU, C. S. YUST, R. E. CLAUSING, "Morphological aspects of the friction of hot-filament-grown diamond thin films", In: Mechanics of coatings, D. Dowson et al. (eds), Tribology Series 17, Elsevier, Amsterdam, 1990, 399-407
(279) P. F. BOWDEN, D. TABOR, "Friction and Lubrication of Solids", Vol. II, Clarendon Press, Oxford, 1950 & 1964, 321 & 515p.
(280) E. M. WILKS, J. WILKS, "The Properties and Applications of diamond", Butterworth-Heinemann, Oxford, 1991
(281) M. TOLKOWSKY, PhD Thesis, University of London, 1920
(282)D. TABOR, "Adhesion and Friction", in: The Properties of Diamond, J. E. Field (eds), Academic Press, 1979, 325-350
(283) Z. FENG, J. E. FIELD, "Friction of diamond and chemical vapour deposition diamond coatings", Surface and Coatings Technology, 47, 1991, 631-645
(284) I. P. HAYWARD, "Friction and wear properties of diamond and diamond coatings", Surface and Coatings Technology, 49, 1991, 554-559
(285) D. BUCKLEY, "Surface effects in adhesion, wear and lubrication", Elsevier, Amsterdam, 1981, 631p.
(286) M. N. GARDOS, B. L. SORIANO, "The effect of environment on the tribological properties of polycrystalline diamond films", Journal of Materials Research, 5 (11), 1990, 2599-2609
(287) H. MOHRBACHER, B. BLANPAIN, J. P. CELIS, J. R. ROOS, "Low amplitude oscillating sliding wear on chemically vapour deposited diamond coatings", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 879-884
(288) K. MIYOSHI, R. L. C. HU, A. GARSCADDEN, "Friction and wear of diamond and diamond-like carbon coatings ", Surface and Coatings Technology, 54/55, 1992, 428-434
(289) I. P. HAYWARD, J. E. FIELD, "Friction and wear of diamond", International Conference on Tribology – 50 Years on, ImechE, C159 / 87, 1987, 205-209
(290)B. SAMUELS, J. WILKS, "The friction of diamond sliding on diamond", Journal of Materials Science, 23, 1988, 2846-2864
(291)R. L. MEHAN, S. C. HAYDEN, "Friction and wear of diamond materials and other ceramics against metals", Wear, 74, 1981/1982, 195-212
(292) V. R. HOWES, R. BERMAN (Eds), "Physical properties of diamond", Clarendon Press, Oxford, 1965, pp. 174-183
(293) J. E. FIELD, in: J. E. Field (Ed.), "The properties of diamond", Academic Press, London, 1979, Capítulo 9, pp. 281-324

(294) J. E. FIELD, in: J. E. Field (Ed.), "The properties of natural and synthetic diamond", Academic Press, London, 1992, pp. 473-514
(295) J. E. FIELD, in: G. Davies (Ed.), "Properties and Growth of Diamond: a Data Review", INSPEC – Institute of Electrical Engineers, 1994, pp. 36-51, 78-80
(296)P. D. WARREN, D. A. HILLS, R. G. ROBERTS, Journal of Hard Materials, 5, 1994, 213-228
(297) S. A. G. OLIVEIRA, A. F. BOWER, "An analysis of fracture and delamination in thin coatings subject to contact loading", Wear, 198, 1996, 15-32
(298) P. V. HUONG, "Structural studies of diamond films and ultra hard materials by Raman and micro-Raman spectroscopes", Diamond and Related Materials, 1, 1991, 33-41
(299) T. R. ANTHONY, "Stresses generated by impurities in diamond", Diamond and Related Materials, 4, 1995, 1346-1352
(300) J. MICHLER, J. STIEGLER, Y. VON KAENEL, P. MOECKLI, W. DORSCH, D. STENKAMP, E. BLANK, Journal of Crystal Growth, 170, 1997, 404
(301) G. –H. M. MA, B. E. WILLIAMS, J. T. GLASS, J. T. PRATER, "Analysis via transmission electron microscopy of the quality of diamond films deposited from the vapour phase", Diamond and Related Materials, 1, 1991, 25-32
(302) P. M. FABIS, "Defect distribution modification in CVD diamond by vacuum annealing", Thin Solid Films, 288, 1996, 193-197
(303) E. PAVEL, G. BALUTA, C. GIURGIU, G. ILIE, D. BARB, V. SANDU, D. P. LAZAR, M. MARARIU, "Some aspects of diamond synthesis", Diamond and Related Materials, 2, 1993, 500-504
(304) A. LINDBAUER, R. HAUBNER, B. LUX, " Diamantbescheidung auf keramischen Materialen mit der Heissdrahtmetode", Wear, 159, 1992, 67-77
(305) T. R. ANTHONY, J. C. ANGUS, J. T. GLASS, " Diamond and diamond-like films. An intensive one-day course, lecture notes, part one". In connection with the 1st European Conference on Diamond and Diamond-Like Carbon Coating", 17-19.09.1991, Crans-Montana, Switzerland
(306) H. GUO, M. ALAM, "Residual stress in CVD diamond films", In: Applications of Diamond Films and Related Materials, Y. Tzeng et al. (Eds), Elsevier Science Publishers B. V., 1991, 149-154
(307) ASM HANDBOOK, Volume I, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys"
(308) ASM HANDBOOK, Volume II, "Properties and Selection: Non-ferrous Alloys & Special-Purpose Materials"
(309)L. SCHAFER, M. FRYDA, T. STOLLEY, L. XIANG, C. – P. KLAGES, "Chemical Vapour Deposition of polycrystalline diamond films on high-speed steel", Surface and Coatings Technology, 116-119, 1999, 447-451
(310) L. W. RESENDE, E. J. CORAT, V. J. TRAVA-AIROLDI, N. F. LEITE, "Multi-Layer structure for CVD diamond deposition on electroplated diamond tools", Diamond and Related Materials, 10, 2001, 332-336
(311) K. E. SPEAR, J. P. DISMUKES, "Synthetic Diamond: Emerging CVD science and technology", The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1994, pp. 663

# ANEXO A

**Contactos Elípticos - Mecânica do Contacto e Lubrificação EHD**

| *Propried. materiais* | |
|---|---|
| E1 | 2.1000E+11 |
| E2 | 9.0000E+11 |
| ν1 | 3.0000E-01 |
| ν2 | 1.5000E-01 |
| E* | 1.8452E+11 |
| C1 | 0.0000E+00 |
| C2 | 0.0000E+00 |
| K1 | 0.0000E+00 |
| K2 | 0.0000E+00 |
| ρ1 | 0.0000E+00 |
| ρ2 | 0.0000E+00 |
| PT1 | 0.0000E+00 |
| PT2 | 0.0000E+00 |

| *Parâmetros adimensionais do contacto* | |
|---|---|
| K0 | 1.0000 |
| e | 0.0000 |
| 1/K0 | 1.0000 |
| Cb | 0.9000 |
| Cd | 0.0000 |
| Cp | 0.0000 |

| *Contacto seco* | |
|---|---|
| Po | 2.2346E+08 |
| Pm | 1.4897E+08 |
| a | 2.3112E-05 |
| b | 2.3112E-05 |
| Ac | 1.6782E-09 |
| δ | 0.0000E+00 |

| *Simulação* | |
|---|---|
| Po1* | 2.0000E+09 |
| Fn1* | 1.7925E+02 |
| Sref* | 2.2015E+09 |
| Fn2* | 6.7167E+01 |
| δ1* | 3.9392E-05 |
| Fn3* | #DIV/ 0! |

| *Tensões instaladas* | |
|---|---|
| Sref | 3.4118E+08 |
| Tmax | 7.1647E+07 |
| Zs | 1.0632E-05 |
| 2To | 9.2118E+07 |
| Zo | 5.5470E-06 |

| *Contacto rugoso* | |
|---|---|
| C. Onda | 1.0000E+00 |
| P max | 2.2346E+08 |

| *Geometria* | |
|---|---|
| RX1 | 1.2500E-02 |
| RX2 | 1.0000E+19 |
| RX | 2.5000E-02 |
| RY1 | 1.2500E-02 |
| RY2 | 1.0000E+19 |
| RY | 2.5000E-02 |
| A | 4.0000E+01 |
| B | 4.0000E+01 |
| A/B | 1.0000 |
| K | 0.9700 |
| σ1 | 0.0000E+00 |
| σ2 | 0.0000E+00 |
| σ | 0.0000E+00 |

| | |
|---|---|
| C TAU | 2.1000E-01 |
| C Zs | 4.6000E-01 |
| C TAU 0 | 2.7000E-01 |
| C Zo | 2.4000E-01 |

| *Espessura filme lub.* | |
|---|---|
| U | 0.0000E+00 |
| G | 0.0000E+00 |
| W | 0.0000E+00 |
| Co | 0.0000E+00 |
| Cm | 0.0000E+00 |
| ho | 0.0000E+00 |
| hm | 0.0000E+00 |
| Λ0 | #DIV/ 0! |

| *Regime lubrificação* | |
|---|---|
| CT | #DIV/ 0! |
| CR | #DIV/ 0! |
| CAL | 1.00000 |
| hoc | #DIV/ 0! |
| hmc | #DIV/ 0! |
| Λ0 | #DIV/ 0! |
| Λ | #DIV/ 0! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| CT* | 0.00000 |
| Λ* | 0.00000 |
| η* | #DIV/ 0! |
| CT** | #DIV/ 0! |

| *Cinemática* | |
|---|---|
| N0 | 0.0 |
| Ve | 0.0000 |
| U2 | 0.0000E+00 |
| U1 | 0.0000E+00 |

| *Solicitação* | |
|---|---|
| Fn | 2.5000E-01 |

| *Lubrificante* | |
|---|---|
| marca | |
| desig. | |
| SG | 0.0000 |
| η | 0.0000E+00 |
| α | 0.0000E+00 |
| Z0 | 0.000 |
| β | 0.0000 |
| k | 0.0000 |
| Tb | 0.00 |
| Tlim | 0.00 |
| Tinf | 0.00 |

| *Temperatura "flash"* | |
|---|---|
| μ | 0.0000 |
| Tf | #DIV/ 0! |
| Ts | #DIV/ 0! |
| Ts/Tlim | #DIV/ 0! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| μ* | 0.00000 |
| Tf* | 0.0000 |
| Fn* | #DIV/ 0! |
| μ** | #DIV/ 0! |
| Ve* | #DIV/ 0! |
| μ** | #DIV/ 0! |
| μ* | #DIV/ 0! |
| η* | #DIV/ 0! |

| *Temperatura centro* | |
|---|---|
| f(p) | 0.0000E+00 |
| η | #NÚM! |
| Tc | #NÚM! |
| Tc/Tinf | #NÚM! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| Tc* | 0.00 |
| η* | #DIV/ 0! |
| η0 | #DIV/ 0! |

**Contactos Elípticos - Mecânica do Contacto e Lubrificação EHD**

| *Propried. materiais* | |
|---|---|
| E1 | 2.1000E+11 |
| E2 | 9.0000E+11 |
| ν1 | 3.0000E-01 |
| ν2 | 1.5000E-01 |
| E* | 1.8452E+11 |
| C1 | 0.0000E+00 |
| C2 | 0.0000E+00 |
| K1 | 0.0000E+00 |
| K2 | 0.0000E+00 |
| ρ1 | 0.0000E+00 |
| ρ2 | 0.0000E+00 |
| PT1 | 0.0000E+00 |
| PT2 | 0.0000E+00 |
| *Parâmetros adimensionais do contacto* | |
| K0 | 1.0000 |
| e | 0.0000 |
| 1/K0 | 1.0000 |
| Cb | 0.9000 |
| Cd | 0.0000 |
| Cp | 0.0000 |
| *Contacto seco* | |
| Po | 2.8154E+08 |
| Pm | 1.8769E+08 |
| a | 2.9120E-05 |
| b | 2.9120E-05 |
| Ac | 2.6639E-09 |
| δ | 0.0000E+00 |
| *Simulação* | |
| Po1* | 2.0000E+09 |
| Fn1* | 1.7925E+02 |
| Sref* | 2.2015E+09 |
| Fn2* | 6.7167E+01 |
| δ1* | 3.9392E-05 |
| Fn3* | #DIV/0! |
| *Tensões instaladas* | |
| Sref | 4.2986E+08 |
| Tmax | 9.0270E+07 |
| Zs | 1.3395E-05 |
| 2To | 1.1606E+08 |
| Zo | 6.9887E-06 |
| *Contacto rugoso* | |
| C. Onda | 1.0000E+00 |
| P max | 2.8154E+08 |

| *Geometria* | |
|---|---|
| RX1 | 1.2500E-02 |
| RX2 | 1.0000E+19 |
| RX | 2.5000E-02 |
| RY1 | 1.2500E-02 |
| RY2 | 1.0000E+19 |
| RY | 2.5000E-02 |
| A | 4.0000E+01 |
| B | 4.0000E+01 |
| A/B | 1.0000 |
| K | 0.9700 |
| σ1 | 0.0000E+00 |
| σ2 | 0.0000E+00 |
| σ | 0.0000E+00 |
| C TAU | 2.1000E-01 |
| C Zs | 4.6000E-01 |
| C TAU0 | 2.7000E-01 |
| C Zo | 2.4000E-01 |
| *Espessura filme lub.* | |
| U | 0.0000E+00 |
| G | 0.0000E+00 |
| W | 0.0000E+00 |
| Co | 0.0000E+00 |
| Cm | 0.0000E+00 |
| ho | 0.0000E+00 |
| hm | 0.0000E+00 |
| Λ0 | #DIV/0! |
| *Regime lubrificação* | |
| CT | #DIV/0! |
| CR | #DIV/0! |
| CAL | 1.00000 |
| hoc | #DIV/0! |
| hmc | #DIV/0! |
| Λ0 | #DIV/0! |
| Λ | #DIV/0! |
| *Simulação* | |
| CT* | 0.00000 |
| Λ* | 0.00000 |
| η* | #DIV/0! |
| CT** | #DIV/0! |

| *Cinemática* | |
|---|---|
| N0 | 0.0 |
| Ve | 0.0000 |
| U2 | 0.0000E+00 |
| U1 | 0.0000E+00 |
| *Solicitação* | |
| Fn | 5.0000E-01 |
| *Lubrificante* | |
| marca | |
| desig. | |
| SG | 0.0000 |
| η | 0.0000E+00 |
| α | 0.0000E+00 |
| Z0 | 0.000 |
| β | 0.0000 |
| k | 0.0000 |
| Tb | 0.00 |
| Tlim | 0.00 |
| Tinf | 0.00 |
| *Temperatura "flash"* | |
| μ | 0.0000 |
| Tf | #DIV/0! |
| Ts | #DIV/0! |
| Ts/Tlim | #DIV/0! |
| *Simulação* | |
| μ* | 0.00000 |
| Tf* | 0.0000 |
| Fn* | #DIV/0! |
| μ** | #DIV/0! |
| Ve* | #DIV/0! |
| μ** | #DIV/0! |
| μ* | #DIV/0! |
| η* | #DIV/0! |
| *Temperatura centro* | |
| f(p) | 0.0000E+00 |
| η | #NÚM! |
| Tc | #NÚM! |
| Tc/Tinf | #NÚM! |
| *Simulação* | |
| Tc* | 0.00 |
| η* | #DIV/0! |
| η0 | #DIV/0! |

**Contactos Elípticos - Mecânica do Contacto e Lubrificação EHD**

| *Propried. materiais* | |
|---|---|
| E1 | 2.1000E+11 |
| E2 | 9.0000E+11 |
| ν1 | 3.0000E-01 |
| ν2 | 1.5000E-01 |
| E* | 1.8452E+11 |
| C1 | 0.0000E+00 |
| C2 | 0.0000E+00 |
| K1 | 0.0000E+00 |
| K2 | 0.0000E+00 |
| ρ1 | 0.0000E+00 |
| ρ2 | 0.0000E+00 |
| PT1 | 0.0000E+00 |
| PT2 | 0.0000E+00 |

| *Parâmetros adimensionais do contacto* | |
|---|---|
| K0 | 1.0000 |
| e | 0.0000 |
| 1/K0 | 1.0000 |
| Cb | 0.9000 |
| Cd | 0.0000 |
| Cp | 0.0000 |

| *Contacto seco* | |
|---|---|
| Po | 3.5472E+08 |
| Pm | 2.3648E+08 |
| a | 3.6689E-05 |
| b | 3.6689E-05 |
| Ac | 4.2287E-09 |
| δ | 0.0000E+00 |

| *Simulação* | |
|---|---|
| Po1* | 2.0000E+09 |
| Fn1* | 1.7925E+02 |
| Sref* | 2.2015E+09 |
| Fn2* | 6.7167E+01 |
| δ1* | 3.9392E-05 |
| Fn3* | #DIV/ 0! |

| *Tensões instaladas* | |
|---|---|
| Sref | 5.4158E+08 |
| Tmax | 1.1373E+08 |
| Zs | 1.6877E-05 |
| 2To | 1.4623E+08 |
| Zo | 8.8053E-06 |

| *Contacto rugoso* | |
|---|---|
| C. Onda | 1.0000E+00 |
| P max | 3.5472E+08 |

| *Geometria* | |
|---|---|
| RX1 | 1.2500E-02 |
| RX2 | 1.0000E+19 |
| RX | 2.5000E-02 |
| RY1 | 1.2500E-02 |
| RY2 | 1.0000E+19 |
| RY | 2.5000E-02 |
| A | 4.0000E+01 |
| B | 4.0000E+01 |
| A/B | 1.0000 |
| K | 0.9700 |
| σ1 | 0.0000E+00 |
| σ2 | 0.0000E+00 |
| σ | 0.0000E+00 |

| | |
|---|---|
| C TAU | 2.1000E-01 |
| C Zs | 4.6000E-01 |
| C TAU 0 | 2.7000E-01 |
| C Zo | 2.4000E-01 |

| *Espessura filme lub.* | |
|---|---|
| U | 0.0000E+00 |
| G | 0.0000E+00 |
| W | 0.0000E+00 |
| Co | 0.0000E+00 |
| Cm | 0.0000E+00 |
| ho | 0.0000E+00 |
| hm | 0.0000E+00 |
| Λ0 | #DIV/ 0! |

| *Regime lubrificação* | |
|---|---|
| CT | #DIV/ 0! |
| CR | #DIV/ 0! |
| CAL | 1.00000 |
| hoc | #DIV/ 0! |
| hmc | #DIV/ 0! |
| Λ0 | #DIV/ 0! |
| Λ | #DIV/ 0! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| CT* | 0.00000 |
| Λ* | 0.00000 |
| η* | #DIV/ 0! |
| CT** | #DIV/ 0! |

| *Cinemática* | |
|---|---|
| N0 | 0.0 |
| Ve | 0.0000 |
| U2 | 0.0000E+00 |
| U1 | 0.0000E+00 |

| *Solicitação* | |
|---|---|
| Fn | 1.0000E+00 |

| *Lubrificante* | |
|---|---|
| marca | |
| desig. | |
| SG | 0.0000 |
| η | 0.0000E+00 |
| α | 0.0000E+00 |
| Z0 | 0.000 |
| β | 0.0000 |
| k | 0.0000 |
| Tb | 0.00 |
| Tlim | 0.00 |
| Tinf | 0.00 |

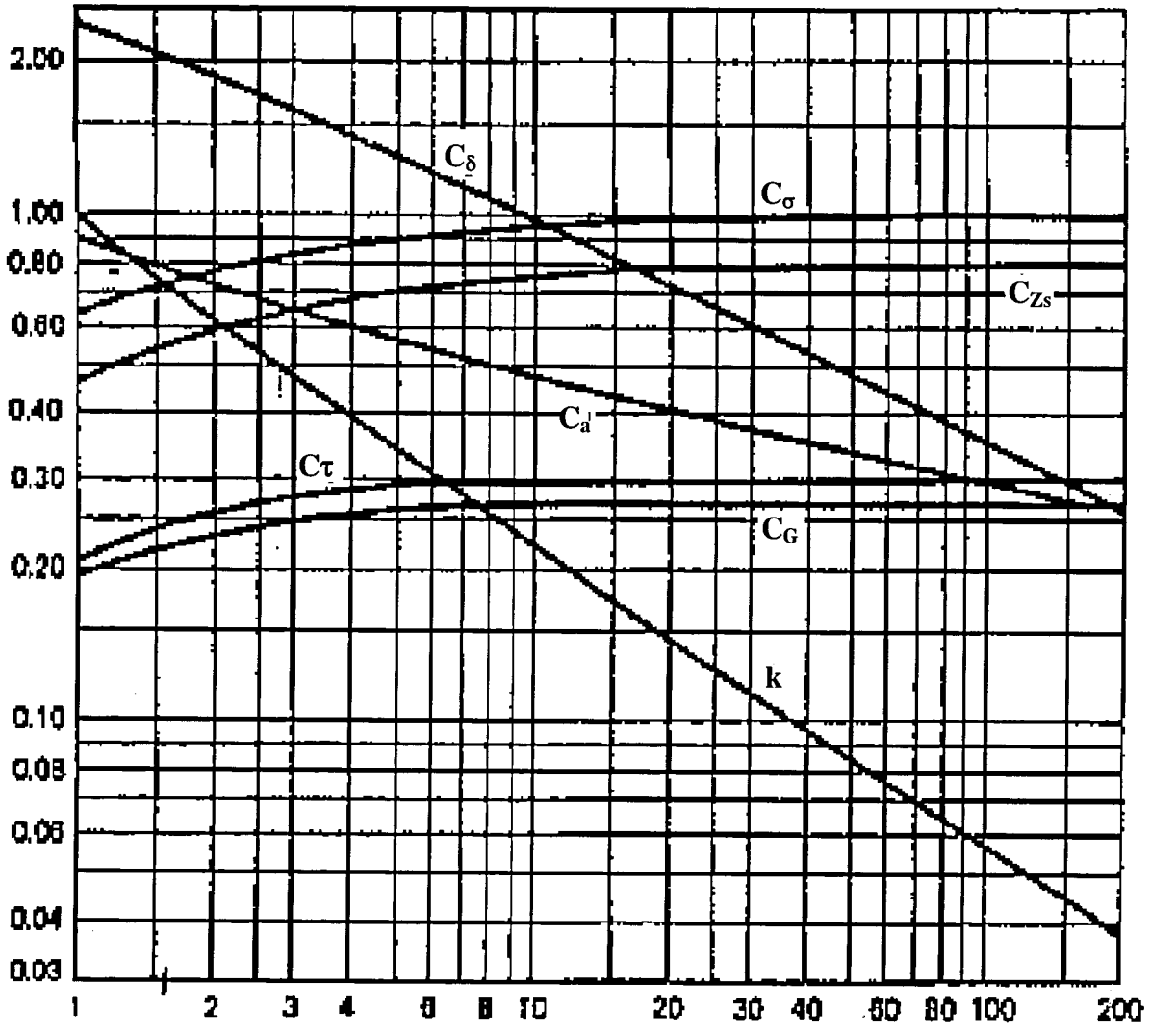
| *Temperatura "flash"* | |
|---|---|
| μ | 0.0000 |
| Tf | #DIV/ 0! |
| Ts | #DIV/ 0! |
| Ts/Tlim | #DIV/ 0! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| μ* | 0.00000 |
| Tf* | 0.0000 |
| Fn* | #DIV/ 0! |
| μ** | #DIV/ 0! |
| Ve* | #DIV/ 0! |
| μ** | #DIV/ 0! |
| μ* | #DIV/ 0! |
| η* | #DIV/ 0! |

| *Temperatura centro* | |
|---|---|
| f(p) | 0.0000E+00 |
| η | #NÚM! |
| Tc | #NÚM! |
| Tc/Tinf | #NÚM! |

| *Simulação* | |
|---|---|
| Tc* | 0.00 |
| η* | #DIV/ 0! |
| η0 | #DIV/ 0! |

**Ábaco utilizado para determinar o valor dos parâmetros adimensionais k, $C_a$, $C_{zs}$, $C_G$, $C_\delta$ , $C_\sigma$ e $C_\tau$ , em função da relação B/A**



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000065166