

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho de investigação só foi possível com a colaboração de várias pessoas e algumas entidades institucionais, às quais quero expressar os meus mais sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, os meus profundos agradecimentos ao Professor Doutor Albano Cavaleiro pela oportunidade concedida para que este trabalho pudesse ser realizado. Cabe-me ainda realçar a dedicação, a orientação e a motivação com que sempre me presenteou.

À Professora Doutora Cristina Louro, enquanto co-orientadora deste trabalho, pela orientação científica, além da disponibilidade, do apoio e do incentivo que me encorajaram a ultrapassar os obstáculos que iam surgindo.

Aos Doutores Manuel Evaristo e João Carlos Oliveira, em primeiro lugar o apoio constante, a orientação técnica que me permitiu operar diversos equipamentos utilizados, mas também, pela execução de uma infinidade de ensaios.

À Professora Doutora Teresa Vieira, na qualidade de responsável do GMES, pelo apoio na obtenção dos meios experimentais que permitiram realizar este trabalho.

Aos meus colegas, que realizam tese no GMES, quero agradecer o companheirismo e o apoio, nomeadamente à Célia, Ângela, Carlos e Nuno.

A todos os elementos do GMES pelo excelente ambiente de trabalho, e acima de tudo, pelo espírito de colaboração e inter-ajuda.

Ao Instituto Pedro Nunes, pela realização de inúmeros ensaios de perfilometria e difracção de raios-X.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, com referência especial à Engenheira Maria João, pela disponibilização do equipamento de FTIR.

E por fim, aos meus Pais, que são os últimos mas, para mim, sempre os primeiros, por todo o carinho, ajuda e, principalmente paciência.

A todos o meu

OBRIGADO

RESUMO

Este trabalho visou estudar a influência do teor de silício nas propriedades dos filmes finos Si:B-C depositados por pulverização catódica r.f. magnetron.

Numa primeira fase do trabalho foi necessário otimizar as condições de deposição. Para tal, foram depositados filmes B-C por pulverização catódica fazendo-se variar a polarização do substrato na gama [0, -170V]. Os revestimentos foram caracterizados no que concerne a velocidade de deposição, a composição química, a estrutura, a ligação química e ainda a dureza. Todos os filmes eram amorfos e sub-estequiométricos em relação ao boro, independentemente do valor de polarização do substrato utilizado. O aumento deste parâmetro de deposição promoveu a diminuição da velocidade de deposição e o aumento da compactidade dos filmes. Além disso, assistiu-se ao incremento de dureza dos filmes polarizados comparativamente aos não polarizados. Feita a caracterização dos filmes B-C, fixou-se o valor da polarização em -70V para o prosseguimento do estudo, ou seja, para depositar os filmes Si:B-C, com diferentes teores em silício.

A segunda fase do trabalho consistiu na deposição do sistema Si-B-C com teores em Si compreendidos entre 2 e 6%at.Si. A caracterização pós-deposição mostrou que algumas das propriedades do sistema B-C não eram alteradas, ou seja, os revestimentos mantiveram a estrutura desordenada e a sub-estequiometria em relação ao boro. No entanto, a adição de silício promoveu o aumento de dureza dos filmes B-C.

Posteriormente os filmes Si:B-C foram sujeitos a um tratamento térmico de recozimento a temperaturas crescentes na gama [500-800°C]. Este procedimento visava cristalizar os filmes e, conseqüentemente, melhorar ainda mais as suas propriedades mecânicas. Infelizmente, não se conseguiu obter filmes cristalinos com os recozimentos efectuados. Mais, a análise HTXRD mostrou que os filmes finos Si:B-C obtidos por pulverização catódica, r.f. magnetron, mantinham a estrutura amorfa até temperaturas tão elevadas como 1000°C. Em termos de evolução de propriedades mecânicas, os tratamentos térmico de recozimento mostram-se eficazes, independente do teor em silício, até à temperatura de 500°C, tendo-se obtido incrementos de pelo menos 10% em relação ao valor exibido após deposição. O valor máximo de dureza obtido neste estudo, 36 GPa, correspondeu à amostra contendo 2%at.Si após tratamento a 600°C.

Palavras-chave: Carboneto de boro; Pulverização catódica; Recozimento; Dureza.

ABSTRACT

The present work aimed to study the influence of silicon content on the properties of Si:B-C thin films deposited by r.f. magnetron sputtering.

In a first phase of the work, the deposition conditions of the process were optimized by varying the substrate bias in the range from 0 down to -170 V. The deposited films were characterized regarding the deposition rate, the chemical composition, the structure, the chemical bonding and the hardness. All films were amorphous and sub-stoichiometric in relation to boron, whatever the substrate bias was. Increasing the substrate bias promoted the decrease of the deposition rate and the improvement in the compactness of the films. In addition the hardness also increased. The characterization results allowed to select a substrate bias of -70V for proceeding with the study, i.e. for depositing Si:B-C films with different silicon contents.

The Si:B-C films were deposited with silicon content ranging from 2 to 6at.%Si. All the films were again amorphous and sub-stoichiometric in relation to boron. Furthermore, the presence of silicon in the films led to increased hardness.

Subsequently, the Si:B-C films have been subjected to heat treatment at increasing temperatures in the range [500-800°C]. This procedure aimed to crystallize the films with the desired structure and, therefore, to achieve the desired mechanical properties. However, even at the highest annealing temperatures no crystalline films could be obtained. Further analysis with HTXRD confirmed that the Si:B-C films obtained by rf magnetron sputtering, kept the amorphous up to 1000°C.

All the Si:B-C films became harder after annealing at 500°C. For higher annealing temperatures a slight decrease in the hardness was observed with the exception of the film with 2%at.Si for which a further increase in the hardness was registered at 600°C. It was for this case that the highest hardness value was measured in this study, 36GPa.

Keywords: Boron Carbide; Sputtering; Annealing; Hardness.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO UM - Revisão bibliográfica	5
1.1 – O Carboneto de boro	5
1.2 - Filmes de Carboneto de Boro	8
CAPÍTULO DOIS - Materiais e Técnicas Experimentais	10
2.1-Materiais Usados e Técnica de Deposição	10
1.1.1.Pulverização Catódica	10
2.1.2 Equipamento de pulverização catódica	12
2.1.3 Procedimento de deposição	13
2.1.4 Materiais	16
2.2.Técnicas experimentais de caracterização	17
2.2.1.Microanálise por Microsonda Electrónica (EPMA)	18
2.2.2. Difrração de Raios-X (XRD)	18
2.2.3. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR).....	21
2.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	22
2.2.5. Perfilometria	22
2.2.6. Ultramicrodureza	23
2.2.7.Tratamentos térmicos	26
CAPÍTULO TRÊS - Resultados e Discussão	28
3.1 Revestimentos após deposição	28
3.1.1. Influência da polarização do substrato	28
3.1.2. Influência do teor em silício	36
3.2. Revestimentos após tratamento térmico	44
CONCLUSÕES	52
Perspectivas Futuras	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1-Propriedades principais do carboneto de boro.	7
Tabela 2.1 - Condições de deposição utilizadas durante a deposição da intercamada de Ti e do revestimento B-C.	15
Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização utilizadas.	17
Tabela 2.3 – Características do laser do equipamento de FTIR utilizado.	22
Tabela 2.4 – Parâmetros usados na avaliação de H (dureza) dos filmes.	25
Tabela 2.5 – Condições de funcionamento do equipamento utilizado no recozimento dos filmes.	27
Tabela 3.1 – Principais características dos filmes B-C após deposição.	29
Tabela 3.2 – Principais características dos filmes Si:B-C após deposição.	37
Tabela 3.3 – Valores de dureza das amostras sujeitas a tratamento térmico de recozimento ..	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Estrutura romboédrica do carboneto de boro.	6
Figura 1.2 – Diagrama de fases do sistema B-C.....	6
Figura 2.1 – Equipamento de pulverização catódica utilizado.	12
Figura 2.2 – Esquema simplificado da câmara de deposição utilizada.	13
Figura 2.3 – Alvo de B4C com 4 pedaços de silício embutidos na zona de erosão preferencial.	15
Figura 2.4 – Difractograma de raios-X do alvo de B4C utilizado.....	17
Figura 2.5 – Fotografia da microssonda utilizada.	18
Figura 2.6 – Fotografia do equipamento de raios-X utilizado.....	20
Figura 2.7 – Exemplo do ciclo térmico efectuado no equipamento de difracção de raios-X acoplado com a câmara a quente.	21
Figura 2.8 – a) Curva carga-descarga obtida durante um ensaio dinâmico de dureza b) parâmetros geométricos da indentação.....	23
Figura 2.9 – a) Offset de um indentador e b) lábio numa indentação.	24
Figura 2.10 – Fotografia do equipamento de ultramicrodureza utilizado.	25
Figura 2.11 – Fotografia do forno horizontal e sistema de vácuo.	27
Figura 3.1 – Influência da polarização do substrato na velocidade de deposição de filme B-C.	30
Figura 3.2 – Evolução da razão atômica B/C e do teor em B nos filmes após deposição, função da polarização do substrato.....	31
Figura 3.3 – Morfologia da secção transversal dos filmes B-C depositados por pulverização catódica; a) 0 V; b) -170V.	32
Figura 3.4 – Espectros de absorção por Infra-vermelho dos filmes B-C, função da polarização do substrato.....	33

Figura 3.5 – Difractogramas de raios-X em incidência rasante (2°) dos revestimentos B4C-2 e B4C-6 depositados sobre Si.....	34
Figura 3.6 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função da polarização do substrato.	36
Figura 3.7 – Evolução do teor em Si nos filmes após deposição função da razão de áreas entre 4 pastilhas de Si e a zona preferencialmente erodida do alvo de B4C.	38
Figura 3.8 – Evolução da razão atômica B/C e do teor em B nos filmes após deposição, função do teor em Si.	39
Figura 3.9 – Morfologia da secção transversal dos filmes B-C depositados por pulverização catódica; a) 0 %at.Si; b) 2,2%at.Si; c) 4,6%at.Si; d) 6,2%at.Si.	40
Figura 3.10 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função do teor de silício.	41
Figura 3.11 – Espectros de absorção por Infra-vermelho dos filmes B-C, função do teor de silício nos filmes.	42
Figura 3.12 – Difractogramas de raios-X em incidência rasante (2°) das amostras B4C-8 e B4C-9 depositadas sobre Si.	43
Figura 3.13 – Evolução estrutural in-situ do filme 0Si:B3,4C com a temperatura.	45
Figura 3.14 – Evolução estrutural in-situ do filme 6Si:B3,4C com a temperatura.	45
Figura 3.15 – micrografia obtida por SEM da amostra B8 após tratamento térmico a 800°C/60min.	48
Figura 3.16 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função da temperatura de recozimento....	48
Figura 3.17 – Espectros de absorção por Infra-vermelho do filme 6Si:B3,4C, função da temperatura.	49
Figura 3.18 – Espectros de absorção por Infra-vermelho do filme 2Si:B3,4C, função da temperatura.	50

LISTA DE ABREVIACÕES

B₄C – Carboneto de boro.

EPMA – Microsonda electrónica.

FTIR – Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier.

h – Profundidade máxima da indentação.

HTXRD – Difraccção de raios-X a quente.

IR – Infravermelhos.

O – Oxigénio.

Si – Silício.

t – Espessura do revestimento.

Ti – Titânio.

TiC – Carboneto de titânio.

TiO – Óxido de titânio.

Ti₂O – Óxido de titânio.

Ti₃O – Óxido de titânio.

Ti₆O – Óxido de titânio.

Ti(C₃O) – Solução sólida de carboneto de titânio e óxido de titânio.

XRD – Difraccção de raios-X.

WC – Carboneto de tungsténio.

INTRODUÇÃO

No mundo de hoje, onde os níveis de violência aumentam de dia para dia e em que abundam os conflitos armados, as propriedades dos materiais cerâmicos usados em aplicações de protecção balística determinam a segurança e a sobrevivência de muitas pessoas.

Actualmente, muitos têm sido os estudos realizados no campo da protecção balística, na procura dos materiais que melhor desempenhem essa função, e que possam garantir uma maior protecção, que os materiais usados presentemente.

Assim, desperta o carboneto de boro como um material muito promissor na área da blindagem balística, nomeadamente em coletes à prova de bala, onde a combinação de elevada dureza, elevado módulo de Young e baixa densidade confere a este material um poder excepcional no barramento de projecteis balísticos com elevada velocidade.

Para além das excelentes propriedades referidas anteriormente, o carboneto de boro apresenta ainda uma elevada estabilidade térmica e química, uma excelente resistência ao desgaste e à abrasão e uma grande capacidade de absorção de neutrões, no entanto também é caracterizado por uma baixa resistência ao impacto [1-8].

O carboneto de boro, apesar de possuir um largo domínio de composições que se estende desde o B_4C (rico em C) até ao $B_{12}C$ (rico em B), a sua estrutura consiste numa fase única formada pelo arranjo de icosaedros (de 12 átomos) colocados nas principais posições da célula unitária romboédrica cuja diagonal principal comporta uma cadeia de 3 átomos (paralela ao eixo dos x)[9]. Contudo o número n e a localização dos átomos de carbono nos icosaedros $B_{12-n}C_n$ não se encontra bem definido [10]. Também a sequência exacta dos átomos na cadeia, (CBC) ou (CCC), tem suscitado alguma controvérsia [11]. Como tal, o material pode ser composto por vários polítipos diferentes, a cada polítipo corresponde uma dada cadeia e um dado icosaedro. Sendo muito difícil encontrar carboneto de boro com a estequiometria exacta de B_4C . Segundo Lazzari [12] um determinado polítipo é responsável

pelas propriedades de todo o material. Uma vez que, quando o carboneto de boro é sujeito a um impacto com uma certa intensidade, podem surgir pequenas áreas amorfas no material, permanecendo o restante material intacto. Isto indica que o mecanismo de colapso da estrutura não é intrínseco ao material, mas sim a pequenas regiões do material.

Quando o carboneto de boro é sujeito a uma pressão crescente, a sua estabilidade vai diminuindo, ocorrendo a segregação de icosaedros de boro, e grafite. É a grafite a responsável pelo comportamento tipo vidro do material, ou seja baixa elasticidade e plasticidade residual. O polítipo responsável pelo colapso da estrutura de todo o material é o $B_{12}(CCC)$ [6,13], uma vez que a amorfização deste polítipo, e a consequente segregação de icosaedros de boro e grafite, acontece para uma pressão de impacto muito inferior que a verificada para o restante material, dado que este polítipo não necessita de nenhuma alteração na estrutura dos icosaedros, para se transformar em icosaedros de boro e em grafite.

Com o intuito de melhorar a resistência ao impacto do carboneto de boro, Giovanni Fanchini *et al* [6] sugerem que a dopagem do carboneto de boro com silício, leva a supressão do polítipo $B_{12}(CCC)$ e, conseqüentemente, o incremento da resistência ao choque do material. Os referidos autores afirmam que a eliminação da ligação débil $B_{12}(CCC)$, através da dopagem com pequenas quantidades de silício (2-7 at% em Si), aumenta a estabilidade do carboneto de boro até pressões de impacto muito superiores às que seriam necessárias para que o material ruísse caso não houvesse dopagem com silício. Estudos teóricos, realizados pelos referidos autores [6], revelam que a incorporação do silício na matriz do carboneto de boro pode levar à formação do material com maior poder anti-balístico, podendo resistir a pressões de impacto superiores a qualquer outro material sólido.

Tendo em conta os resultados satisfatórios alcançados por Giovanni Fanchini *et al* [6], no que toca ao incremento da resistência ao impacto do carboneto de boro através da dopagem com pequenas quantidades de silício, e o facto da utilização de materiais compósitos para aplicações de alta tecnologia se ter vindo a expandir, e com resultados bastante satisfatórios, em casos em que é requerido ao material uma combinação de propriedades estruturais, por vezes, antagónicas, como é exemplo uma aplicação onde seja necessário um material com elevada dureza e boa tenacidade. É neste contexto que surgem os materiais compósitos do tipo revestimento/substrato. O presente trabalho insere-se nesta área de investigação e foca o desenvolvimento de revestimentos duros à base de carboneto de boro, com e sem dopagem de silício.

A técnica utilizada na produção dos materiais sob a forma de filmes finos será a pulverização catódica. Esta técnica que está inserida no grupo das técnicas PVD – deposição

física em fase de vapor. Esta técnica de deposição foi seleccionada devido à sua grande versatilidade. Com efeito, existe um vasto leque de parâmetros de deposição que, seleccionados convenientemente, permitem obter uma gama alargada de composições químicas, estruturas e microestruturas que determinam conseqüentemente valores muito diversos das propriedades mecânicas finais.

Assim numa fase inicial do trabalho é necessário optimizar o processo de deposição do sistema binário B-C. A optimização das condições de deposição do sistema B-C a partir de um alvo composto B_4C consiste em fazer variar a polarização do substrato, mantendo constantes todas as outras condições de deposição, e analisar como é que este parâmetro influencia as propriedades dos filmes finos B-C. Após caracterização dos filmes B-C obtidos para diferentes condições de deposição poderá definir-se qual a polarização a ser usada na produção dos revestimentos Si:B-C.

Numa segunda fase do estudo, e após optimização do processo de deposição, procede-se à deposição dos revestimentos Si:B-C com diferentes teores de silício. Estes revestimentos permitem estudar a influência do teor de silício nas propriedades dos revestimentos Si:B-C obtidos por pulverização catódica.

A técnica de deposição é considerada uma técnica fria, ou seja as temperaturas durante o processo de deposição dos filmes são baixas. Como é referenciado na literatura que o carboneto de boro depositado por esta técnica apenas é cristalino se as temperaturas no substrato forem superiores a $900^\circ C$ [1,14], existe necessidade de sujeitar os revestimentos a um tratamento térmico de recozimento em atmosfera protectora, afim de cristalizar os filmes com a estrutura desejada e, conseqüentemente, optimizar as propriedades mecânicas. Com efeito, o equipamento de deposição usado não permite o aquecimento do substrato até aquelas temperaturas tão elevadas.

Em consequência, os objectivos a atingir com este trabalho são:

- Depositar revestimentos do tipo B-C por pulverização catódica a partir de um alvo de carboneto de boro. Pretende-se obter revestimentos depositados sob diferentes condições de deposição, nomeadamente diferentes polarizações do substrato;
- Caracterizar os revestimentos B-C no que concerne a velocidade de deposição, a composição química, a morfologia, a estrutura, a ligação química e avaliar e correlacionar a dureza com as outras propriedades;

- Estabelecer o melhor compromisso relativamente à polarização do substrato, que assegure o melhor comportamento mecânico sem detrimento da velocidade de deposição;
- Depositar revestimentos do tipo Si:B-C por pulverização catódica a partir de um alvo de carboneto de boro onde foram embutidos pedaços de silício na zona de erosão preferencial do alvo. Pretende-se obter revestimentos com diferentes teores em silício, variando para tal as dimensões dos pedaços de silício de deposição para deposição;
- Sujeitar os revestimentos Si:B-C a tratamento térmico de recozimento, com o objectivo de obter filmes cristalinos;
- Caracterizar os revestimentos Si:B-C no que concerne a composição química, a morfologia, a estrutura, ligação química e dureza, quer após deposição, quer depois de recozidos a temperaturas crescentes em atmosfera protectora;
- Fazendo uso da avaliação da dureza, analisar a influência do teor de silício nas propriedades mecânicas dos revestimentos, quer após deposição, quer após tratamento térmico.

CAPÍTULO UM

Revisão bibliográfica

1.1 – O Carboneto de boro

O conhecimento das propriedades estruturais e funcionais do carboneto de boro sob a forma de material maciço é condição necessária para a caracterização deste material sob a forma de revestimento (espessura $<10\mu\text{m}$). O carboneto de boro é um material cerâmico e um dos materiais mais duros, sendo apenas suplantado pelo diamante e pelo nitreto de boro cúbico. Devido a este facto, e também por ter uma coloração negra é conhecido por diamante negro. O carboneto de boro existe como fase única numa vasta gama de composições químicas [2,5], desde concentrações de 8 a 20 %at C. A estrutura do carboneto de boro mais estável é a romboédrica, com estequiometria de B_{13}C_2 , B_{12}C_3 ou B_4C . Estruturas como a tetragonal (B_{50}C_2 , B_{50}C , B_{48}C_3 , B_{51}C e B_{49}C_3) e ortorrômbica (B_8C) também são possíveis, no entanto trata-se de estruturas metaestáveis, não sendo consideradas no diagrama de fases [2].

A estrutura romboédrica do carboneto de boro consiste em icosaedros de 12 de átomos, ligados por meio de ligações covalentes e através de cadeias inter-icosaedragonais de 3 átomos ao longo da diagonal maior do romboedro [2,5,6]. Na figura 1.1 é possível ver a estrutura romboédrica do carboneto de boro, com os seus 8 icosaedros colocados nas principais posições da célula unitária romboédrica e a cadeia inter-icosaédrica de 3 átomos.

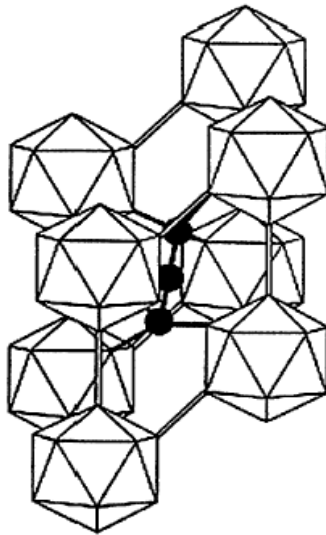


Figura 1.1 – Estrutura romboédrica do carboneto de boro.

Alguns diagramas de fase foram propostos para o sistema B-C. O diagrama de fases sugerido por Elliott foi aceite como o diagrama de fases padrão, e está representado na figura 1.2.

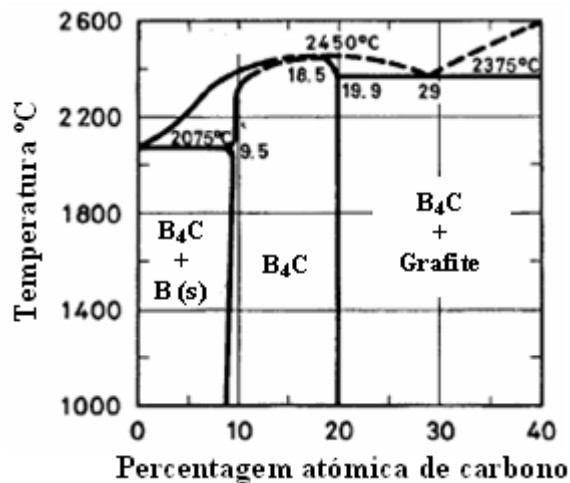


Figura 1.2 – Diagrama de fases do sistema B-C.

O carboneto de boro é caracterizado por apresentar uma elevada dureza, ter boas propriedades mecânicas, tribológicas, electrónicas e ópticas. Apresenta uma elevada estabilidade térmica (acima dos 1100°C é o material mais duro [1,3,8]), e elevada estabilidade química, assim como boa resistência ao desgaste e à abrasão. Possui um elevado módulo de Young, e baixa densidade e apresenta ainda uma grande capacidade de absorção de neutrões. No entanto este material apresenta algumas fragilidades, como a generalidade dos materiais cerâmicos, apresenta uma baixa tenacidade e uma fraca resistência ao impacto [1-8]. Na tabela 1.1 estão presentes as principais características do carboneto de boro.

Tabela 1.1-Propriedades principais do carboneto de boro.

<i>Densidade g/cm³</i>	2,52-2,465 para B ₄ C-B _{10,4} C
<i>Ponto de fusão °C</i>	2450
<i>Dureza Vickers GPa</i>	40
<i>Tenacidade Mpa.m^{1/2}</i>	2,9-3,7
<i>Modulo de Young GPa</i>	B ₄ C:360-460
<i>Coefficiente de Poisson</i>	0,14-0,18
<i>Resistência à tracção N/mm²</i>	B ₄ C:155 (980°C) 162 (1425°C)
<i>Condutividade térmica W/cm K</i>	B ₄ C:0,35-0,16 (25-800°C)
<i>Coefficiente de expansão térmica 1/K</i>	4-8E ⁻⁶
<i>Calor específico Cal/mol K</i>	B ₄ C:12,7 (300K)
<i>Condutividade eléctrica 1/ohm cm</i>	B ₄ C:~10 ³
<i>Resistividade eléctrica ohm cm</i>	B ₁₃ C ₂ :2, B ₄ C:5 (298K)
<i>Constante dieléctrica</i>	B ₄ C:5

Tendo em conta as propriedades atrás apresentadas, o carboneto de boro tem-se revelado um material atractivo para aplicações de alta tecnologia, nomeadamente em microelectrónica, indústria nuclear, aplicações militares, espaciais e utilizações na área da medicina. Mais concretamente, pode ser utilizado como abrasivo, pois devido à sua elevada dureza é utilizado como abrasivo em aplicações de polimento; é também usado como abrasivo solto, em operações de corte como o caso do corte por jacto de água. Também é utilizado em ferramentas de corte e em outras aplicações onde seja requerida uma boa resistência ao desgaste, e uma elevada dureza. A extrema dureza do carboneto de boro confere-lhe uma excelente resistência ao desgaste e a abrasão, como consequência pode ser utilizado para obter bocais, como os que são utilizados nos equipamentos de corte por jacto de água, ou nos equipamentos utilizados para efectuar decapagem por jacto de areia.

A sua capacidade para absorver neutrões sem, no entanto, formar núcleos radioactivos de longa duração, faz com que este material seja atractivo como absorvente de radiações em centrais nucleares, nomeadamente em barras de controlo de radiações em reactores nucleares.

O carboneto de boro, em conjunto com outros materiais também encontra uso em blindagens balísticas, nomeadamente em coletes à prova de bala, onde a combinação de elevada dureza, elevado módulo de Young e baixa densidade confere um poder excepcional para parar projecteis.

1.2 - Filmes de Carboneto de Boro

O carboneto de boro sob a forma de filme fino (espessura $<10\mu\text{m}$) pertence à classe dos revestimentos protectores superduros (“superhard protective coatings”) devido à sua elevada dureza e ao excelente resistência ao desgaste. No entanto, este tipo de revestimentos apresenta algumas limitações, destacando-se a baixa resistência à fractura e à oxidação e ainda a fraca adesão ao substrato, especialmente quando se trata de substratos metálicos ou semi-metálicos (assim como a generalidade dos revestimentos cerâmicos duros) [15]. A fraca adesão dos filmes de carboneto de boro ao substrato, especialmente quando se trata de substratos metálicos ou semi-metálicos, prende-se com o facto de ambos os materiais apresentarem uma diferença de coeficientes de expansão térmica bastante elevada, que provoca elevadas tensões de origem térmica e promovem o descolamento do revestimento.

O carboneto de boro é depositado sob a forma de filme essencialmente através de duas técnicas de revestimento, sendo elas a deposição química em fase de vapor (CVD) e a pulverização catódica, que em inglês se designa por “Sputtering” e que está inserida no grupo das técnicas PVD – deposição física em fase de vapor. No entanto pode-se usar ainda a ablação por laser e a evaporação em vácuo para obter filmes finos de carboneto de boro [2,8,14].

De entre as técnicas de deposição química em fase de vapor as utilizadas para depositar carboneto de boro sob a forma de filme fino são: (1) o CVD clássico [2,8,14], processo químico entre os reagentes gasosos, que tem lugar perto ou no substrato, de tal modo que os produtos desta reacção são depositados sob a forma de um filme; a reacção é activada por fornecimento de energia térmica; (2) CVD assistido por plasma (PACVD) [2,8,14], técnica em tudo idêntica ao CVD clássico, mas em que a reacção química é estimulada ou activada na fase gasosa por acção de um plasma; (3) CVD assistido por laser (LCVD) [2,8,14], idêntico ao CVD clássico, contudo a reacção química é activada quer directamente pela energia do feixe laser quer directamente por aquecimento localizado do substrato. Estas técnicas permitem obter revestimentos com espessura uniforme e baixa porosidade mesmo em substratos de forma complexa. As taxas de deposição conseguidas por estas técnicas podem ser muito elevadas.

No que toca as diversas variantes que podem ser distinguidas no processo de deposição por pulverização catódica, as mais utilizadas são a pulverização catódica em modo magnetron e com polarização do substrato com corrente contínua, ou a pulverização catódica em modo

magnetron e com polarização do substrato com rádio frequência [2,8,14]. Esta última técnica foi aquela que foi utilizada para obter os filmes objecto de estudo no presente trabalho. A pulverização catódica tem vindo a captar um maior número de apoiantes, pois é ambientalmente benigna e não necessita do uso de reagentes químicos nocivos, ao contrário das técnicas de CVD. A sua popularidade resulta também da simplicidade do processo físico, da sua versatilidade, e da possibilidade de obter boas adesões (especialmente, se o equipamento de pulverização catódica permitir a limpeza iónica dos substratos) e ainda de ser um processo denominado “frio”, pois permite trabalhar a temperaturas baixas próximas da temperatura ambiente. No entanto quando os equipamentos não permitem realizar o aquecimento dos substratos isso pode conduzir a obtenção de filmes amorfos, em particular no caso do carboneto de boro, consequentemente com piores propriedades mecânicas que os esperados em filmes cristalino [3,8]. O valor da dureza destes filmes aumenta com o aumento da temperatura do substrato [1]. O processo de cristalização dos filmes de carboneto de boro inicia-se para temperaturas do substrato a partir dos 900°C [1,14].

É neste contexto que surge a necessidade de proceder ao recozimento dos revestimentos produzidos no presente trabalho, já que foram depositados sem aquecimento do substrato. Neste caso os filmes serão amorfos e menos duros. O recozimento até 900°C poderá permitir a necessária cristalinidade para otimizar as propriedades mecânicas

CAPÍTULO DOIS

Materiais e Técnicas Experimentais

Este capítulo tem por finalidade dar a conhecer os materiais e técnicas experimentais utilizadas neste estudo, estando dividido em dois subcapítulos. No primeiro, faz-se referência à técnica de deposição utilizada, assim como os materiais utilizados, nomeadamente os substratos e alvos. No segundo, são descritas as técnicas que permitem a caracterização dos filmes. Para cada técnica são definidas as características e propriedades avaliadas, seguida de uma descrição resumida do equipamento utilizado. A caracterização dos filmes recaiu sobre a análise química, estrutural, térmica e mecânica.

2.1-Materiais Usados e Técnica de Deposição

1.1.1.Pulverização Catódica

Os revestimentos em estudo, foram produzidos recorrendo à técnica de pulverização catódica, que em inglês se designa por “Sputtering” e que está inserida no grupo das técnicas PVD – deposição física em fase de vapor. Numa câmara de deposição, com atmosfera rarefeita, ao ser estabelecida uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos, deposita-se lentamente quer sobre o ânodo (+), quer sobre as paredes da câmara uma fina camada do material constituinte do cátodo (-). O cátodo é pois constituído pelo material que se pretende depositar e é designado por alvo. O ânodo é onde serão colocadas as peças que serão revestidas, normalmente designadas de substrato. Este processo de deposição por pulverização compreende três fases distintas:

- Produção das espécies a depositar;

- Transporte das espécies desde o alvo até ao substrato;
- Deposição das espécies sobre o substrato e crescimento do revestimento.

A produção das espécies a depositar é conseguida, por simples troca de quantidade de movimento, devido ao choque dos iões positivos do gás raro, com o material constituinte do alvo, levando à ejeção de material deste último. O gás raro mais utilizado é o argon, visto ser um gás inerte e de não permitir a formação de compostos entre iões do gás e o material do alvo. Apresenta um peso atómico que garante um coeficiente de pulverização adequado para a maioria dos elementos químicos, apresenta um baixo custo, elevada disponibilidade e pureza.

Para que haja a incidência de iões positivos do plasma sobre o alvo, estes deverão ser acelerados através de um potencial negativo, contudo a ejeção só ocorrerá se a energia dos iões incidentes, for superior à barreira de potencial de superfície dos átomos constituintes do alvo. A aplicação de potencial nos eléctrodos, e a pressão no interior da câmara são de grande importância na manutenção do plasma, sendo que o potencial aplicado deve ser elevado de forma a que os iões possam adquirir energia suficiente para promoverem a ejeção dos electrões secundários quando embaterem no substrato assegurando desta forma a continuidade do processo.

Para existir um maior número de colisões entre os electrões secundários e os átomos do gás, a pressão deve ser suficientemente elevada, permitindo a manutenção do plasma. Contudo esta não deverá ser excessivamente alta, evitando-se desta forma que os iões sofram demasiadas colisões no seu percurso e uma perda de energia.

Os átomos ejectados do alvo, ao chegarem à superfície do substrato, transferem a sua energia cinética para a rede deste e tornam-se adátomos, ou seja átomos não ligados. Os adátomos difundem-se superficialmente sobre o substrato acabando por se acomodar à rede em locais de baixa energia. Estes átomos incorporados reajustam as suas posições na rede por processos de difusão. As propriedades dos filmes depositados, tal como a sua taxa de deposição, dependem do material do alvo, do gás utilizado para o plasma e dos parâmetros de deposição tais como a pressão, a distância alvo-substrato, a polarização do substrato e a presença ou não de um campo magnético.

A pulverização catódica tem diversas variantes que lhe conferem uma grande versatilidade. Assim no que toca ao tipo de eléctrodo utilizado, a pulverização catódica pode ser em díodo, tríodo ou magnetirão. Nos casos em que se usa magnetirão, este pode ser balanceado ou não balanceado. Dependendo do tipo de fonte de potência utilizada a pulverização catódica pode ser em corrente contínua, em rádio frequência ou em corrente

pulsada. Quanto ao modo como os filmes são obtidos, a pulverização catódica pode ser sem polarização do substrato, ou com polarização do substrato, neste caso em corrente contínua ou rádio frequência. A pulverização catódica pode ainda ser não reactiva, ou reactiva, quando parte dos elementos químicos que formam o filme são introduzidos na câmara de deposição sob a forma de um gás.

No presente trabalho, os filmes à base de carboneto de boro, com ou sem adição de silício foram depositados através de pulverização catódica, rádio frequência, magnetrão balanceado e em modo não reactivo.

2.1.2 Equipamento de pulverização catódica

O equipamento de pulverização catódica utilizado nas deposições realizadas, no âmbito do presente trabalho, figura 2.1 é da marca Edwards Coating System, modelo E 306 A.



Figura 2.1 – Equipamento de pulverização catódica utilizado.

A figura 2.2 evidencia um esquema simplificado da câmara de deposição utilizada na presente investigação. Onde é possível observar os locais onde são colocados os alvos que vão fornecer os materiais a partir dos quais se vai obter os revestimentos. Os substratos são colocados sobre os alvos, num porta-substratos que pode ser polarizado e que está equipado com um mecanismo que permite rodar os substratos durante o processo de deposição. Também é possível ver o anteparo móvel que permite efectuar as operações de limpeza dos alvos e dos substratos de forma independente, sem ocorrer contaminação cruzadas de cada um deles, para além disso actua como um obstáculo móvel que permite sobrepor a um dos alvos de modo a depositar apenas o material que se deseja.

O equipamento está munido com duas bombas de vácuo, uma turbomolecular e outra rotatória. Nas deposições realizadas as pressões últimas de evacuação registadas nas deposições realizadas cifraram-se na gama [$1,6 \times 10^{-6}$ - $6,8 \times 10^{-6}$ mbar].

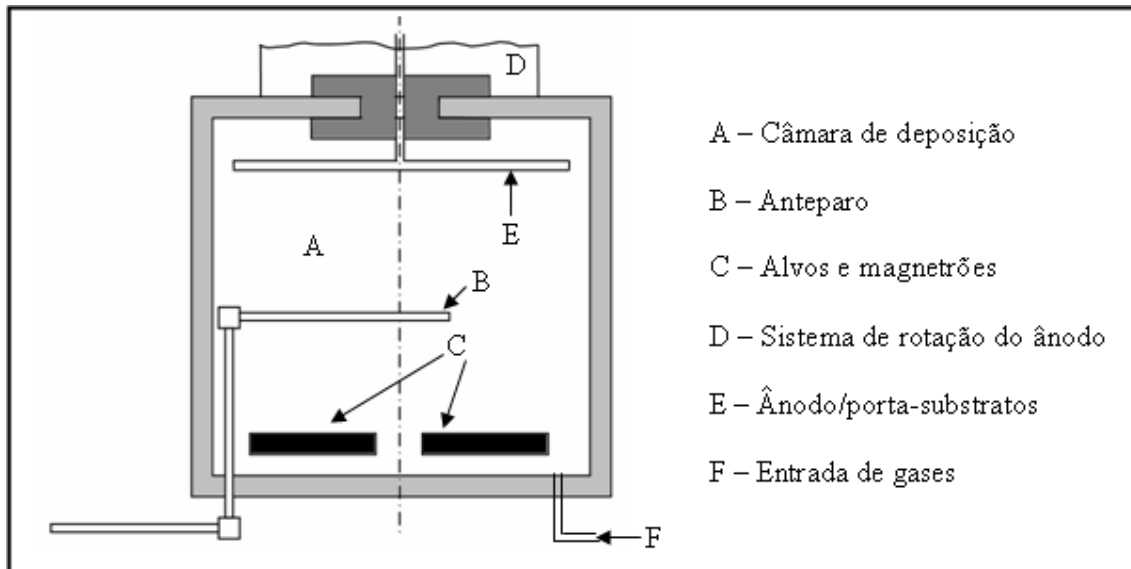


Figura 2.2 – Esquema simplificado da câmara de deposição utilizada.

2.1.3 Procedimento de deposição

De um modo geral todos os filmes depositados foram obtidos seguindo os mesmos procedimentos de deposição. Estes procedimentos compreendiam quatro passos principais, a citar:

- Limpeza dos alvos
- Limpeza dos substratos
- Deposição da intercâmara
- Deposição do revestimento

Assim, após colocados os dois alvos a utilizar, nomeadamente o alvo de titânio (Ti), e o alvo de carboneto de boro, com estequiometria B_4C e estrutura cristalina, e colocadas as amostras no porta-substratos, procedeu-se ao fecho da câmara de deposição, e evacuou-se a câmara de deposição até valores de pressão situados na gama [$1,6 \times 10^{-6}$ - $6,8 \times 10^{-6}$ mbar].

O passo seguinte consistiu na introdução do gás de descarga na câmara de deposição, a que se seguiu a limpeza dos alvos e substratos, por esta mesma ordem. Com este procedimento é possível reduzir a contaminação superficial dos alvos e substrato através da eliminação de eventuais óxidos formados nas superfícies, permite ainda tornar a superfície dos substratos

mais reactiva, para melhorar a adesão, ao introduzir uma micro rugosidade na superfície dos substratos, onde os átomos ejetados do alvo se irão alojar.

Após a limpeza dos substratos e alvos efectuou-se a deposição da intercamada de titânio, nesta fase colocou-se o anteparo sobre o alvo de B_4C afim de depositar apenas titânio. Com a deposição da intercamada promoveu-se melhorar ainda mais a adesão do filme aos substratos, mais concretamente, dos revestimentos ao aço 310.

Concluída a deposição da intercamada, procedeu-se à deposição do revestimento B-C, nesta fase moveu-se o anteparo de cima do alvo de B_4C e cobriu-se o alvo de titânio, afim de obter o revestimento pretendido, para além disso, foi necessário rodar os substratos que se encontravam numa posição sobre o alvo de Ti, para a posição sobre o alvo de B_4C , de forma a prosseguir a deposição do filme. Terminado o tempo de deposição estabelecido as fontes de potência foram desligadas, mantendo-se, no entanto o fluxo de argon durante o processo de arrefecimento.

As condições de deposição empregues durante a deposição da intercamada e do revestimento encontram-se expostas na tabela 2.1, no entanto, não se encontra referido a polarização de substrato usada durante a deposição do revestimento B-C, uma vez que este parâmetro foi alvo de um processo de optimização, pelo que o seu valor será apresentado mais adiante, no capítulo referente à apresentação e discussão dos resultados.

Neste trabalho teve-se a preocupação de optimizar a polarização do substrato a empregar durante a deposição dos filmes à base de carboneto de boro, com ou sem adição de silício, uma vez que a polarização do substrato desempenha um papel muito importante no processo de nucleação e crescimento dos filmes, pois, se por um lado, afecta a rugosidade do substrato originando um número maior de sítios de nucleação, por outro lado promove uma maior mobilidade dos adátomos, por transferência de energia cinética dos iões bombardeantes para as espécies. Como consequência obtêm-se revestimentos com menor tamanho de grão e de maior densidade. Ao aplicar no substrato uma polarização negativa de modo a permitir um bombardeamento iónico intencional do substrato e/ou revestimento em formação, tem que se ter em conta que o valor da polarização não pode ser muito elevado, caso contrário, corre-se o risco da velocidade de deposição ser nula, ou seja a repulverização do revestimento em formação é mais forte do que a chegada de partículas do material ao substrato. A aplicação de polarização do substrato contribui em grande medida para melhorar e optimizar as propriedades dos filmes. Contudo a aplicação de polarização do substrato conduz à diminuição da velocidade de deposição do revestimento, por repulverização do mesmo. Leva à alteração da composição química do revestimento por pulverização preferencial de alguns

elementos. E ainda possibilita a incorporação dos íons do gás de descarga por implantação na estrutura do revestimento. Posto isto é necessário otimizar o valor de polarização dos substratos a usar, de modo a estabelecer um compromisso entre a adesão dos filmes aos substratos, densidade e a velocidade de deposição dos filmes, que melhor se adapte às necessidades do presente trabalho.

Tabela 2.1 - Condições de deposição utilizadas durante a deposição da intercâmara de Ti e do revestimento B-C.

	<i>Deposição da intercâmara</i>	<i>Deposição do revestimento</i>
<i>Pressão de deposição [mbar]</i>	$5,0E^{-3} - 5,4E^{-3}$	$5,0E^{-3} - 5,4E^{-3}$
<i>Potência de deposição [W]</i>	400	452
<i>Corrente no alvo [A]</i>	1,95 – 2,05	2,0 – 2,05
<i>Potencial no alvo [V]</i>	610	1003 – 1079
<i>Distância inter-electrodos [cm]</i>	6	6
<i>% Árgon</i>	9,5	9,5
<i>Tempo de deposição [min]</i>	7:30	– *

* o tempo de deposição do revestimento variou de amostra para amostra, sendo apresentado mais à frente neste trabalho.

Para fazer variar o teor de silício, o procedimento usado consistiu em colocar 4 pedaços de Si puro (99,95% pureza) na zona de erosão preferencial do alvo de B₄C (figura 2.3), variando as dimensões das pastilhas. A utilização deste procedimento, permitiu obter filmes finos com diferentes teores de silício, recorrendo a um só alvo o que o torna mais vantajoso economicamente, face a aquisição de vários alvos sinterizados com diferentes teores de silício. De salientar que os pedaços com diferentes dimensões foram colocados sempre nas mesmas posições do alvo, deste modo pretendeu-se que o efeito do magnetron se manifestasse de igual modo em cada deposição.



Figura 2.3 – Alvo de B₄C com 4 pedaços de silício embutidos na zona de erosão preferencial.

2.1.4 Materiais

Substratos

O material sobre o qual se pretende depositar o filme designa-se de substrato.

No presente estudo foram utilizados três tipos de substratos, consoante as exigências das diferentes técnicas de caracterização utilizadas. São eles: o silício, o aço 310 e o carboneto de tungstênio sinterizado com Co, sobre a forma de pequenos cilindros de dimensões $\varnothing 10 \times 0,28$ mm. As amostras de aço e WC+Co foram polidas mecanicamente com suspensão líquida de pó de diamante com granulometria de 5 μm e 3 μm . Todas as amostras foram limpas por ultrassons antes de serem colocadas no porta-substratos, permanecendo 10 min em acetona pura, seguidos de 10 min em álcool. Todas as amostras foram coladas ao porta-substratos com cola de prata, sendo colocada uma gota de nitreto de boro no centro das amostras de silício.

Alvos

O material, ou conjunto de materiais, a partir dos quais se vai obter o revestimento é designado de alvo. Na presente investigação foram utilizados dois alvos, um de titânio e outro de carboneto de boro. O alvo de titânio ($\varnothing 100,25 \times 4,4$ mm e pureza 99,95%) foi a fonte do material utilizado na produção da intercamada, que permitiu aumentar a adesão do revestimento. Os revestimentos estudados no âmbito do presente trabalho foram depositados a partir de um alvo de carboneto de boro cristalino ($\varnothing 101,7 \times 4,65$ mm e pureza 99,5%) de estequiometria B_4C correspondente a uma percentagem atômica de carbono de 20%.

Na figura 2.4 pode-se ver o difractograma de raios-X obtido a partir do alvo de carboneto de boro usado.

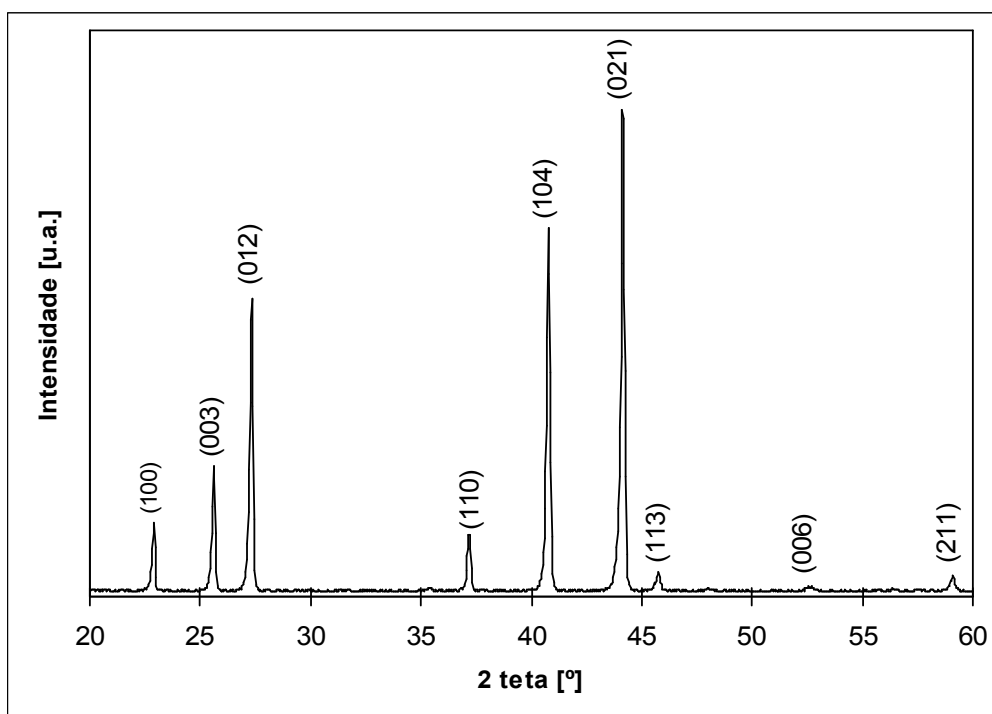


Figura 2.4 – Difractograma de raios-X do alvo de B₄C utilizado.

Da análise do difratograma de raios-X do alvo de B₄C pode-se observar que todos os picos estão de acordo com a ficha padrão [ICDD 35-0798] referente à fase romboédrica do B₄C.

2.2. Técnicas experimentais de caracterização

Na caracterização dos revestimentos B-C, com ou sem adição de silício, foram utilizadas várias técnicas experimentais, como se apresenta na tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Técnicas de caracterização utilizadas.

Caracterização dos filmes finos	Técnica de caracterização
<i>Espessura</i>	-Perfilometria -Microscopia Electrónica de Varrimento
<i>Composição química</i>	-Microsonda Electrónica
<i>Morfologia</i>	-Microscopia Electrónica de Varrimento
<i>Estrutura</i>	-Difracção de raios-X -Difracção de raios-X a quente
<i>Ligação química</i>	-Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier
<i>Dureza</i>	-Ultramicroindentação

2.2.1. Microanálise por Microsonda Electrónica (EPMA¹)

A análise química elementar dos materiais é importante na medida em que para além de permitir determinar o teor dos elementos principais dos filmes possibilita também a avaliação do seu grau de pureza, isto é, até que ponto na sua composição se encontram elementos contaminantes (exp. O e Ar) e em que concentração.

A Microanálise por Sonda Electrónica é uma técnica que se baseia no seguinte princípio: um feixe de electrões, ao incidir numa amostra vai provocar a emissão de raios X, podendo-se assim fazer a análise qualitativa e quantitativa, já que a energia dos raios X emitidos é característica de cada elemento químico. A análise qualitativa faz-se por determinação das posições dos picos e pela a sua identificação. A análise quantitativa é baseada na avaliação da intensidade das riscas dos elementos presentes na amostra e a sua comparação com amostras-padrão de composição conhecida. A avaliação quantitativa e qualitativa dos elementos químicos foi obtida recorrendo à microsonda existente no GMES² da marca Cameca, modelo SX-50, mostrada na figura 2.5



Figura 2.5 – Fotografia da microsonda utilizada.

2.2.2. Difracção de Raios-X (XRD³)

A difracção de raios-X é uma técnica não destrutiva de grande utilidade na caracterização de materiais, mais precisamente na identificação das fases cristalinas. Um material policristalino é constituído por diferentes grãos sendo estes grãos de fases iguais ou diferentes. Cada grão é um monocristal, que num modelo simples pode ser considerado como

¹ - Do Inglês, “Electron Probe Micro Analysis”

² - Grupo de Materiais e Engenharia de Superfícies

³ - Do Inglês, “X-Ray Diffraction”

sendo dividido em pequenos domínios coerentes de difracção separados por uma rede de deslocações, em que cada um destes domínios é constituído por um empilhamento regular de átomos. Este empilhamento ou arranjo de átomos pode ser descrito por um conjunto de planos de átomos, denominados planos cristalinos, identificados pelos índices de Miller (hkl) e caracterizados por uma distância interplanar d_{hkl} .

Quando se irradia um material cristalino com radiação X monocromática podem produzir-se picos de radiação com diversas intensidades. Isto ocorre devido à interacção dos raios-X e o arranjo periódico do material que provoca um feixe emergente, que passa a designar-se feixe difractado apenas para alguns valores do ângulo entre o feixe incidente e a normal ao material. Este fenómeno designa-se por difracção. Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares das estruturas cristalinas, isto torna a técnica de difracção de raios-X numa técnica especialmente adaptada ao estudo dos materiais cristalinos. Trata-se de uma técnica não destrutiva, localizada e especialmente adaptada ao estudo de superfícies devido à pequena penetração dos raios-X na matéria. A lei que rege o fenómeno da difracção é a lei de Bragg, que relaciona o ângulo de difracção θ , com o comprimento de onda λ , dos raios X, e com a distância interplanar d_{hkl} da família de planos cristalográficos {hkl}:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

onde n é um número inteiro positivo que representa a ordem de difracção, geralmente incluído na distancia interplanar como o factor comum aos índices hkl.

No presente estudo as análises efectuadas, foram efectuadas por um difractómetro Philips, modelo X'Pert com um goniómetro PW 3020/00, usando uma tensão de aceleração de 40 KWe uma intensidade de corrente de 35 mA. Neste equipamento o anticátodo é de cobalto com comprimento de onda ($K\alpha = 0.178897$ nm), com colimador e monocromador de grafite. Este equipamento que pode ser visualizado na figura 2.6 permite efectuar análises em incidência convencional e rasante.



Figura 2.6 – Fotografia do equipamento de difracção de raios-X utilizado.

Os ensaios foram efectuados com um intervalo de difracção 2θ , compreendido entre 20 e 80°, com um passo de 0,03° e tempo de aquisição de 1 s por passo em modo rasante (GIXD⁴) com ângulo de incidência de 2°. A identificação e a indexação das fases após a análise em modo rasante foram efectuadas por comparação dos valores das distâncias interplanares, determinadas a partir dos difractogramas obtidos, com os valores indicados nas fichas padrão, editadas pelas (ICDD's⁵).

O difractómetro utilizado tem a possibilidade de operar a altas temperaturas (HTXRD⁶) mediante o acoplamento de uma câmara com características especiais. A câmara da marca Anton Paar (modelo HTK 16), possui um filamento de platina, permitindo aquecer a amostra até à temperatura de 1500°C. Os ensaios de difracção de raios-X a quente foram efectuados em atmosfera redutora (Ar/H₂) para pressões de 5Pa, após a câmara ter sido evacuada até pressões de 10⁻³ Pa.. O ciclo térmico utilizado na análise de difracção de raios-X a quente está ilustrado na figura 2.7.

⁴ - Do Inglês, "Glancing Angle Incidence X-ray Diffraction"

⁵ - Do Inglês, "International Centre for Diffraction Data"

⁶ - Do Inglês, "High Temperature X-Ray Diffraction"

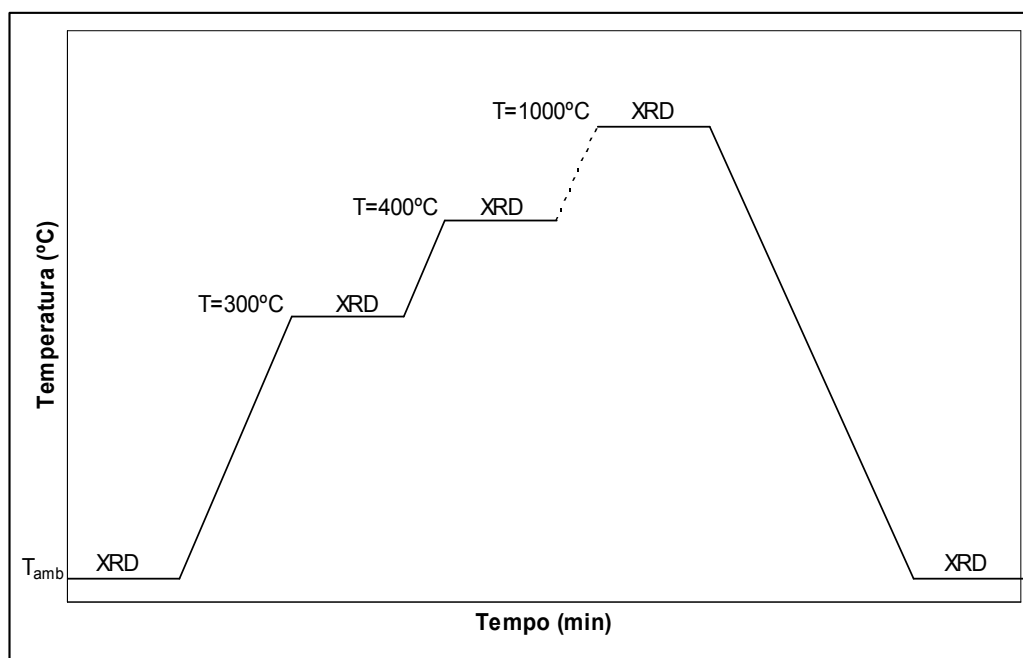


Figura 2.7 – Exemplo do ciclo térmico efectuado no equipamento de difracção de raios-X acoplado com a câmara a quente.

2.2.3. Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier (FTIR⁷)

A espectroscopia de infravermelhos é uma técnica não destrutiva de análise química que mede a intensidade da radiação infravermelhos para os diversos comprimento de onda da radiação electromagnética. Quando a radiação infravermelha interage com o material, as ligações químicas distendem-se, e contraem-se e flectem-se relativamente umas às outras, como resultado disto um grupo funcional tende a absorver a radiação de infravermelhos num dado comprimento de onda. Como o comprimento de onda para o qual os grupos funcionais absorvem a radiação infravermelha está bem definido, é possível identificar os grupos funcionais presentes na amostra, por comparação das bandas de absorção padrão com os picos registados no espectro obtido.

O aparelho utilizado neste estudo foi um Nicolet Magna-IRTM Spectrometer 750 e a técnica utilizada no estudo dos revestimentos depositados foi o modo de absorvância com transformadas de Fourier. A informação acerca do laser empregue na análise encontra-se exposta na tabela 2.3.

Os barulhos de fundo foram obtidos imediatamente antes da obtenção de cada espectro, sendo utilizado como branco uma pastilha de carboneto de tungsténio ou um pedaço de

⁷ - Do Inglês, “Fourier Transform Infrared”

silício, caso se pretendesse obter o espectro dos filmes depositados sobre carboneto de tungsténio ou silício, respectivamente.

Tabela 2.3 – Características do laser do equipamento de FTIR utilizado.

Tipo de laser	Hélio Néon (HeNe)
Comprimento de onda	632,8 nm
Potência mínima	0,8W
Potência nominal	1,0W
Potência máxima	1,2W
Diâmetro do feixe	0,65 cm
Divergência do feixe	2,0mrad

2.2.4. Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM⁸)

O princípio de funcionamento do SEM consiste no varrimento da superfície de uma amostra por um feixe de electrões finamente focado, modulando o brilho em cada ponto da imagem obtida num monitor de visualização, pelo sinal emitido pela amostra. Este sinal pode ser proveniente da emissão de electrões secundários, como resultado da interacção entre os electrões incidentes e as orbitais dos átomos constituintes da amostra, ou de electrões retrodifundidos. Obtém-se deste modo uma correspondência entre a imagem e a região observada da amostra, dependendo a natureza da informação contida na imagem, do tipo de electrões emitidos e do detector utilizados.

No estudo morfológico dos filmes, utilizou-se um microscópio da marca JEOL (modelo T330), que possui uma resolução de 80 Å. A morfologia em secção transversal foi observada após fractura do conjunto filme/substrato. Para tal, as amostras foram cortadas parcialmente pelo lado posterior do substrato e fracturadas por impacto. Através da análise da morfologia em secção transversal também foi possível confirmar a espessura dos revestimentos à base de carboneto de boro, com ou sem adição de silício, assim como determinar a espessura da intercamada de titânio.

2.2.5. Perfilometria

A determinação da espessura dos filmes foi efectuada através da técnica de perfilometria.

⁸- Do Inglês, “Scanning Electron Microscope”

A perfilometria óptica consiste na medição da altura de um degrau intencionalmente criado entre o filme e o substrato, por aplicação de uma “máscara” no substrato antes do início da deposição, que no caso foi conseguida com uma gota de nitreto de boro. Utilizou-se um rugosímetro Petrometer 64K-PRK equipado com um feixe de laser, que se desloca horizontalmente sobre a amostra, permitindo avaliar a altura do degrau induzido.

2.2.6. Ultramicrodureza

Esta técnica de ultramicroindentação é actualmente uma das melhores e mais utilizadas para avaliar as propriedades de dureza e do módulo de elasticidade em revestimentos de baixa espessura, já que permite utilizar cargas de valor muito reduzido (<1000 mN). Nesta técnica é possível registar uma curva de carga – descarga de (P) e profundidade de indentação (h) – (Depth Sensing Indentation). A figura 2.8 a) apresenta um exemplo típico de uma destas curvas.

Os métodos clássicos de avaliação da dureza (Macro dureza e Micro dureza) revelam-se pouco adequados na avaliação da dureza de filmes finos (<10 μ m). De facto, o valor de dureza medido é afectado pela deformação do substrato quando o valor da carga utilizado é elevado. Pelo contrário, quando as cargas são demasiado baixas, o efeito do tamanho de indentação pode manifestar-se de forma intensa e, em geral, faz crescer desmesuradamente o valor da dureza. A alternativa consiste em utilizar cargas cujo valor se situa dentro da gama habitual utilizada em microdureza, servindo-se de modelos capazes de separar o efeito do filme e do substrato.

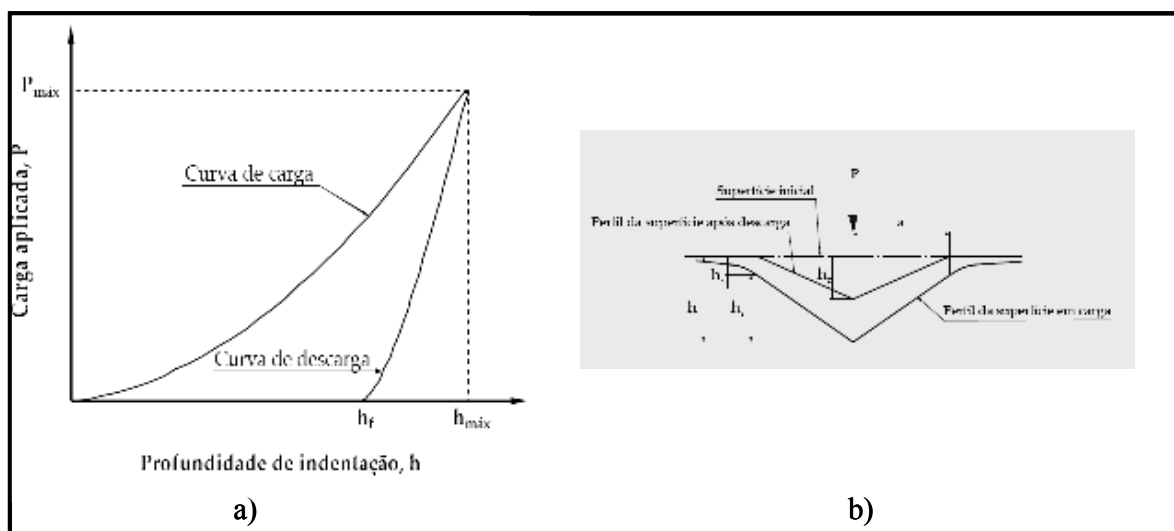


Figura 2.8 – a) Curva carga-descarga obtida durante um ensaio dinâmico de dureza b) parâmetros geométricos da indentação.

Os ensaios incluem quatro fases distintas: carga, manutenção à carga máxima, descarga e manutenção à carga mínima. Durante o ensaio, a carga aplicada aumenta em degraus até que a carga máxima seja atingida, sendo previamente seleccionados o número de degraus e o tempo entre eles. O valor dos incrementos de carga é igual para todos os degraus do ensaio, utilizando-se os mesmos degraus durante a descarga.

Os factores de erro referenciados normalmente com este procedimento de medição de dureza são:

(i) Efeito de geometria do indentador; devido à impossibilidade de talhar uma pirâmide que termine num bico perfeito, ocorrem imperfeições inevitáveis (chamado de offset) na geometria do indentador de diamante que têm de ser corrigidas através da determinação da denominada função de área (figura 2.9 a)). Além disso, deve também ser corrigido o efeito da presença de um lábio de indentação (figura 2.9 b)), devido à condição de conservação de volume durante a deformação plástica, tal como está exemplificado:

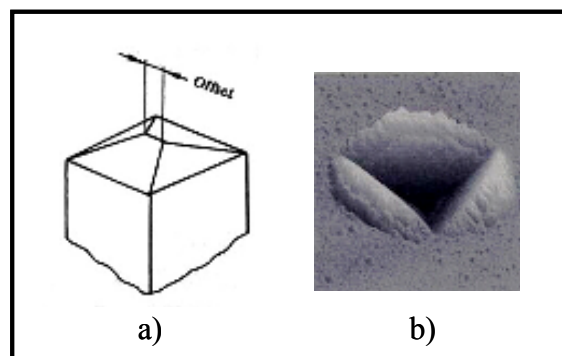


Figura 2.9 – a) Offset de um indentador e b) lábio numa indentação.

(ii) Deriva térmica; está relacionada com a estabilidade térmica do equipamento, e é particularmente sensível nos ensaios a cargas muito baixas. É calculada considerando a variação da profundidade de indentação com o tempo a uma carga constante e que, no presente caso, é a carga mínima de ensaio.

(iii) Estado superficial da amostra; influencia o designado “primeiro ponto” e está relacionado com o facto de não existir continuidade entre a profundidade correspondente ao primeiro valor de carga aplicado e a profundidade admitida como “zero”.

(iv) Forma da indentação; A eventual formação de um lábio em torno da indentação, provoca um aumento da área resistente à aplicação da carga, que pode influenciar os valores finais, particularmente quando se utilizam cargas baixas.

O equipamento utilizado foi da marca Fisherscope H100 (figura 2.10). A resolução deste equipamento é da ordem dos 2nm para a profundidade de indentação e de 20mN para a aplicação da carga. As condições de ensaio estão compiladas na tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Parâmetros usados na avaliação de H (dureza) dos filmes.

Condições de ensaio	
Carga mínima [mN]	0,4
Carga máxima [mN]	20
Numero de passos de carga/descarga	60
Intervalo de tempo entre passos [s]	0,5
Tempo de manutenção à carga máxima [s]	30
Tempo de manutenção à carga mínima [s] (deriva térmica)	30
Numero de ensaios por amostra	15

A selecção de 20 mN, como valor de carga máxima de teste, teve como objectivo evitar a influência do substrato, conseguindo-se uma resposta que pode ser atribuída unicamente à contribuição do filme, para tal é referenciado na literatura [1], que a relação h/t (h -profundidade máxima de indentação; t -espessura do filme) deverá ser inferior a 1/10. Cada um dos valores de dureza apresentados, é a média aritmética dos quinze ensaios experimentais efectuados em zonas do filme de boa uniformidade e suficientemente afastados para não haver influência mútua e garantir a independência dos resultados. Para além disso, foram considerados os factores de erro referenciados anteriormente, normalmente associados ao procedimento de medição de dureza através da utilização do programa Hardness 6.0 que considera a influência dos erros característicos do processo de avaliação da dureza.



Figura 2.10 – Fotografia do equipamento de ultramicrodureza utilizado.

2.2.7. Tratamentos térmicos

Tratamento térmico é o conjunto de operações de aquecimentos e arrefecimentos, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de arrefecimento, com o objectivo de alterar as propriedades de um material ou conferir-lhes determinadas características. Os tratamentos térmicos modificam, em maior ou menor escala, a estrutura das amostras resultando, em consequência, na alteração mais ou menos pronunciada das suas propriedades.

Os principais objectivos dos tratamentos térmicos são os seguintes:

- Remoção de tensões internas
- Aumento ou diminuição da dureza
- Aumento da resistência mecânica
- Melhoria da ductilidade
- Melhoria da resistência ao desgaste
- Melhoria das propriedades de corte
- Melhoria da resistência à corrosão
- Melhoria da resistência ao calor
- Modificação das propriedades eléctricas e magnéticas

Na sua generalidade, a melhoria de uma ou mais propriedades, mediante um determinado tratamento térmico, é conseguida com prejuízo de outras propriedades. Os tratamentos térmicos estão divididos em três fases, aquecimento, permanência à temperatura desejada e arrefecimento. Um facto de grande importância num tratamento térmico é a atmosfera durante o aquecimento, visto que a sua qualidade tem grande influência sobre os resultados finais dos tratamentos térmicos. Nos tratamentos térmicos deve-se evitar dois fenómenos muito comuns e que podem causar problemas, a oxidação que resulta na formação indesejada de óxidos e a descarbonatação que pode provocar a formação de uma camada com menos dureza na superfície da amostra (para o caso de amostras que contenham carbono). Estes fenómenos de oxidação e de descarbonatação, são evitados pelo uso de uma atmosfera protectora ou controlada no interior do forno a qual, ao prevenir a formação de óxidos, torna desnecessário a utilização de métodos de limpeza e garante uma superfície uniforme, com maior dureza e resistência ao desgaste.

O equipamento utilizado foi um Forno Horizontal com controlador EURO THERM 2216L. As amostras depois de colocadas num cadinho, foram colocadas dentro de um tubo de quartzo. Para permitir o vácuo e posterior admissão de uma atmosfera protectora com argon

hidrogenado, foi utilizado um sistema de vácuo como mostrado na figura 2.11. O vácuo primário foi efectuado por uma bomba EDWARDS, com manómetro de leitura de vácuo ALCATEL, com capacidade de leitura desde a pressão atmosférica até 10^{-3} mbar. O vácuo secundário é realizado através de uma difusora EDWARDS modelo QSB-2, com manómetro de leitura também EDWARDS com capacidade de leitura de 10^{-3} mbar até cerca de 10^{-8} mbar. Para reforçar a capacidade de evitar fenómenos de oxidação das amostras a alta temperatura foram colocadas pequenas aparas de titânio junto das amostras dentro do tubo de quartzo.



Figura 2.11 – Fotografia do forno horizontal e sistema de vácuo.

Tabela 2.5 – Condições de funcionamento do equipamento utilizado no recozimento dos filmes.

Condições de ensaio	
Vácuo	
Vácuo primário	5×10^{-2} mbar
Vácuo secundário	4×10^{-5} mbar
Vácuo durante tratamento térmico	5×10^{-2} mbar
Atmosfera protectora	Ar+5%H ₂
Forno	
Temperaturas	500 - 900°C
Velocidade de aquecimento	30°/minuto
Tempo de Manutenção	60 minutos
Velocidade de Arrefecimento	Lento (dentro do forno até ~ 100°C)

CAPÍTULO TRÊS

Resultados e Discussão

Como foi mencionado anteriormente, é objectivo deste trabalho estudar o efeito do teor em Si no comportamento de filmes Si:B-C produzidos por pulverização catódica. Para tal, houve necessidade, numa primeira fase, de otimizar o processo de deposição do sistema binário B-C e só depois, numa segunda fase, alterar a composição química dos filmes por introdução de silício.

3.1 Revestimentos após deposição

3.1.1. Influência da polarização do substrato

A variação das condições de deposição, na formação de filmes finos por pulverização catódica, influencia fortemente as características finais dos filmes e consequentemente as suas propriedades funcionais. De acordo com a experiência do SEG-CEMUC⁹, a polarização do substrato é um dos parâmetros de deposição mais importantes a controlar já que afecta o crescimento e o tamanho de grão, a morfologia e ainda a textura dos filmes. Trata-se também do parâmetro que se revela mais preponderante na reemissão das espécies que estão a ser depositadas [16]. Assim na optimização da deposição de filmes B-C a partir de um alvo composto de B₄C optou-se por estudar o efeito da aplicação de um potencial negativo aos substratos na gama 0 – 170V.

As principais características obtidas para os filmes encontram-se sumariadas na tabela 3.1.

⁹ Grupo de Engenharia de Superfícies – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

Tabela 3.1 – Principais características dos filmes B-C após deposição.

Amostra	Filme	Polarização	Espessura (µm)	Composição (%at.)			Razão B/C	Estrutura	Dureza* (GPa)
				B	C	O			
B4C-2	B _{2,5} C	0	1,3	68,75	27,38	3,87	2,5	Amorfa	8
B4C-3	B _{3,5} C	-30	1,0	76,94	22,21	0,84	3,5	Amorfa	23
B4C-4	B _{3,4} C	-70	1,0	76,62	22,57	0,8	3,4	Amorfa	25
B4C-5	B _{3,4} C	-120	1,2	76,71	22,48	0,91	3,4	Amorfa	25
B4C-6	B _{3,4} C	-170	1,1	76,52	22,82	0,66	3,4	Amorfa	---

* - P_{máx} = 20mN

A dureza da amostra B4C-6 não foi apresentada, uma vez que os substratos de WC descolaram-se do porta-substratos durante o processo de deposição, o que apenas foi constatado após a abertura da câmara de deposição. Assim não se procedeu à medição do valor da dureza, pois não seria possível garantir que o valor de dureza medido diria respeito apenas ao filme, e não ao substrato.

É sabido que a reemissão do filme em crescimento pode ser devida a processos de repulverização catódica e/ou de origem térmica. A repulverização do filme em crescimento é uma consequência do seu bombardeamento pelos neutros do gás de descarga reflectidos no alvo e/ou pelos iões do gás de descarga acelerados para o substrato quando este se encontra polarizado. A reemissão térmica, devida ao aumento da temperatura do substrato, pode advir do aumento do tamanho crítico dos núcleos de formação dos filmes e consequentemente aumentar a possibilidade de um adátomo se ejectar antes de formar uma ligação estável com outro vizinho [16].

Assim, o aumento da polarização do substrato, ao provocar o bombardeamento do filme em crescimento pelos iões do plasma que são acelerados para o substrato devido ao potencial negativo aplicado devem contribuir para uma repulverização do revestimento em formação, ou seja, para uma menor velocidade de deposição, tal como é observado na evolução da Figura 3.1.

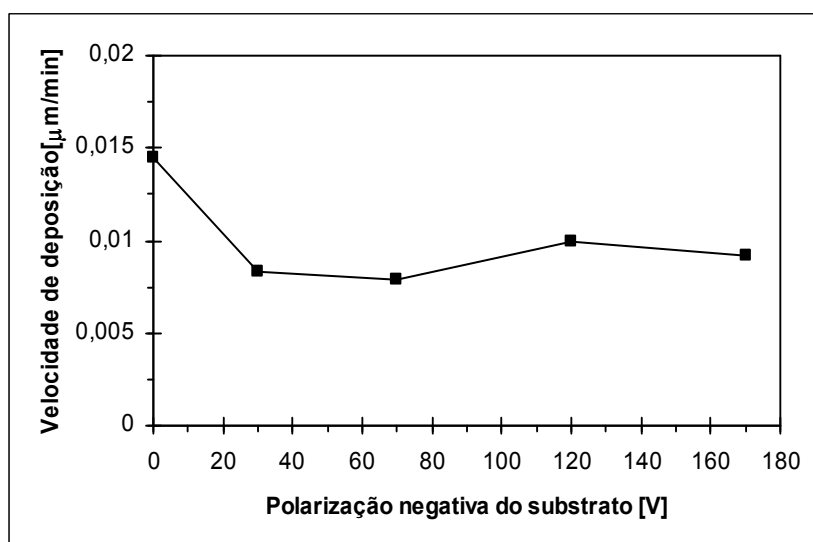


Figura 3.1 – Influência da polarização do substrato na velocidade de deposição de filme B-C.

No que concerne a composição química, para além dos elementos B e C, como era espectável, foram ainda detectadas, por EPMA, pequenas quantidades de oxigénio. A presença desta impureza nos filmes pode ser atribuída ao seu teor residual no interior da câmara e ainda à existência de um filme óxido contaminante à superfície do alvo. É sabido que os filmes depositados por pulverização catódica possuem sempre uma pequena quantidade de oxigénio [17]. A probabilidade de incorporação desse elemento contaminante nos filmes a depositar é tanto maior quanto maior for a sua afinidade para com os elementos a depositar. No entanto, quando os revestimentos são depositados com polarização do substrato, o bombardeamento iónico do filme em crescimento promove a remoção dos elementos contaminantes, conduzindo a teores de oxigénio bastante reduzidos. Aliás, como é o caso dos filmes depositados no presente trabalho, em que o teor de oxigénio diminui significativamente ao utilizar-se uma polarização negativa do substrato (ver tabela 3.1).

A figura 3.2, que traduz a evolução da razão atómica B/C em função da polarização do substrato, mostra que o aumento da polarização negativa de 30 para 170 V não conduz a variações significativas da composição química dos filmes, contrariamente ao que tinha acontecido relativamente ao filme não polarizado.

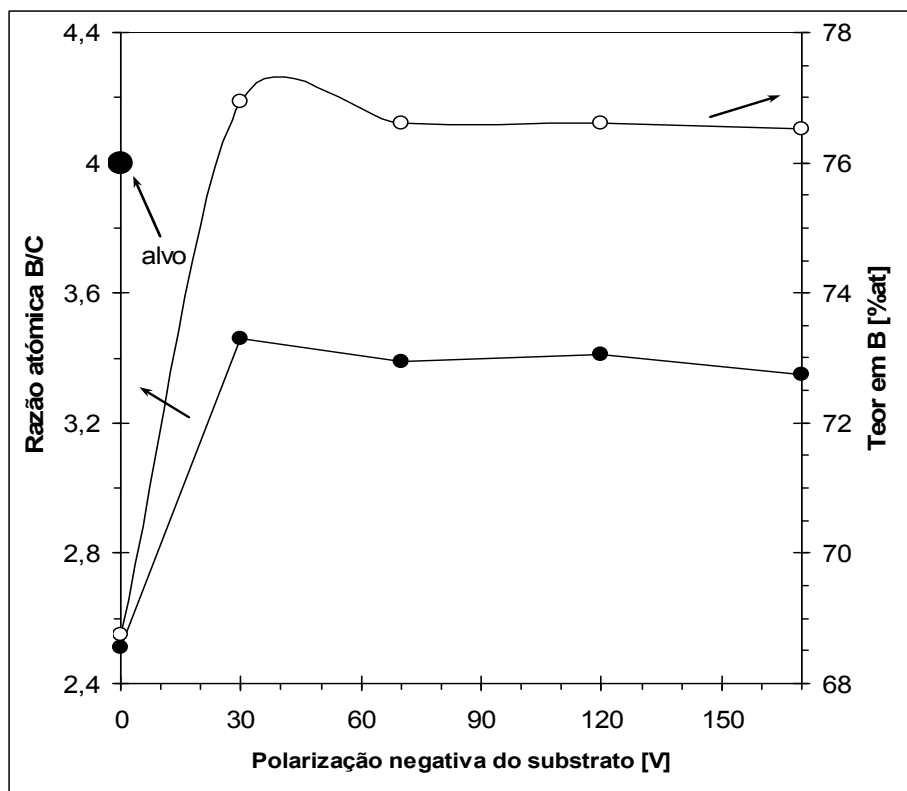


Figura 3.2 – Evolução da razão atômica B/C e do teor em B nos filmes após deposição, função da polarização do substrato.

O menor teor em B de todos os filmes depositados, comparativamente ao material do alvo de composição química B_4C , só pode ser atribuído ao facto de o boro ser o elemento com menor massa atômica das espécies envolvidas ($B=10,8$ u.m.a; $C= 12$ u.m.a). De facto, considerando que durante a ejeção do material do alvo devem sair quatro átomos de boro por cada átomo de carbono seria de esperar que a razão entre eles à chegada ao substrato deveria manter-se. No entanto, para as pressões de trabalho utilizadas é de prever algumas colisões no espaço interelétrodos. Devido à menor massa dos átomos de boro, a sua deflexão motivada pela colisão é maior do que para os átomos de carbono. Tal facto, leva a que um maior número de átomos de boro seja deflectido para os lugares afastados do porta-substratos. Como consequência, deve-se observar um empobrecimento de átomos de boro nos filmes depositados. Esta análise aplica-se a todos os filmes, especialmente aos depositados sem polarização do substrato. Resta agora analisar porque razão há um aumento da razão B/C apesar de, por um lado, o boro ser mais leve e, por outro, ser conhecido que na pulverização de um composto é ejetado preferencialmente o átomo mais leve [18].

A análise da composição química dos filmes permite inferir que o arranjo fásico dos filmes deverá ser constituído por uma fase de carboneto de boro e uma fase rica em carbono.

Assim, na fase carboneto as ligações B-B ou B-C são de grande energia, enquanto que, usualmente o carbono em excesso forma uma fase grafitica [19]. Ao utilizar-se polarização do substrato, os filmes em crescimento são bombardeados pelos iões do plasma que são acelerados para o substrato devido ao potencial negativo aplicado. Este bombardeamento promove a repulverização do filme em crescimento e leva a uma maior reemissão de átomos de carbono, uma vez que estes são mais fáceis de ejectar. Com efeito, no carboneto de boro será difícil dissociar o boro do carbono, uma vez que se encontram ligados por ligações covalentes. Pelo seu lado, apesar de na grafite existirem também ligações covalentes, elas são do tipo sp^2 e, portanto, é mais fácil promover a repulverização dos átomos de carbono da grafite. A maior energia necessária para repulverizar átomos de boro em relação aos átomos de C da grafite, explica o maior teor em B dos filmes polarizados, $B_{3,4}C$, comparativamente aos filmes não polarizados de composição química $B_{2,5}C$.

O bombardeamento iónico promovido pela polarização negativa do substrato é confirmado também pela análise da morfologia em secção transversal por SEM e mostrada na figura 3.3. De facto o aumento da polarização do substrato conduz a morfologias mais compactas e sem defeitos aparentes. Os resultados referentes à caracterização morfológica estão de acordo com os observados por outros investigadores [20], onde a utilização de polarizações negativas do substrato mais elevadas conduzia à formação e crescimento de filmes com uma maior compactidade.

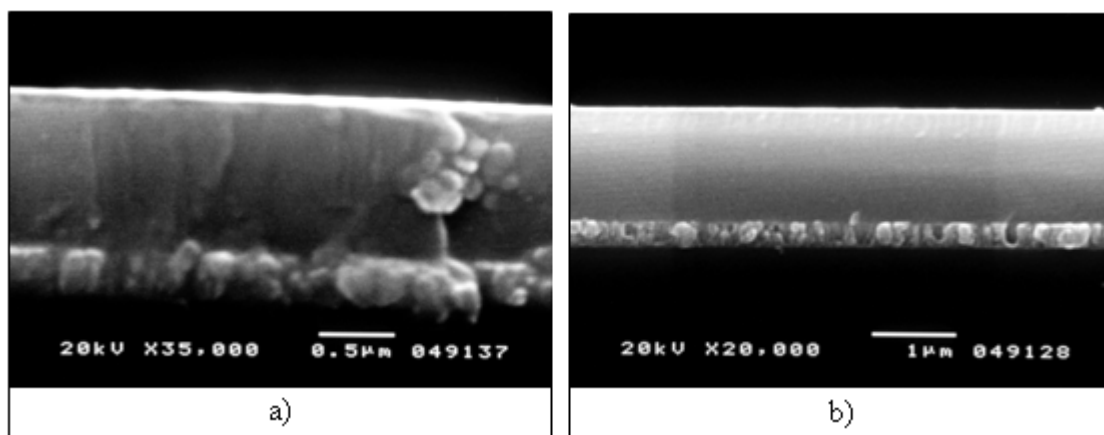


Figura 3.3 – Morfologia da secção transversal dos filmes B-C depositados por pulverização catódica; a) 0 V; b) -170V.

De salientar ainda, que nas imagens da figura 3.3 é possível observar a intercâmara de titânio, depositada imediatamente antes da deposição do revestimento B-C, cuja espessura é de aproximadamente $0,3\mu m$.

Atendendo ao diagrama de equilíbrio binário da figura 1.2. (Cap. 1), podemos concluir que para as composições químicas obtidas a estrutura dos filmes deverá ser a prevista pelo diagrama de fases B-C, isto é, o composto B_4C e uma fase rica em carbono. Se o composto B_4C for cristalino, há um arranjo distorcido de icosaedros $B_{11}C$ localizados nos sítios principais de uma estrutura romboédrica acomodando três átomos de C que formam uma cadeia ao longo da direcção (111) romboédrica.

Assim, com o intuito de validar esta hipótese recorreu-se à técnica de FTIR, afim de verificar a cristalinidade dos filmes depositados por pulverização catódica.

A figura 3.4 apresenta os espectros de infra-vermelho dos filmes B-C. As bandas de absorção obtidas são bastante largas, indicando perda de ordem a longa distância, isto é, estruturas desordenadas. O alargamento de picos de IV foi também encontrado por outros autores que depositaram filmes de carboneto de boro a partir de alvos B_4C por pulverização catódica [21]. De facto, este resultado vem confirmar o referenciado na literatura de que filmes finos obtidos a partir de alvos composto do tipo B_4C só são cristalinos se a temperatura de deposição for superior a $900^\circ C$ [1,14]. Como no presente trabalho o valor da temperatura esperada durante a formação dos filmes não deve ultrapassar os $100^\circ C$ (o porta substratos é arrefecido), logo muito abaixo daquele valor de temperatura a partir da qual os filmes finos à base de B_4C começam a cristalizar, é justificada a ausência de ordem a longa distância.

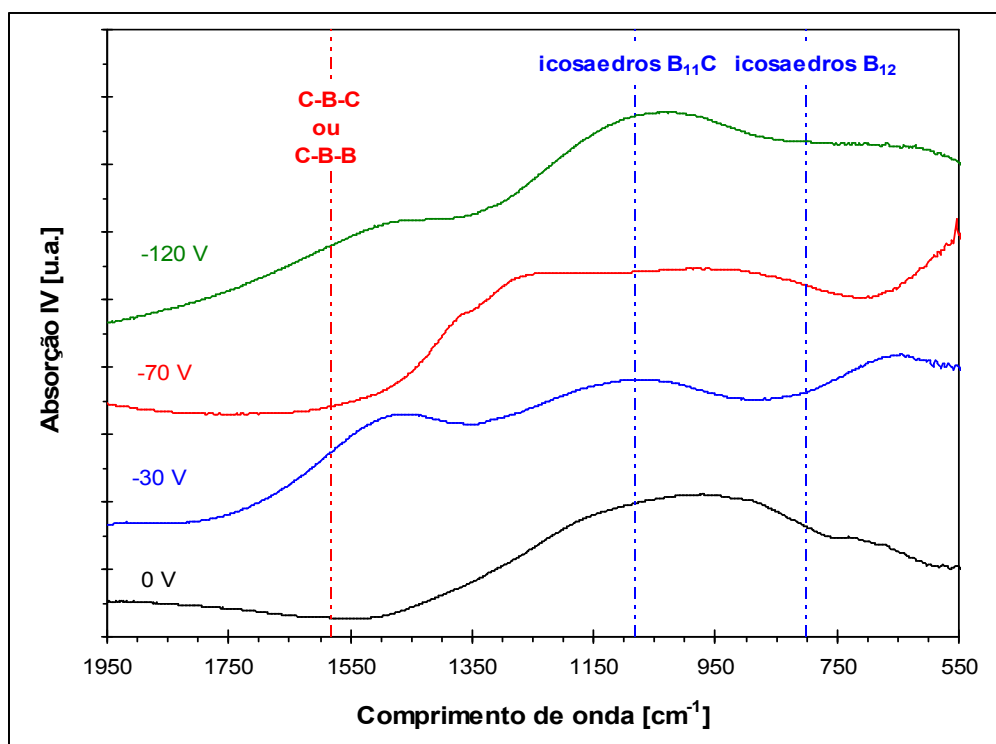


Figura 3.4 – Espectros de absorção por Infra-vermelho dos filmes B-C, função da polarização do substrato.

Para confirmar a natureza amorfa dos filmes em estudo efectuou-se a análise por difracção de raios-X em incidência rasante em dois filmes, o B4C-2 e o B4C-6. Os difractogramas obtidos encontram-se na figura 3.5.

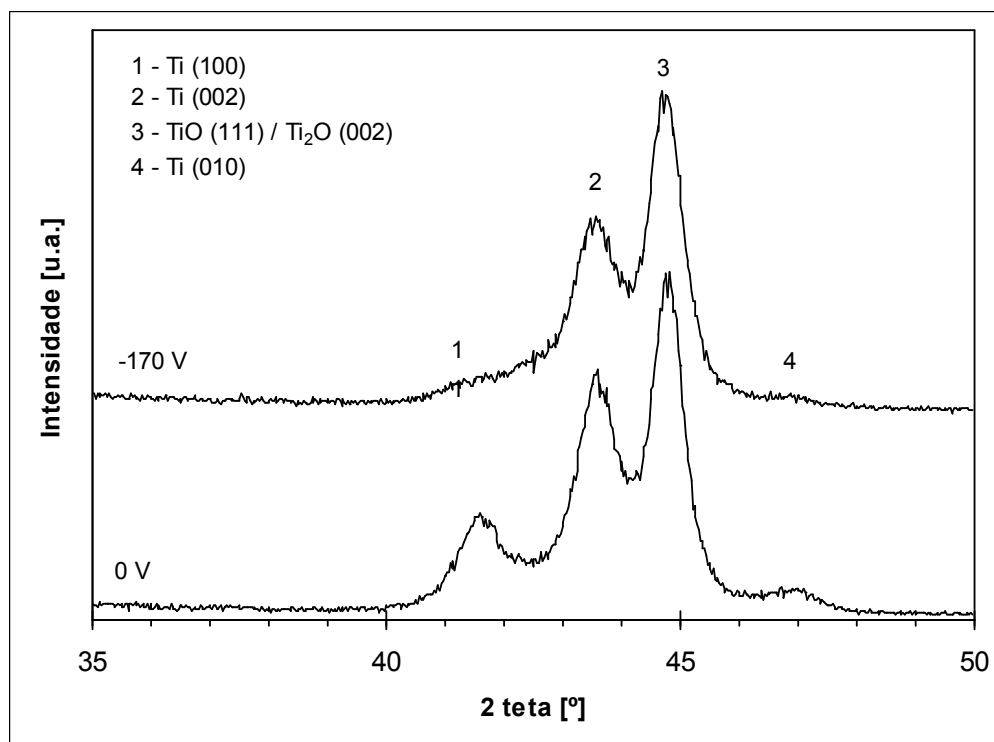


Figura 3.5 – Difractogramas de raios-X em incidência rasante (2°) dos revestimentos B4C-2 e B4C-6 depositados sobre Si.

Os picos 1, 3 e 4 presentes nos difractogramas de raios-X da figura 3.5 foram indexados como pertencentes ao titânio com estrutura hexagonal compacta [ICDD 44-1294], referentes aos planos (100), (002) e (101), respectivamente. Estes picos apresentam uma largura a meia altura elevada, da ordem de 1° , que permite concluir que o grau de cristalinidade é reduzido indiciando um tamanho de grão muito pequeno. A diminuição de intensidade dos picos referentes à intercamada para a amostra depositada com uma polarização negativa do substrato de 170V comparativamente com a obtida sem polarização deve estar relacionada com a morfologia do filme B-C, uma vez que para -170V a compacidade é mais elevada (figura 3.3) tornando mais difícil a detecção do feixe difractado correspondente à intercamada.

A indexação do pico 2 dos difractogramas da figura 3.5 revelou-se mais polémica já que poderia ser pensado que era referente ao filme B-C. No entanto, como foi referido anteriormente, a análise por IV indiciava que este filme era amorfo, restando a possibilidade

de o pico também pertencer à intercamada. A análise das fichas ICDD permite constatar que o pico 2 se situa para valores de 2θ a que correspondem distâncias interplanares, $d_{(hkl)}$, passíveis de serem relacionadas com o plano (111) do TiO [ICDD 77-2170] ou com o plano (002) do Ti₂O [ICDD 73-1116]. Esta indexação está de acordo com a interpretação dada anteriormente num estudo que incluía também a deposição de uma intercamada de titânio no mesmo equipamento que foi utilizado neste trabalho [22]. A existência do óxido de titânio pode ser atribuída à elevada afinidade do oxigénio para com o titânio, que faz com que o oxigénio residual que se encontra na câmara de deposição, ainda que ela tenha sido evacuada até pressões na ordem dos 10^{-6} mbar, seja suficiente para provocar a formação daquelas fases. Acresce o facto de não se ter utilizado uma polarização negativa do substrato durante o processo de deposição da intercamada de Ti, procedimento que possibilitaria a remoção deste elemento contaminante, conduzindo a teores de oxigénio bastante reduzidos. Com efeito alguns autores utilizam a polarização do substrato para reduzir ou até eliminar a quantidade de oxigénio contaminante nos filmes [23]. Também A. Nossa [22] observou no seu trabalho efectuado neste equipamento de deposição, que quando polarizava o substrato durante a deposição da intercamada de Ti, o pico do óxido desaparecia quase completamente.

Em conclusão, no que concerne à estrutura dos revestimentos B-C, estes devem ser amorfos, uma vez que todos os picos apresentados nos espectros da figura 3.5 são referentes à intercamada, quer seja da fase do titânio, quer da do óxido de titânio. Este resultado vem corroborar o que vem referenciado na literatura de que os filmes de carboneto de boro obtidos por pulverização catódica só são cristalinos para temperaturas de deposição superiores a 900°C [1,14].

O efeito da polarização do substrato no comportamento mecânico dos filmes B-C foi avaliado pela determinação experimental da dureza por recurso à técnica de ultramicroindentação. Os resultados obtidos encontram-se compilados na tabela 3.1 e a sua representação gráfica é mostrada na figura 3. 6.

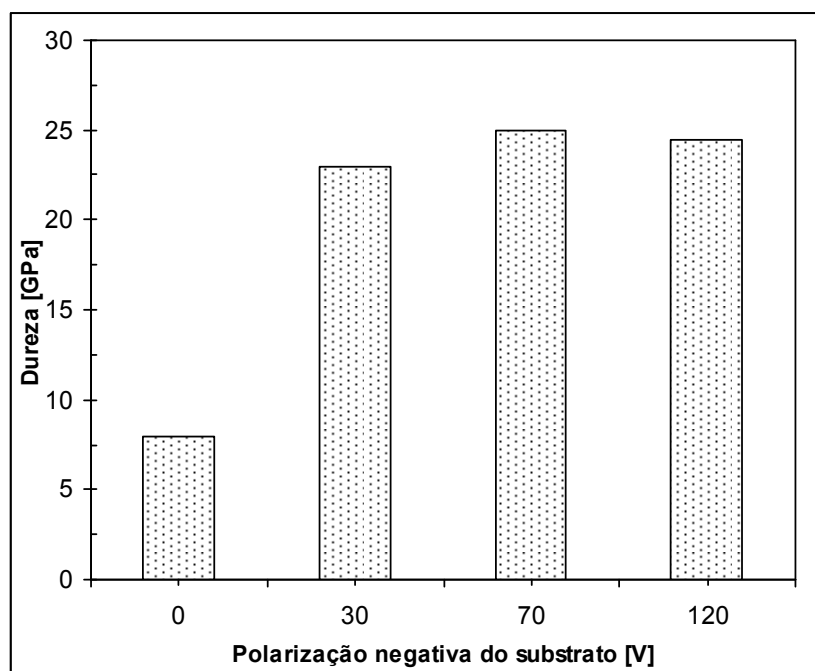


Figura 3.6 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função da polarização do substrato.

A análise da figura 3.6 permite inferir que os filmes B-C obtidos com polarização do substrato apresentam, comparativamente aos depositados sem polarização, valores de dureza muito superiores. No entanto, os revestimentos depositados com valores de polarização diferentes não apresentam entre eles variações significativas da dureza, com valores todos eles próximos do valor máximo de ~25 GPa. Estes resultados estão de acordo com o referenciado por outros autores sobre o efeito da polarização no valor da dureza de filmes finos produzidos por pulverização catódica [24], isto é, existe um incremento de dureza nos filmes polarizados. Tal pode ser atribuído ao aumento quer da compacidade dos filmes, quer da densidade de defeitos quer ainda do valor das tensões residuais de compressão. O valor de dureza de ~25 GPa está de acordo com os referenciados por outros investigadores [4,5,24,25] na gama [19,5-30 GPa]. De salientar ainda o valor de dureza excepcionalmente elevado medido por S. Ulrich et al [8] de 72 GPa, embora seja de salientar que os filmes apresentavam um valor de tensão residual de compressão de 6,7 GPa.

3.1.2. Influência do teor em silício

Uma vez optimizado o processo de deposição de filmes do sistema B-C por pulverização catódica magnetrão em modo não reactivo, procedeu-se à introdução de Si naquele sistema binário, mantendo o valor da polarização do substrato em -70 V. De referir que o objectivo

final não foi o de obter fases de compostos de Si (com o carbono e/ou o boro) mas somente tentar dopar o composto B-C de forma a tentar evitar a formação da fase B₄C com o politipo B₁₂(CCC) e, conseqüentemente, incrementar a sua resistência ao choque/impacto.

A composição química elementar dos filmes, obtidos por pulverização catódica a partir do alvo de B₄C embutido com pastilhas de Si, encontra-se sumariada na tabela 3.2. Nesta tabela foram ainda incluídas outras características dos filmes Si:B-C.

Tabela 3.2 – Principais características dos filmes Si:B-C após deposição.

Amostra	Filme	Polarização	Espessura (µm)	Composição (%at.)				Razão B/C	Estrutura	Dureza* (GPa)
				B	C	Si	O			
B4C-8	B _{3,4} C	-70	1,5	76,6	22,6	0	0,8	3,39	Amorfa	25
B4C-11	B _{3,4} C	-70	1,5	74,9	21,8	2,2	1,2	3,43	Amorfa	30
B4C-10	B _{3,4} C	-70	1,4	73,9	21,3	4,6	1,0	3,44	Amorfa	30
B4C-9	B _{3,4} C	-70	1,6	71,9	21,1	6,2	0,8	3,41	Amorfa	26

* - P_{máx} = 20mN

Tal como foi mencionado no capítulo 2 deste trabalho, o procedimento utilizado para variar o teor em silício consistiu em fixar quatro pastilhas daquele elemento, na zona de maior desgaste do alvo B₄C, com área variável. Sabendo que a zona de erosão preferencial do alvo possui uma área de $\approx 4330 \text{ mm}^2$ foi possível estabelecer uma relação entre o teor em Si nos filmes e a razão de áreas entre as pastilhas de Si e a zona preferencialmente erodida do alvo de B₄C que se encontra representada na figura 3.7. Como seria de esperar, assiste-se a um incremento do teor em silício nos filmes após deposição com o aumento da área coberta por Si, sendo a sua evolução processada numa relação directa.

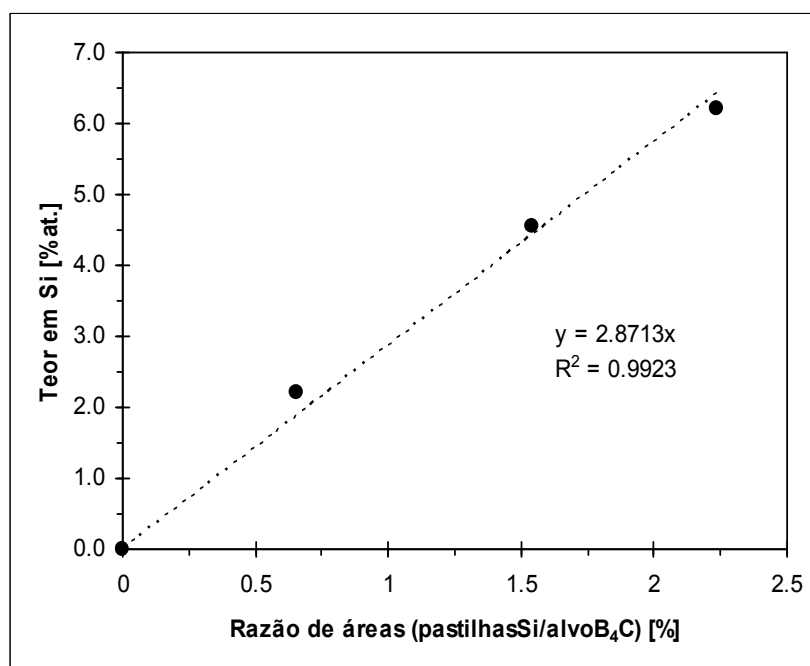


Figura 3.7 – Evolução do teor em Si nos filmes após deposição função da razão de áreas entre 4 pastilhas de Si e a zona preferencialmente erodida do alvo de B₄C.

Assim, a partir da equação 2, é possível estimar o teor em Si em filmes depositados a partir de um alvo composto de B₄C embutido com 4 pastilhas de Si de área variável.

$$\%at.Si = 2,87 \times \left(\frac{\text{áreaSi}}{\text{áreaAlvo}} \times 100 \right) \quad (2)$$

A figura 3.8 mostra a relação existente entre a razão atômica B/C, assim como o teor em B nos filmes após deposição, em função do conteúdo de silício. Da análise desta figura pode inferir-se que a razão B/C se mantém aproximadamente constante, 3,4, independentemente do teor em Si e menor do que a razão B/C no alvo (B/C = 4). Porém, a composição elementar em B diminui de ~77 para 72%at com o respectivo aumento do teor em Si de 0 para 6%at..

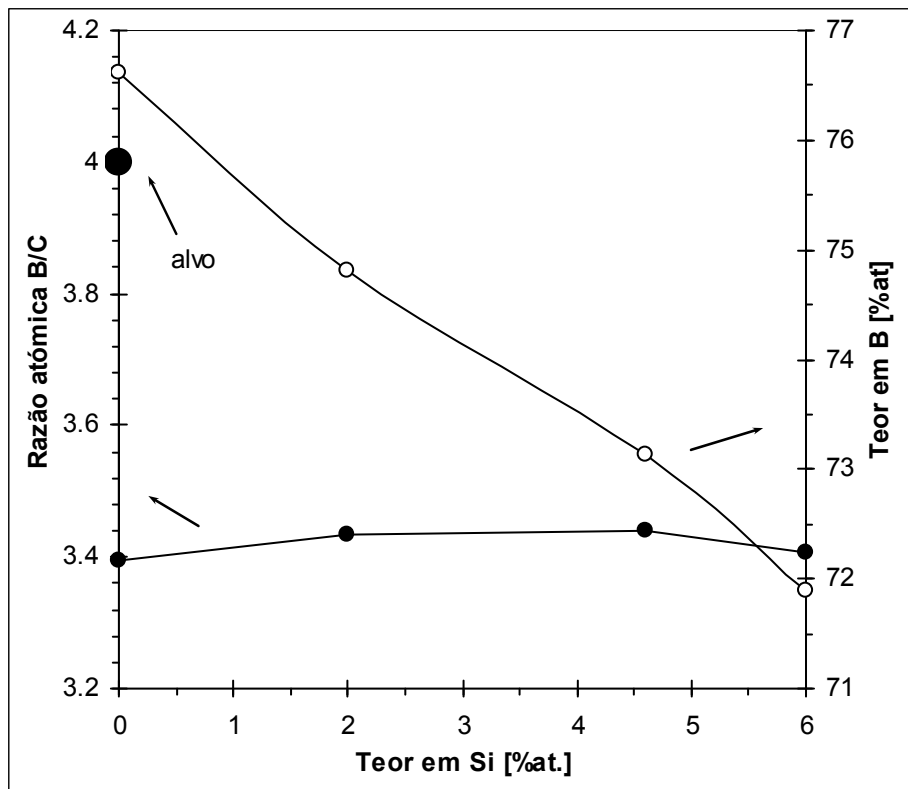


Figura 3.8 – Evolução da razão atômica B/C e do teor em B nos filmes após deposição, função do teor em Si.

A análise dos filmes Si:B-C por Microscopia Electrónica de Varrimento, permitiu encontrar, independentemente da sua composição química, o mesmo tipo de morfologia quer em secção transversal quer em superfície. A figura 3.9 mostra as micrografias obtidas em secção transversal. Como é possível concluir da observação desta figura, os filmes apresentam uma morfologia muito compacta sem detalhes denominada por “*featureless*” [27]. Com efeito, as condições de deposição seleccionadas, isto é, a utilização quer de pressões de deposição reduzidas, quer de polarização negativa do substrato, são favoráveis à formação de morfologias compactas. Nalguns casos particulares a “*fácies*” de fractura sugere um comportamento frágil (ver por ex. figura 3.9 d) - amostra B4C-9) nos filmes, provavelmente devida ao método utilizado para partir as amostras revestidas.

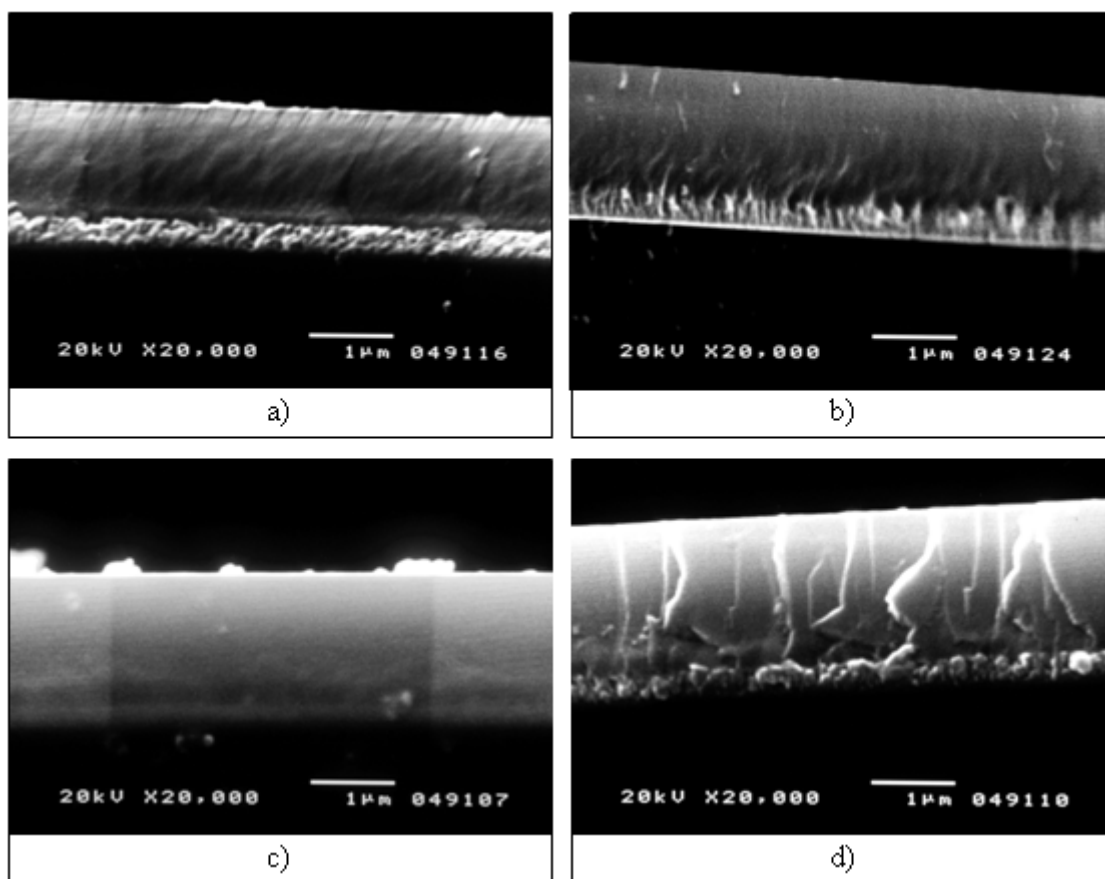


Figura 3.9 – Morfologia da secção transversal dos filmes B-C depositados por pulverização catódica; a) 0 %at.Si; b) 2,2%at.Si; c) 4,6%at.Si; d) 6,2%at.Si.

O efeito do teor em Si nas propriedades mecânicas dos filmes Si:B-C foi avaliado pela determinação experimental da dureza. Os resultados obtidos encontram-se compilados na tabela 3.2 e a sua representação gráfica é mostrada na figura 3.10. A análise desta figura permite concluir que a introdução de silício nos filmes à base de carboneto de boro conduz a um aumento de dureza comparativamente ao filme depositado sem silício, amostra B4C-8. Esta propriedade mecânica apresenta o valor máximo de 30GPa para teores em Si de 2 e 4,6%at. decrescendo para teores em Si superiores. A similaridade de valores de dureza encontrados para as amostras B4C-10 e B4C-11 deverá estar relacionado com a semelhança das características microestruturais e morfológicas exibidas pelos filmes. A introdução de Si no B₄C faz-se usualmente como substituição dos carbonos terminais na cadeia C-C-C [19]. Esta substituição permite a redução do politipo que é caracterizado pela presença desta cadeia, que é conhecida por contribuir para uma diminuição da resistência mecânica do B₄C. Assim, é de esperar um aumento da dureza com a adição de Si, tal como é evidenciado experimentalmente na figura 49 em [19]. No entanto, estes autores avançam com um valor de 2,5 %at. como limite de solubilidade do Si no B₄C, valor a partir do qual podem precipitar

outros compostos que podem ser a justificação para a diminuição de dureza observada experimentalmente no presente trabalho para o teor mais elevado de Si.

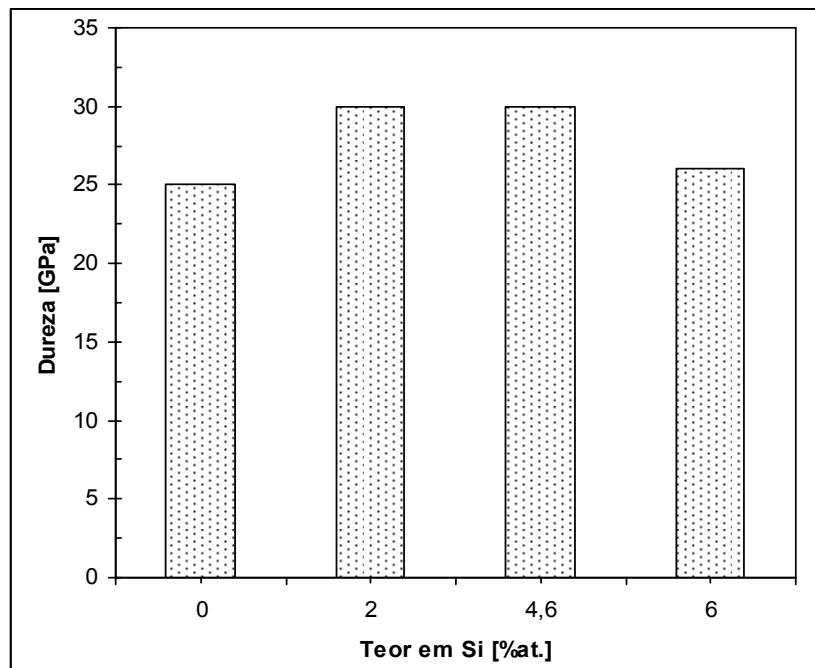


Figura 3.10 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função do teor de silício.

Os filmes foram analisados também por espectroscopia de infravermelhos. A figura 3.11 apresenta os espectros de infra-vermelho obtidos para os revestimentos Si:B-C, para os vários teores em silício.

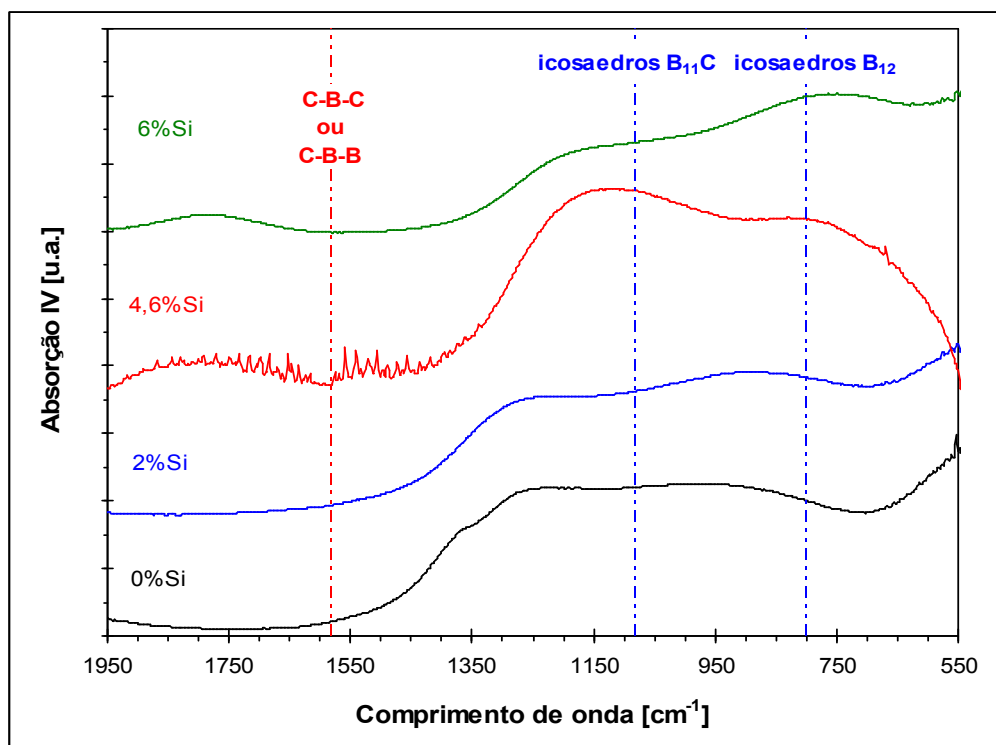


Figura 3.11 – Espectros de absorção por Infra-vermelho dos filmes B-C, função do teor de silício nos filmes.

A adição de 2% Si parece não alterar o modo de vibração da rede dos filmes em estudo, isto é as bandas de absorção largas entre 800cm^{-1} até 1500cm^{-1} . Quando se aumenta o teor em silício, amostras B4C-10 e B4C-9, a análise por FTIR indica que existe um aumento do grau de ordem estrutural. As bandas de absorção tornam-se mais estreitas e mais intensas, sendo possível detectar os modos de vibração dos dois tipos de icosaedros, B₁₁C e B₁₂; no entanto, a característica principal da fase α -romboédrica, que aparece para 1580cm^{-1} relativa às cadeias CBB ou CBC não é detectada. A análise por FTIR parece indicar que para teores de silício superiores a 4,6% o grau de desordem estrutural diminui, contudo se esta suposição fosse verdadeira, os filmes B4C-10 e B4C-9 deveriam ser os mais duros. No entanto, isso não acontece, confirmando que os factores acima mencionados devem estar relacionado com a evolução da dureza observada com a introdução crescente de silício. Por outro lado as bandas de absorção calham nos comprimentos de onda referentes a bandas de absorção do $a\text{-B}_{1-x}\text{C}_x$ amorfo. Os sólidos amorfos à base de boro apresentam picos principais de IR bastante similares aos observados para os mesmos no estado cristalino. Os comprimentos de onda do cristal (1080cm^{-1}) e da fase amorfa (1100cm^{-1}) são praticamente coincidentes. Assim, a rede amorfa do carboneto de boro é considerada uma rede não periódica (random) de icosaedros [28] em oposição à rede cristalina formada por diferentes elementos estruturais: icosaedros B₁₂ e B₁₁C, cadeias do tipo C-B-C e C-B-B e células unitárias sem cadeias [29].

Como a análise FTIR não é conclusiva relativamente à estrutura a esperar, recorreu-se à análise por difracção de raios-X. Os filmes B4C-8 e B4C-9 foram analisados por difracção de raios-X em incidência rasante (figura 3.12).

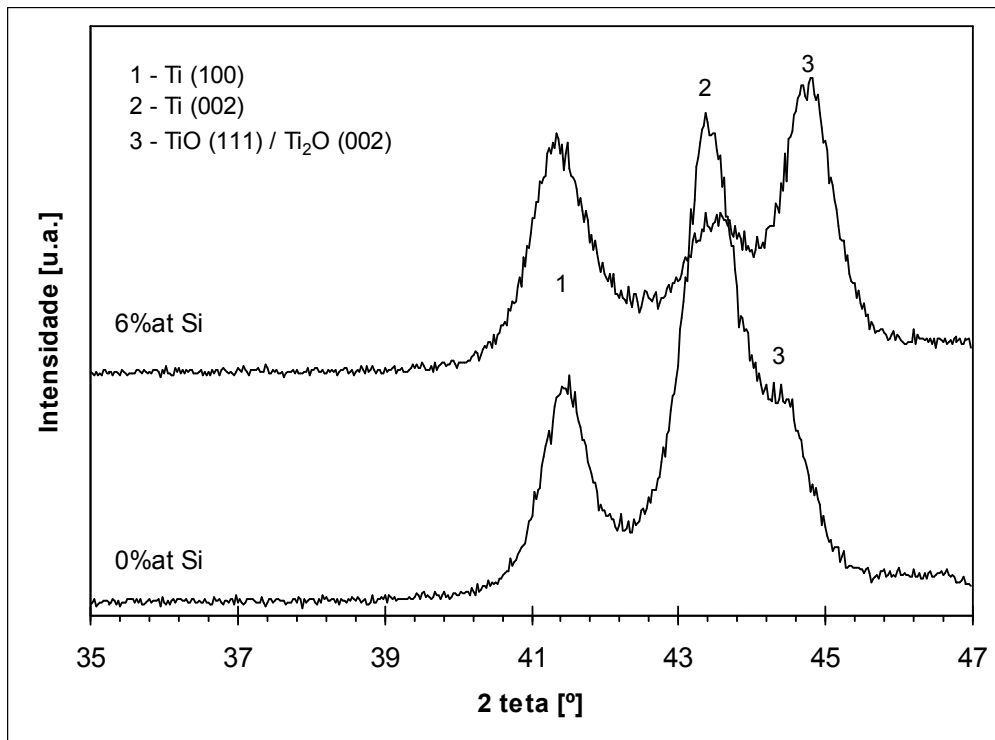


Figura 3.12 – Difractogramas de raios-X em incidência rasante (2°) das amostras B4C-8 e B4C-9 depositadas sobre Si.

A indexação dos picos mostrados é semelhante à descrita em cima para os filmes B-C depositados com diferentes polarizações do substrato. Do mesmo modo, todos os picos cristalinos dizem respeito à intercamada depositada antes do filme B-C. Os picos 1 e 3 foram indexados como pertencentes à estrutura hexagonal compacta [ICDD 01-1198], referentes, respectivamente aos planos (100) e (002). Já o pico 2 foi indexado como pertencente à fase TiO [ICDD 77-2170], plano (111) e / ou Ti₂O [ICDD 73-1116], plano (002). A diferença de intensidades relativas deste pico, nomeadamente a grande intensidade no filme contendo Si, só pode ser explicada por uma maior quantidade de oxigénio residual na câmara de deposição aquando da formação deste filme. De facto, quanto maior for a intensidade de um pico de difracção, maior deverá ser a quantidade relativa dessa fase na amostra. Deste modo, a quantidade de oxigénio presente na câmara de deposição durante a deposição da amostra B4C-8 (0 %at.Si) teria de ser superior àquela registada durante a deposição da amostra B4C-9 (6%at.Si). Isso é susceptível de ter ocorrido, pois, apesar da pressão última de evacuação da

câmara de deposição, no caso da amostra B4C-8 ($4,0E^{-6}$ mbar) ser inferior à que foi registada para a amostra B4C-9 ($5,6E^{-6}$ mbar), a câmara de deposição esteve aberta muito mais tempo para a deposição da amostra B4C-8. Com efeito, o revestimento desta amostra coincidiu com uma nova série de deposições que englobaram várias modificações internas na geometria da câmara que tomaram várias horas. Tal facto fez com que uma maior quantidade de oxigénio fosse absorvida pelo alvo de titânio e pelas paredes da câmara de deposição, contribuindo para uma maior contaminação na fase inicial do processo de deposição. Nas outras amostras desta série, a abertura da câmara era efectuada somente durante alguns minutos para extracção das amostras revestidas e colocação das novas.

Assim, como os filmes depositados com diferentes polarizações do substrato, também nos filmes com diferentes teores de silício não foi encontrado nenhum vestígio de cristalinidade referente ao filme B-C.

3.2. Revestimentos após tratamento térmico

Apesar do valor elevado de dureza dos filmes contendo 2 e 4,6%atSi, amostras B4C-10 e B4C-11, a caracterização posterior não foi conclusiva quanto à existência de qualquer fase cristalina do tipo B_4C no estado pós-deposição. Assim, e sabendo que este composto cristaliza para temperaturas superiores a $900^{\circ}C$, sujeitaram-se amostras com diferentes teores de silício a um tratamento térmico a temperaturas crescentes. Os recozimento cumulativos foram realizados num forno horizontal, entre $500-800^{\circ}C$ utilizando uma atmosfera protectora (Ar-5% H_2). A selecção da gama de temperaturas utilizada no presente trabalho, foi baseada em estudos preliminares de tratamento térmico obtidos por recurso à técnica de HT-XRD, monitorizando *in situ* as variações estruturais ocorridas. Para tal foram seleccionadas duas amostras contendo, respectivamente, 0 e 6%at.Si, B₄C-8 e B₄C-9. A evolução estrutural obtida é mostrada nas figuras 3.13 e 3.14.

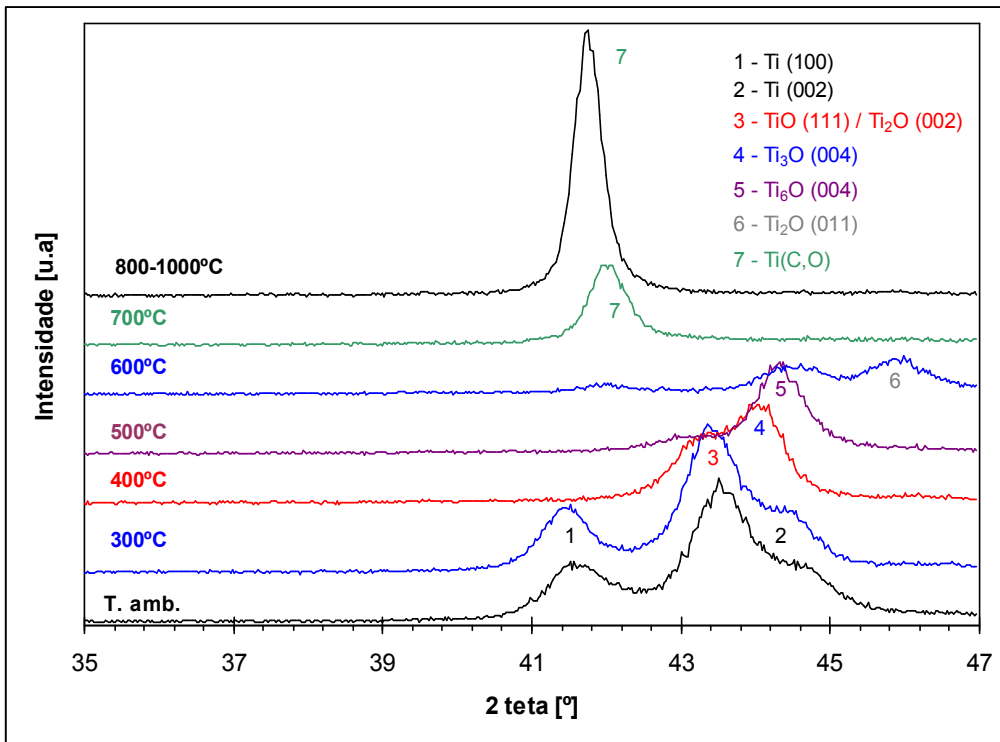


Figura 3.13 – Evolução estrutural in-situ do filme 0Si:B3,4C com a temperatura.

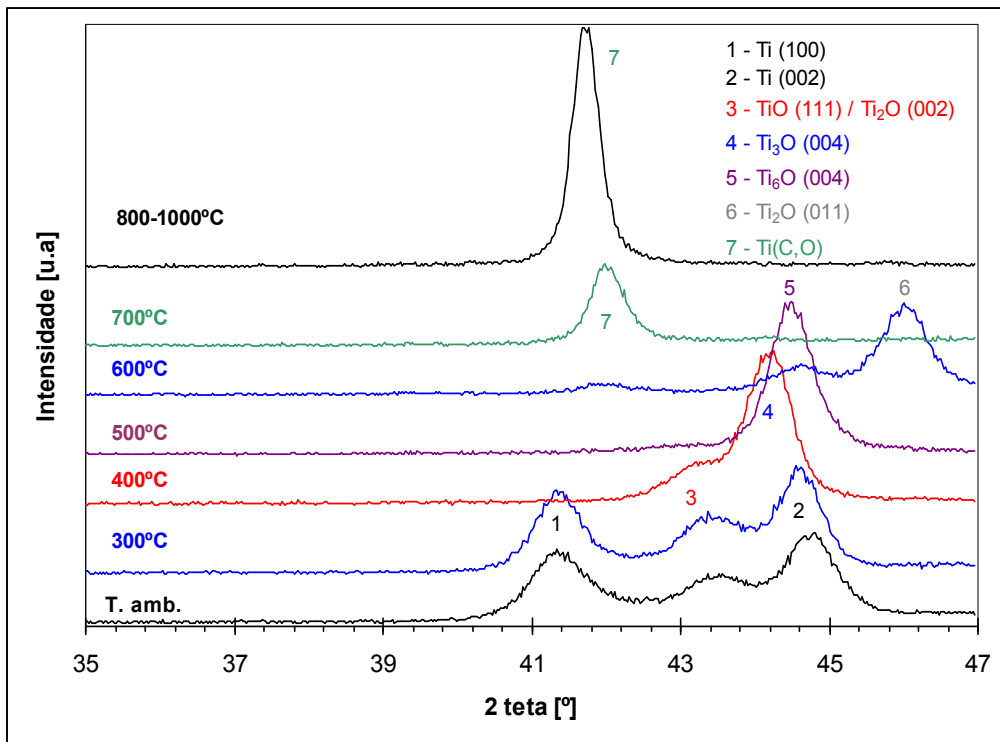


Figura 3.14 – Evolução estrutural in-situ do filme 6Si:B3,4C com a temperatura.

A análise dos difractogramas de raios-X ilustrados nas figuras 3.13 e 3.14 permite observar que as amostras B4C-8 e B4C-9 apresentam uma evolução similar, pelo que a descrição efectuada seguidamente será válida para qualquer umas destas amostras.

Os difractogramas de raios-X obtidos à temperatura ambiente, antes de se iniciar o processo de aquecimento, são em tudo idênticos àqueles apresentados na figura 3.12, tal como era espectável, já que as amostras tinham a mesma composição química e foram obtidas nas mesmas condições. Assim, todos os picos foram indexados como pertencentes à intercamada, quer seja como pertencentes ao titânio ou ao óxido de titânio.

Os difractogramas obtidos a 300°C não demonstram qualquer alteração nas estruturas cristalinas identificadas nem na intensidade dos picos, face àquilo registado à temperatura ambiente. No entanto, observa-se um deslocamento dos picos para 2θ menores. Este deslocamento dos picos é devido à dilatação térmica que promove um aumento da distância interplanar e logo um deslocamento dos picos de difracção.

A 400°C os picos 1 e 3 relativos, respectivamente aos planos (100) e (002) do titânio, deixam de ser visíveis e surge um novo pico, pico 4 que foi indexado como pertencente ao Ti_3O [ICDD 73-1117] difractando segundo o plano (004). O aparecimento deste novo óxido de titânio, com uma estequiometria pobre em oxigénio, sugere que no início da deposição da intercamada tenha sido formada uma camada de óxido de titânio com a estequiometria TiO e/ou Ti_2O (tal como detectado por DRX) que consumiu uma parte importante do oxigénio de contaminação presente na câmara de deposição. Após este período inicial, posteriormente seria depositado apenas titânio. Com o aquecimento das amostras, o oxigénio terá tendência a difundir para a camada de titânio para equalização de composição química. Assim, a camada de Ti-O que estava formada ficará progressivamente com menos O passando de uma estequiometria de Ti/O de 1 (ou 2) para 3. Este fenómeno confirma-se a 500°C onde, apesar do aumento de temperatura, se constata um deslocamento do pico para 2θ maiores, podendo agora o pico ser indexado como pertencente a um óxido de Ti ainda mais deficiente em O, a fase Ti_6O [ICDD 73-1118], também difractando segundo o plano (004). Este facto sugere que o oxigénio se continuou a difundir por toda a intercamada, obtendo-se finalmente uma homogenização da composição química de toda a intercamada.

A 600°C surgem dois novos picos para além do pico 5, o pico 6 que foi indexado como pertencente a Ti_2O [ICDD 73-1116], difractando segundo o plano (011), e o pico 7, cuja indexação não pode ser realizada sem equívocos, mas que é sugerido ser indexado como pertencente a TiO [ICDD 77-2170] e/ou a TiC [ICDD 71-0298]. O TiO e TiC são fases isomorfas podendo existir como uma mistura, formando uma solução sólida $Ti(C,O)$, tal

como observado e discutido por Fernandes *et al* [30]. A interpretação para esta indexação é baseada nos seguintes pressupostos:

- a camada de Ti_6O está em contacto com a camada B-C e com o substrato de aço 310;
- a 600 °C dá-se difusão de C para a intercamada (seja proveniente do filme ou do substrato);
- o aparecimento do pico 7 revela que se está a formar uma fase que contém este carbono;
- como consequência da formação desta fase, há um enriquecimento em O da camada de óxido adjacente, razão pela qual é detectada a fase Ti_2O ; esta sugestão é confirmada pelo facto de nas figuras 3.13 e 3.14 serem detectadas as três fases simultaneamente;
- à medida que aumenta o tempo ou a temperatura de recozimento, a fase Ti_6O vai desaparecendo, transformando-se em Ti_2O e $Ti(C,O)$; quando tal acontece, dá-se uma homogeneização de toda a composição química por absorção da fase Ti_2O , formando-se unicamente $Ti(C,O)$ que se mantém estável até à temperatura máxima de recozimento.

Mais uma vez, é possível concluir da análise dos difractogramas obtidos por HTXRD que os filmes Si:B-C são amorfos até temperaturas de 1000°C, pois não foi detectado nenhum sinal de cristalinidade que pudesse ser atribuído ao filme.

Com base nos resultados obtidos por HTXRD fizeram-se tratamentos térmicos nas 4 amostras com diferentes teores em Si, na gama 500-800°C, utilizando um forno horizontal em atmosfera protectora de Ar+5%H₂. O incremento de temperatura seleccionado foi de 100°C. Após cada tratamento de recozimento os vários filmes foram avaliados mecanicamente por indentação dinâmica. Os resultados obtidos encontram-se compilados na tabela 3.3. De salientar que os tratamentos a 800 °C em forno horizontal, e tal como havia acontecido durante a análise *in situ*, conduziram ao destacamentos dos revestimentos. A falta de adesão, tal como se ilustra na imagem da figura 3.15, inviabilizou a determinação do valor de dureza.

Tabela 3.3 – Valores de dureza das amostras sujeitas a tratamento térmico de recozimento

Amostra	Filme	Dureza (GPa)				
		RT	500°C	600°C	700°C	800°C
B4C-8	0Si:B _{3,4} C	25	29,5	30	29,5	---*
B4C-11	2Si:B _{3,4} C	30	34	36	33	---*
B4C-10	4,5Si:B _{3,4} C	29,5	31,72	30,5	29,5	---*
B4C-9	6Si:B _{3,4} C	26	29	30	29,5	---*

* descolamento dos filmes

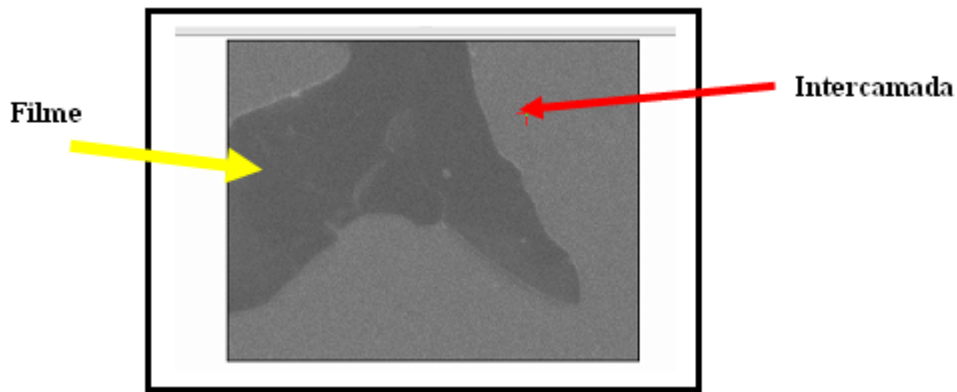


Figura 3.15 – micrografia obtida por SEM da amostra B8 após tratamento térmico a 800°C/60min.

A evolução da dureza função da temperatura de recozimento está ilustrada graficamente na figura 3.16.

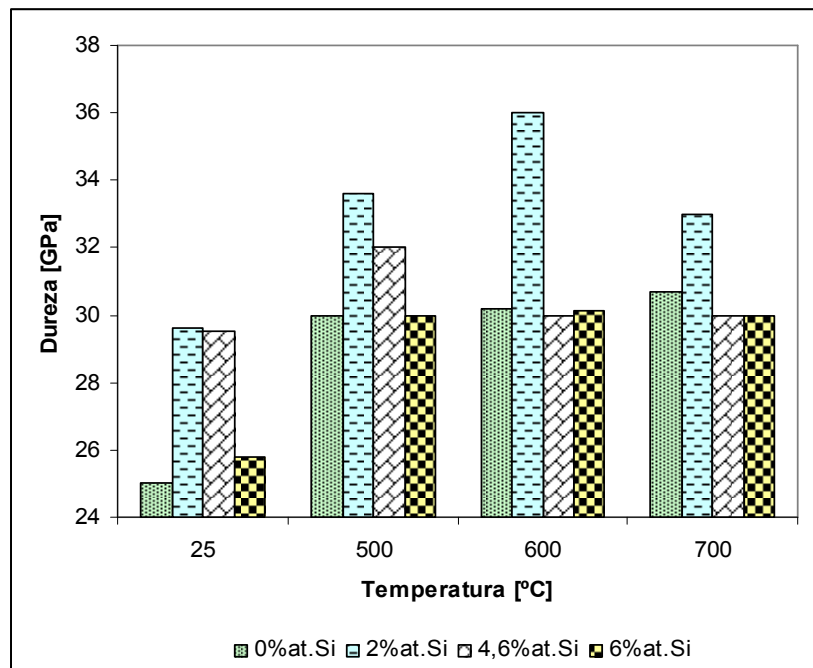


Figura 3.16 – Evolução da dureza dos filmes B-C, função da temperatura de recozimento.

A análise, quer da tabela 3.3 quer do gráfico da figura 3.16 permite concluir que o tratamento térmico de recozimento à temperatura de 500 °C promove um aumento do valor de dureza comparativamente aos filmes não recozidos; isto verifica-se, qualquer que seja o teor de silício nos filmes. É também possível observar que o aumento da temperatura do recozimento para valores acima de 500 °C não traz benefícios em termos de dureza, com excepção da amostra B4C-11 recozida a 600 °C, em que se consegue um aumento de dureza de 2 GPa face ao valor obtido para a mesma amostra, mas recozida a 500°C. É para a amostra

B4C-11 recozida a 600 °C que se obtêm o valor de dureza mais elevado. Alias, é para os revestimentos com 2,2 %at. Si que os maiores valores de dureza são conseguidos quando sujeitos às mesmas condições.

A análise XRD não permitiu encontrar qualquer variação estrutural nos filmes B-C. Contudo, devido ao fraco poder difractante do carboneto de boro, poderia ser pensado existirem inícios de cristalização não detectáveis por DRX que pudessem explicar a evolução da dureza observada. Para tentar compreender a existência de qualquer alteração estrutura recorreu-se à análise por FTIR. Se tal facto acontecesse, seria de esperar alterações nas bandas de absorção, em particular o seu estreitamento. Nas figuras 3.17 e 3.18 estão representados os espectros de infravermelhos obtidos para as amostras B4C-9 e B4C-11, respectivamente.

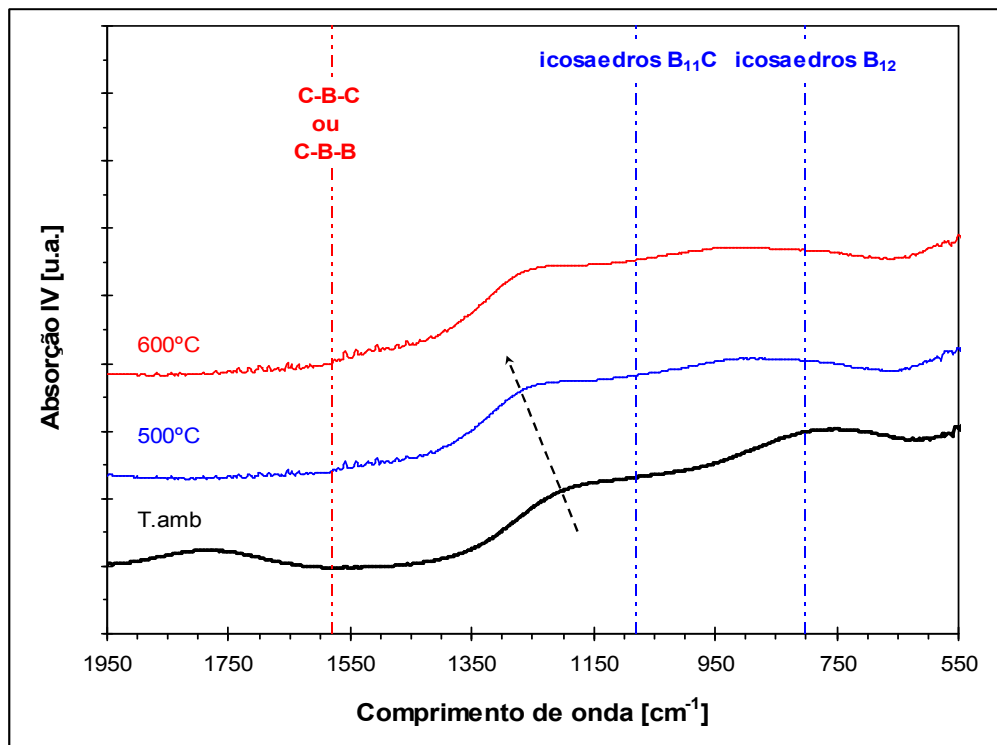


Figura 3.17 – Espectros de absorção por Infra-vermelho do filme 6Si:B3,4C, função da temperatura.

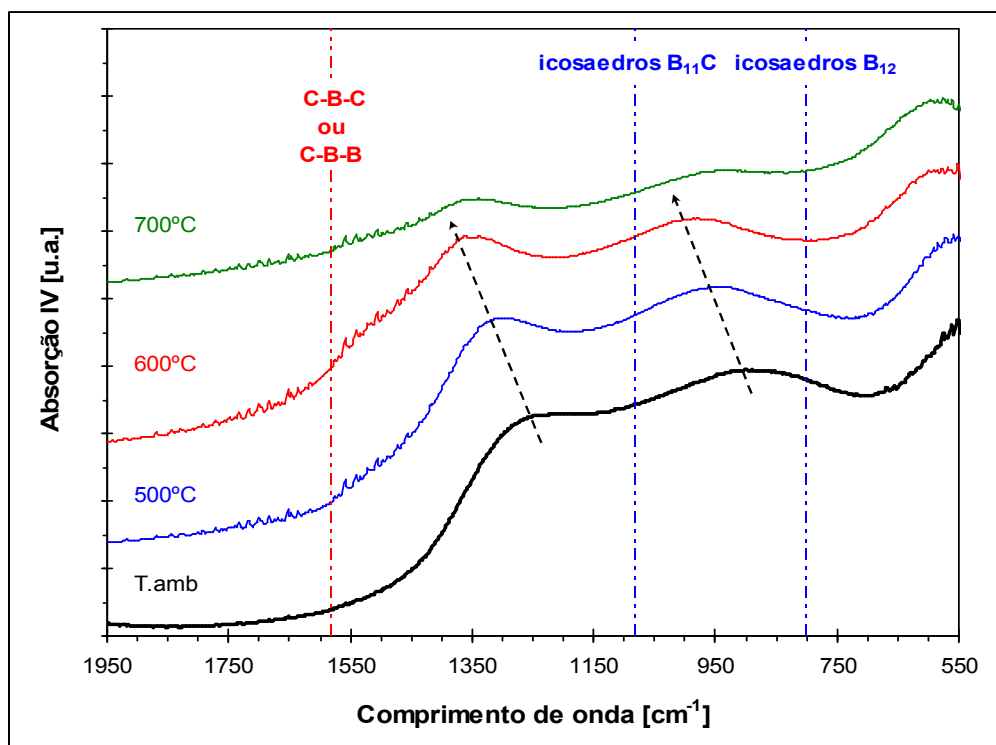


Figura 3.18 – Espectros de absorção por Infra-vermelho do filme 2Si:B3,4C, função da temperatura.

A análise dos espectros permite observar que as bandas de absorção IR relativas a cada amostra são em tudo idênticas entre si; no entanto, observa-se um deslocamento das bandas para comprimentos de onda superiores para as amostras recozidas a 500°C face aos espectros obtidos para as amostras não recozidas. O deslocamento das bandas de absorção IR para comprimentos de onda superiores é acompanhado pelo aumento da dureza dos filmes. No entanto, tanto os espectros da amostra B4C-9, como os amostra B4C-11 apresentam bandas largas, o que indica desordem estrutural a longa distância e confirma que é mantida a estrutura amorfa pós-deposição sem ter havido qualquer cristalização. Para além disso, não é detectada a vibração da ligação das cadeias C-B-C ou C-B-B, cuja banda de IR se situa a 1580cm^{-1} é considerada a verdadeira característica da rede cristalina dos sólidos à base de boro. Assim a análise FTIR vem corroborar os dados obtidos por XRD em que os filmes depositados são amorfos até pelos menos 700°C.

Como os espectros de IV não revelam uma alteração da ordem estrutural dos filmes Si:B-C, então a variação do valor da dureza só pode ser explicado pela variação do valor das tensões de origem térmica induzidas durante os recozimentos. Com efeito, é esperado que durante o aquecimento e permanência à temperatura de recozimento possa haver uma relaxação das tensões residuais dos filmes. Durante o arrefecimento, são criadas tensões devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica entre o filme (α_f) e o substrato

(α_s). Se os valores de α_f forem inferiores a α_s são criadas tensões de compressão no filme, o que poderá explicar qualquer aumento de dureza. Contudo, não é evidente discutir como é que se comportarão estas amostras revestidas durante o arrefecimento. Ambos os carbonetos puros de B e W têm valores de α muito semelhantes ($\sim 4,5 \text{ E}^{-6} \text{ K}^{-1}$), o que deveria indiciar pouca influência nos valores das tensões térmicas. No entanto, a adição de Co ao WC (o substrato é um cermeto) aumenta significativamente o valor de α (por exemplo para 15 % de Co, α é $> 6 \text{ E}^{-6} \text{ K}^{-1}$). Pelo seu lado, o facto do filme de B-C ser amorfo e nalguns casos ser aditivado com Si pode possuir valores diferentes de α . A conjugação destas duas variações pode permitir ter diferenças nos valores de α significativas que induzam valores de tensões de compressão elevados.

CONCLUSÕES

Neste trabalho de investigação foram produzidos filmes do sistema Si:B-C dopados com teores crescentes de silício. A técnica de deposição utilizada na obtenção dos filmes finos foi a pulverização catódica, r.f. magnetron balanceado, em modo não reactivo.

Numa primeira fase do trabalho foram depositados revestimentos B-C sem o elemento dopante sob diferentes condições de deposição, nomeadamente diferentes polarizações do substrato, de forma a poder seleccionar o conjunto de condições, que proporcionasse o melhor compromisso de propriedades, a utilizar nos estudos posteriores. A caracterização destes filmes permitiu tirar as seguintes ilações:

- ✓ A velocidade de deposição diminuiu com a utilização de polarização negativa do substrato;
- ✓ Todos os filmes eram sub-estequiométricos em relação ao boro e não apresentavam variações significativas da composição química, quando obtidos em condições de deposição em que se contemplava a utilização de polarização negativa do substrato. Notou-se, porém, que a composição química dos filmes variava bastante quando se comparava as composições dos filmes obtidos sem polarização do substrato com aqueles em que se utilizou polarização negativa do substrato;
- ✓ A utilização de polarizações negativas do substrato mais elevadas conduziu à formação e crescimento de filmes com uma morfologia mais compacta;
- ✓ Todos os revestimentos B-C obtidos por pulverização catódica, sem aquecimento do substrato, eram amorfos;
- ✓ A utilização de polarizações negativas do substrato conduziu a valores de dureza bastante superiores aos registados para a amostra obtida sem polarização do substrato.

Tendo em conta os resultados obtidos, a polarização do substrato seleccionada para a deposição dos filmes Si:B-C foi de - 70V.

Após definidas as condições de deposição, foram depositados filmes finos do sistema Si:B-C dopados com teores crescentes de silício, designadamente 0, 2, 4,6 e 6%at.Si. A caracterização destes revestimentos permitiu alcançar os seguintes resultados:

- ✓ Todos os filmes eram sub-estequiométricos em relação ao boro, e não apresentavam variações significativas da razão B/C, qualquer que fosse o teor de silício no filme;
- ✓ Todos filmes apresentam uma morfologia muito compacta sem detalhes denominada por “*featureless*”, todavia registou-se um aumento da compacidade dos filmes, com o aumento do teor de silício;
- ✓ A introdução de silício nos filmes à base de carboneto de boro conduz a um aumento de dureza comparativamente ao filme depositado sem silício;
- ✓ Todos os filmes são amorfos, independentemente do teor de silício que contenham.

Como todos os revestimentos eram amorfos, na última fase do trabalho, foram efectuados tratamentos térmicos nas amostras com diferentes teores de silício, na gama 500-800°C, utilizando um forno horizontal em atmosfera protectora. A caracterização destas amostras permitiu concluir que:

- ✓ Todos os revestimentos apresentavam fraca adesão ao substrato, quando recozidos a 800°C, destacando-se sob a forma de pequenos pedaços/pó, essa falha adesiva foi associada às diferenças dos coeficientes de expansão térmica do substrato e da intercamada;
- ✓ O tratamento térmico de recozimento à temperatura de 500°C conduz a um incremento da dureza, face aos filmes recozidos, qualquer que seja o teor de silício nos filmes. Este aumento de dureza só pode ser atribuído ao aumento das tensões de origem térmica nos filmes.
- ✓ Para temperaturas de recozimento superiores a 500°C não se verifica o aumento da dureza quando comparada com os valores registados para as amostras recozidas a 500°C, isso acontece pois o alívio das tensões internas devido ao recozimento não é compensado pelo incremento das tensões de origem térmica. A excepção ao exposto, verifica-se para a amostra com 2%at.Si, em que o aumento da temperatura de recozimento até 600°C promove um aumento da dureza.
- ✓ Quando sujeitas às mesmas condições a amostra com 2%at.Si é aquela que apresenta maior valor de dureza (36GPa)
- ✓ A análise dos difractogramas de raios-X obtidos por HTXRD permite concluir que todos os revestimentos Si:B-C são amorfos até temperaturas de pelo menos 1000°C.

Perspectivas Futuras

O estudo efectuado abriu uma nova perspectiva para trabalhos futuros: a cristalização de filmes Si:B-C amorfos contendo 2%at.Si. Com efeito, estes revestimentos quando sujeitos ao tratamento térmico de recozimento a 600°C apresentaram durezas elevadas, na ordem dos 36GPa, apesar da sua desordem estrutural. Assim, ao promover-se a cristalização destes revestimentos deverá conseguir-se obter filmes ainda mais duros.

Tendo em conta que a cristalização do carboneto de boro só é possível de alcançar fazendo uso de temperaturas muito elevadas (>1000°C), propõe-se que as futuras deposições de filmes Si:B-C seja feita sem intercamada de adesão. O objectivo é evitar o descolamento dos filmes, que foi registado para temperaturas superiores a 800°C. Um dos parâmetros de selecção do material a usar como substrato deve ser o coeficiente de expansão térmica, cujo valor deverá ser similar ao previsto para os filmes à base de boro. Além disso, é necessário que o substrato mantenha uma estabilidade química e estrutural a temperaturas elevadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Z. Han, G. Li, J. Tian e M. Gu, *Materials Letters*, 57 (2002) 899.
- 2 – A.O. Sezer e J.I. Brand, *Materials Science and Engeneering*, B79 (2001) 191.
- 3 – M.J. Zhou, S.F. Wong, C.W. Ong e Q. Li, *Thin Solid Films*, 516 (2007) 336.
- 4 – A. Lousa, E. Martínez, J. Esteve e E. Pascual, *Thin Solid Films*, 355-356 (1999) 210.
- 5 – L.G. Jacobsohn e M. Nastasi, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 1472.
- 6 – G. Fanchini, J.W. McCauley e M. Chhowalla, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 035502 (2006).
- 7 – F. Kustas, B. Mishra e J. Zhou, *Surface & Coatings Technology*, 141 (2001) 48.
- 8 – S. Ulrich, H. Ehrhardt, J. Schwan, R. Samlenski e R. Brenn, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 835.
- 9 – U. Kuhlmann, H. Werheit e K.A. Schwertz, *Journal of Alloys and Compounds*, 189 (1992) 249.
- 10 – F. Mauri et al., *Solid State Chem., Phys. Rev. Lett.*, 87, 085506 (2001).
- 11 – T.M Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2270 (1984).
- 12 – R. Lazzari, *Phys. Rev. Lett.*, 83, 3230 (1999).
- 13 – H. Werheit et al., *J. Solid State Chem.*, 154, 79 (2000).
- 14 – S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt, *Surface & Coatings Technology*, 97 (1997) 45.
- 15 – C.I. Chiang, O. Meyer, R.M.C. Silva, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 117 (1996) 408.
- 16 – Albano Cavaleiro, “*Estudo de Revestimentos W-C-(Co) Depositados sobre Aço Rápido por Pulverização Catódica*”, Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1990.
- 17 – D.J. Silversmith, D.D Rathan e R. W. Mountain, *Thin Solid Films*, 93 (1982) 413.

- 18 – H.F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.*, 3 (1982) 493.
- 19 – “Handbook of Ceramic Hard Materials”, edited by R. Riedel, Weidheim, Germany, 2000, Chap. 7 – “Boride-based Hard Materials”, R. Telle, S. Sigl e K. Takagi.
- 20 – D.C Reigada, R. Prioli, L.G. Jacobsohn e F.L. Freire Jr., *Diamond and Related Materials*, 9 (2000) 489.
- 21 – L.G. Jacobsohn, R.D. Averitt, C.J. Wetteland, R.K. Schulze e M. Nastasi, *Appl. Phys. Lett.*, Volume 84, Number 21.
- 22 – Ana Oliveira, “ *Revestimentos Auto-Lubrificantes do Sistema W-S Dopados Com N/C*” Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2004.
- 23 – V. Bulk, *Wear*, 114 (1987) 263-274.
- 24 – J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films*, 128 (1985) 21.
- 25 – E. Martínez, A. Lousa e J. Esteve, *Diamond and Related Materials*, 10 (2001) 1892.
- 26 – E. Pascual, E. Martínez, J. Esteve e A. Lousa, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 402.
- 27 – J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 3059.
- 28 – K. Shirai, S. Emura, S. Gonda, Y. Kumashiro, *J. Appl. Phys.*, 78 (1995) 3392.
- 29 – H. Werheit, T. Au, R. Schmechel, S.O. Shalamberidze, G.I. Kalandadze e A.M. Eristavi, *J. Solid State Chem.*, 154 (1999) 79.
- 30 – A.C. Fernandes, P. Carvalho, F. Vaz, S. Lanceros-Méndez, A.V. Machado, N.M.G. Parreira, J. F. Pierson e N. Martin, *Thin Solid Films*, 505 (2006) 866.