

DEPOSIÇÃO DIRECTA DE DIAMANTE CVD EM COMPÓSITOS CERÂMICOS $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

V. A. Silva¹, A. J. Fernandes², F. M. Costa², R.F. Silva^{1*}

¹Departamento Eng. Cerâmica e do Vidro, DECV - UIMC

²Departamento de Física, Universidade de Aveiro

3810-193 – Aveiro- Portugal

*rsilva@cv.ua.pt

Palavras-chave: nitreto de silício, carboneto de silício, diamante CVD.

Resumo

Na produção de filmes finos para aplicações tribológicas é fundamental garantir uma adesão ao substrato capaz de suportar as elevadas solicitações termo-mecânicas a que o tribo-sistema fica sujeito. No caso concreto dos filmes de diamante CVD, a adesão fica comprometida pelas tensões térmicas originadas pelo desajuste entre o baixo valor do coeficiente de expansão térmica que o diamante apresenta ($\alpha \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) e o dos substratos convencionais, como no caso do WC-Co ($\alpha \sim 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). O nitreto de silício apresenta-se como uma excelente opção, uma vez que o respectivo valor de α ($\sim 2.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) se aproxima mais ao do diamante. Este cerâmico é correntemente utilizado como pastilha de corte, assim como componente activo de sistemas tribológicos não lubrificadas.

Neste trabalho são realizados estudos de nucleação e crescimento de diamante CVD em compósitos cerâmicos $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_{0-50\%}$. A adição de SiC à matriz de Si_3N_4 confere-lhe uma maior afinidade química, capaz de promover a adesão através de ligações directas carbono-carbono. A deposição dos filmes de diamante fez-se num reactor comercial de microondas a partir de misturas gasosas de H_2/CH_4 . As amostras foram sujeitas a pré-tratamentos distintos: a) riscagem com pó de diamante; b) agitação ultra-sónica em suspensão de diamante; c) ataque com plasma de CF_4 ; d) ataque químico ácido. A observação em MEV revelou que os compósitos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ promovem uma elevada densidade de nucleação. Testes de indentação Brule mostraram boa adesão dada a ausência de delaminação do filme sob cargas de 588N, o que a caracterização RAMAN fazia prever pelo facto do pico do diamante (1.333 cm^{-1}) aparecer sem desvio apreciável relativamente ao valor característico (1.332 cm^{-1}). Foi ainda observado que os acabamentos superficiais que envolveram acção mecânica com partículas de diamante apresentam maiores densidades de nucleação e crescimento do que os ataques químicos investigados neste trabalho.

Abstract

An excellent film-substrate adhesion is a basic requirement for the production of thin films for tribological applications, where very high thermal-mechanical loading is attained. For CVD diamond coated materials, the adhesion is related to the thermal stresses originated by the mismatch between the thermal expansion coefficient of the diamond film ($\alpha \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) and that of the conventional substrates WC-Co ($\alpha \sim 5.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Silicon nitride is here presented as a viable option, because the respective value of $\alpha \sim 2.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ is closer to the one of diamond. This ceramic is currently used as a cutting tool material and also as an active component of tribological systems without lubrication.

In this work, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_{(0-50\%)}$ ceramic composites were used for CVD diamond nucleation and growth experiments. The addition of SiC particles to Si_3N_4 matrix provides a better chemical affinity to diamond, being capable to promote a high adhesion throughout direct carbon-carbon bonding. The deposition was carried out in a commercial microwave reactor using gaseous mixtures of H_2/CH_4 . Samples were pre-treated with distinct techniques: a) scratching with diamond dust; b) ultrasonic bath in diamond suspension; c) chemical etching with CF_4 plasma; and d) hot chemical etching with acids. SEM analysis showed that the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites achieved the highest nucleation density. Adhesion tests with Brule indentation proved the very good adhesion by the absence of film delamination under a load of 588N, as anticipated by RAMAN characterisation. In these experiments, the shift of the diamond peak (1.333 cm^{-1}) occurred without appreciable deviation to the characteristic one of natural diamond (1.332 cm^{-1}). It was also observed that the mechanical pre-treatments using diamond particles were more efficient than the chemical etching procedures in promoting nucleation and growth of diamond.

1. Introdução

A compreensão dos mecanismos que controlam o processo de deposição de diamante CVD sobre diversos materiais tem fomentado grande interesse científico. Este processo é complexo pois envolve a interação do substrato com o meio reactivo gasoso e o controle de mecanismos concorrentes nas etapas de nucleação e crescimento do filme.

A presença de segundas fases e impurezas no substrato interfere no desenvolvimento do filme, tornando a compreensão dos processos de nucleação e adesão pouco clara para a grande maioria dos substratos cerâmicos^{1,2}. O uso de substratos que não sejam de diamante, ou de materiais que não tenham afinidade química para o diamante, exige um pré-tratamento superficial, de modo a promover a criação de zonas reactivas para a formação de núcleos primários que servirão de sementes para o crescimento dos filmes. Todavia, sabe-se que materiais formadores de carbonetos, tais como o Si, Mo, e Ti, exibem taxas de nucleação uma a duas ordens de grandeza superiores à dos substratos não formadores de carbonetos^{3,4}. As espessuras destas camadas variam desde vários ângstrons até alguns micrómetros⁵. O carbono é adsorvido inicialmente na superfície do substrato, resultando na formação de um carboneto estável.

A nucleação de diamante ocorre quando a concentração de carbono na superfície aumenta até a saturação. A determinação da densidade de nucleação de diamante sobre Ti, Nb, Ta, Mo e W mostrou diferenças relacionadas com a difusividade do carbono nos respectivos substratos^{3,4}. O período de incubação para a nucleação é mais curto nos metais que alcançam mais rapidamente a supersaturação de carbono na sua superfície.

A formação das intercadas é um processo rápido pois o meio é muito reactivo, ao passo que a nucleação de diamante em substratos não carburígenos requer um período de incubação longo. Neste período de incubação observa-se, de uma maneira geral, uma saturação superficial de carbono e consequente formação de compostos intermédios precursores da fase diamante, que funcionam como uma barreira difusiva para o carbono em excesso.

A opção por substratos cerâmicos de natureza carburígena à base de nitreto de silício para a deposição de diamante CVD, constitui uma alternativa aos substratos convencionais de WC(Co), particularmente para aplicações como ferramenta de corte na indústria de transformação de materiais abrasivos não ferrosos. O Si₃N₄ apresenta um valor de coeficiente de expansão térmica ($2,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)⁶ próximo do valor do diamante ($0,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)⁷, minimizando as tensões de origem térmica que ocorrem durante o processo de arrefecimento.

Os cerâmicos de Si₃N₄ são sinterizados com um sistema de aditivos não grafitizante, ao contrário do que acontece com a fase ligante cobalto dos substratos convencionais de metal duro. Na literatura, são escassos os trabalhos que abordam a deposição de filmes de diamante sobre os materiais cerâmicos, em especial no Si₃N₄^{1,8-12}. Todavia, mesmo não sendo abordado por estudos profundos, este material demonstra excelente adesão ao filme de diamante,

além de comercialmente serem encontrados no mercado ferramentas e artefactos de Si₃N₄ recobertos deste tipo. Alguns trabalhos mostraram que a presença de fases secundárias no material de base pode interferir no processo^{1,8-12}.

Como exemplo, é referido que os grãos de diamante crescem preferencialmente nas regiões antes ocupadas por material vítreo ou directamente sobre esta^{9,12}. Neste trabalho depositaram-se filmes de diamante sobre substratos compósitos de Si₃N₄/SiC, avaliando-se os factores microestruturais mais relevantes para o estudo das etapas de nucleação e crescimento, como o pré-tratamento superficial, a presença de fases intergranulares e de inclusões de carbonetos.

O interesse deste estudo prende-se com o facto de se saber que factores como a morfologia dos grãos crescidos, o grau de homogeneidade, a presença de defeitos e a adesão do filme ao substrato, estão intimamente ligados à natureza química e ao estado físico da superfície do substrato bem como ao seu comportamento no meio reactivo.

2. Procedimento Experimental

Foram produzidos substratos densos à base de nitreto de silício pelo método de sinterização sem pressão a 1750°C durante 1 hora sob atmosfera de azoto. Como matéria prima de base utilizou-se α -Si₃N₄ (H.C. STARCK M11) de elevado grau de pureza. Como agentes de densificação usou-se 7,0% em peso de Y₂O₃ (H.C. STARCK C) e 3,7% em peso de Al₂O₃ (ALCOA A116SG). Partindo da mesma base de aditivação, foram produzidos compósitos de Si₃N₄/SiC, utilizando-se SiC (H.C. STARCK A10) em proporções mássicas de 10% e 50%.

As superfícies do cerâmico de nitreto de silício foram primeiramente rectificadas com pasta de diamante 15µm e seguidamente polidas com suspensão de sílica coloidal a 10% em volume, a fim de se obter um estado superficial padrão para todos os pré-tratamentos subsequentes. Posteriormente, aplicaram-se cinco pré-tratamentos distintos às superfícies polidas: a) abrasão com pó de diamante (riscagem manual); b) sementeira via banho ultra-sónico com suspensão de diamante 1 µm (25ml hexano para 1 g pó de diamante); c) ataque durante 10 min em plasma de CF₄; d) ataque químico ácido (4:2:1 H₂O₂:HNO₃:HF em ebulição durante 1 hora). Todas as etapas de pré-tratamento foram seguidas de limpeza em banho ultra-sónico com etanol anidro.

Para avaliação das taxas de nucleação e crescimento dos filmes foram feitas deposições por períodos de 10 minutos e 6 horas, respectivamente. As deposições foram conduzidas em reactor comercial de Plasma de Microondas operando a 2,45 GHz - ASTEX PDS 18. Os ensaios foram todos realizados sob as mesmas condições, as quais foram optimizadas para a espessura e dimensões das amostras usadas como substratos (potência 2,55 KWatts, pressão total de 90 Torr e fluxo gasoso H₂/CH₄ - 400/24 sccm). Os filmes obtidos foram caracterizados mecanicamente para avaliar o nível de adesão utilizando-se o método de indentação com cone Brale com cargas de 294 N e 588 N. A análise microestrutural foi realizada por microscopia electrónica de varrimento HITACHI 4100S,

tendo sido determinadas as densidades de nucleação, a qualidade dos filmes, assim como o desenvolvimento das fissuras produzidas pelas indentações.

A qualidade dos filmes e o grau das tensões residuais na interface filme/substrato foram avaliados por espectroscopia micro-Raman.

3. Resultados e Discussão

As características gerais dos filmes de diamante como o tamanho de grão, a orientação cristalográfica, a transparência óptica, adesão e demais propriedades, são determinadas pelos estágios iniciais da deposição. Pode considerar-se que a etapa de nucleação controla a etapa seguinte de crescimento do filme, determinando assim as principais propriedades e conseqüentemente as futuras aplicações do filme. No entanto, para que ocorra a nucleação do filme de diamante é necessária a criação de núcleos estáveis, os quais, atingindo um tamanho crítico, se desenvolvem pelo fornecimento contínuo de espécies químicas carbonáceas presentes na fase gasosa.

Num sistema de não-equilíbrio termodinâmico, como é o caso do plasma reactivo de H_2/CH_4 activado por microondas, as relações entre o substrato utilizado, as partículas de diamante que nucleiam e o meio reactivo, determinam o tipo de filme a obter. Deste modo, o processo de nucleação deve ser relacionado com vários factores, todos fortemente dependentes do substrato e do tipo de preparação superficial utilizado.

A. Efeito do pré-tratamento superficial

Após a produção dos cerâmicos de nitreto de silício por sinterização na presença de fase líquida, surge a necessidade de trabalhos de maquinagem, rectificação e polimento dos mesmos com vista a serem usados como substratos. Nesta preparação dos substratos usam-se materiais recobertos com diamante, como serras, panos e mós diamantadas. Deste modo, existe alguma possibilidade das partículas de diamante ficarem aderentes à superfície do cerâmico, contribuindo positivamente para o aumento das taxas de nucleação do diamante CVD, sabendo-se que quantidades mínimas de átomos de carbono na forma de diamante podem actuar como núcleos estáveis. Este núcleos, mesmo expostos à atmosfera agressiva do plasma de hidrogénio, podem actuar como sementes para o desenvolvimento de um filme aderente de diamante, acelerando o processo de deposição. O recurso ao polimento com sílica coloidal durante o acabamento dos cerâmicos teve como principal objectivo eliminar a presença dessas partículas de diamante evitando assim a criação de artefactos.

A deposição directa de diamante sobre substratos cerâmicos de Si_3N_4 apenas com acabamento superficial em suspensão coloidal de sílica, revela uma baixa densidade de nucleação, Fig. 1(a). Tempos de deposição longos (6 horas), Fig. 1(b), conduzem ao crescimento de partículas de hábito cubo-octaédrico formando um filme descontínuo. Um estudo anterior¹⁰ revelou a existência de um estágio primário de nucleação com uma densidade de cerca de

5×10^8 núcleos/cm² e cristalites de dimensão aproximada 100nm, seguido de um segundo estágio de micro-nucleação com menor densidade (10^6 núcleos/cm²), em amostras polidas com pasta de diamante 1µm.

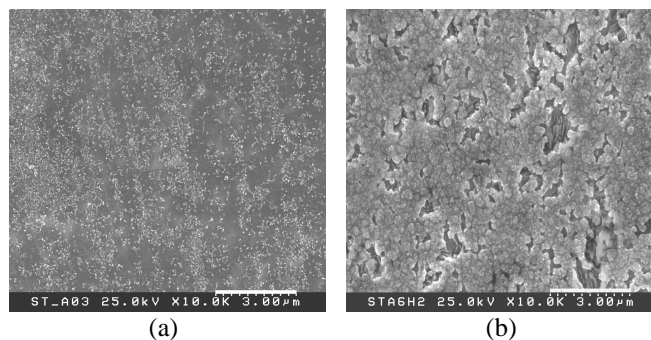


Figura 1. Deposição de diamante sobre substratos de Si_3N_4 sem pré-tratamento superficial. (a) nucleação após 10 min; (b) crescimento após 6 horas.

As nanocristalites, de morfologia poliédrica, correspondem a núcleos super-críticos que vingaram^{10,13}. Os valores relativamente baixos de densidade de nucleação estão relacionados, por um lado, com a ausência de partículas de diamante, presentes quando o acabamento dos substratos é feito com pasta de diamante, e por outro, ao efeito anti-nucleante da sílica coloidal. A sílica pertence à classe dos materiais não formadores de carbonetos, interferindo superficialmente na difusão do carbono e no crescimento do filme¹⁴.

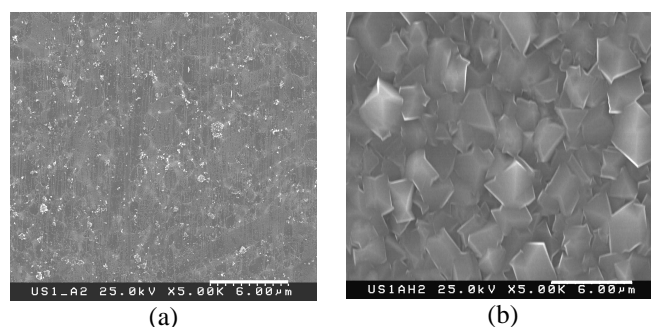


Figura 2. Deposição de diamante sobre substratos de Si_3N_4 pré-tratados com agitação ultra-sónica em suspensão de diamante. (a) nucleação após 10 min; (b) crescimento após 6 horas.

Os pré-tratamentos superficiais com diamante de 1 µm de tamanho médio, em que o substrato é sujeito a um processo de riscagem manual ou é colocado num banho ultra-sónico, constituem métodos eficientes de incremento da taxa de nucleação, Fig. 2(a). As amostras estão recobertas por uma camada nanocristalina de diamante. O efeito do pré-tratamento ultra-sónico resulta da combinação de mecanismos de sementeira e microfissuração¹⁵. Deposições de 6 horas em substratos sujeitos aos mesmos tipos de pré-tratamento resultaram no recobrimento total da superfície, Fig. 2(b).

Os ataques químicos por plasma de CF_4 e por solução ácida a quente revelaram-se muito menos efectivos

como métodos de pré-tratamento superficial visando o aumento da densidade de nucleação, Fig. 3(a). Estas técnicas alteram completamente o cenário de deposição, uma vez que actuam agressivamente sobre as fases presentes. O ataque por plasma de CF_4 dos cerâmicos de nitreto de silício corrói a fase Si_3N_4 preservando a fase intergranular. Este efeito é bem visível na Fig. 3(a), a qual mostra uma microestrutura totalmente revelada, com os grãos alongados de nitreto de silício envolvidos pela fase vítrea, onde a nucleação de diamante é pouco significativa. Por outro lado, o ataque químico com ácidos removeu por completo a fase intergranular e oxidou os grãos de nitreto. Nestas amostras o diamante nucleia aleatoriamente sobre toda a superfície dos grãos de nitreto de silício, com uma densidade de nucleação superior à do ataque com CF_4 . As irregularidades topográficas favorecem a nucleação do diamante por constituírem zonas activas de elevada superfície específica¹³. Para tempos de crescimento de 6 horas, os filmes obtidos sobre substratos atacados com plasma CF_4 ou por ataque ácido estendem-se a toda a superfície, não apresentando contudo uma continuidade, Fig. 3(b). O tamanho de grão final é muito maior do que no caso das amostras pré-tratadas mecanicamente, Fig. 2(b), como resultado da menor densidade de nucleação e do conseqüente maior grau de coalescência dos grãos durante o crescimento.

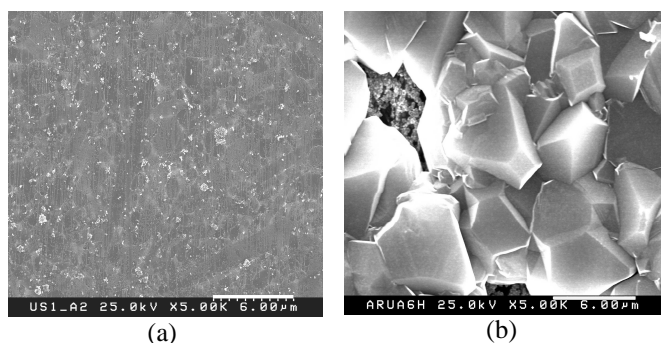


Figura 3. Deposição de diamante sobre substratos de Si_3N_4 . (a) pré-tratado por ataque reactivo com plasma CF_4 ; nucleação após 10 min (b) pré-tratado por ataque químico com ácidos; crescimento após 6 horas.

B. Efeito da Fase Intergranular

A fase vítrea intergranular dos cerâmicos de nitreto de silício poderá reagir com a atmosfera gasosa do meio reactivo, criando intercamadas ou espécies químicas favoráveis à deposição dos filmes de diamante. A participação efectiva da fase intergranular no processo de deposição, apesar de já ter sido referida por alguns autores^{12,13}, nunca foi demonstrada até à data.

Trabalhos experimentais realizados só na presença de H_2 , revelaram alterações microestruturais no material cerâmico, mostrando que o material vítreo é bastante atacado pela atmosfera redutora do plasma. Pela natureza das ligações entre os átomos de nitreto de silício, assim como pela elevada estabilidade química e térmica à temperatura de deposição, não será de esperar uma reacção tão violenta

dos grãos com a fase gasosa no ambiente de deposição, comparativamente com o vidro intergranular.

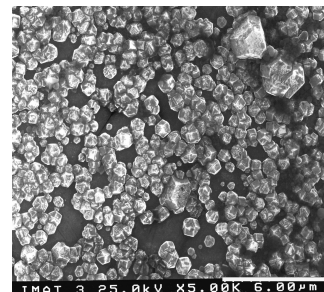


Figura 4. Deposição de diamante sobre substratos de vidro do sistema $Y_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$. Nucleação após 30 min.

Vidros refractários com a mesma composição relativa da fase intergranular dos substratos de Si_3N_4 mostraram-se aptos à deposição de diamante, como se pode visualizar na Fig. 4. No entanto, a afinidade entre a fase vítrea e o diamante no estágio de nucleação não está demonstrada nas amostras sem pré-tratamento superficial, Fig. 1(a), ou pré-tratadas com CF_4 , estas últimas onde o material vítreo não foi removido, Fig. 3(a). Já nas amostras pré-tratadas com suspensão ultra-sónica de diamante, Fig. 2(a), o contorno dos grãos de Si_3N_4 é marcado com núcleos de diamante. Deste modo, o papel da fase intergranular na nucleação do diamante é ainda uma questão por esclarecer, nomeadamente a contribuição dos efeitos da sua natureza química (interacção com a fase gasosa e possibilidade de cristalização) e mecânica (ancoragem de partículas de diamante do polimento).

C. Efeito da adição de partículas de SiC à matriz de Si_3N_4

A inclusão de carboneto de silício como fase de reforço nos cerâmicos de nitreto de silício é uma prática conhecida e bem difundida, seja na forma de partículas nanométricas ou micrométricas ou ainda sob a forma de “whiskers”, uma vez que promovem mecanismos de tenacificação quando inseridos até 30% em peso de SiC¹⁶. No entanto, a inclusão neste trabalho de partículas de SiC teve como primeiro objectivo um aumento da conductividade térmica do substrato, possibilitando o incremento da temperatura de operação da deposição química em fase vapor. Aliado a este factor, o carboneto poderá reagir como elemento nucleante da fase diamante, tendo em vista que alguns autores⁵ revelaram a formação de finas camadas deste material durante os primeiros estágios da deposição. As Figs. 5(a) e 5(b) mostram que a taxa de nucleação aumenta com o teor de SiC, sendo em ambos os casos superior à da amostra sem pré-tratamento, Fig. 1(a). Este incremento do número inicial de núcleos deve-se a uma nucleação preferencial do diamante sobre as partículas de SiC, cuja estrutura com arranjos tetraédricos Si-C favorece o estabelecimento de ligações C-C com igual geometria.

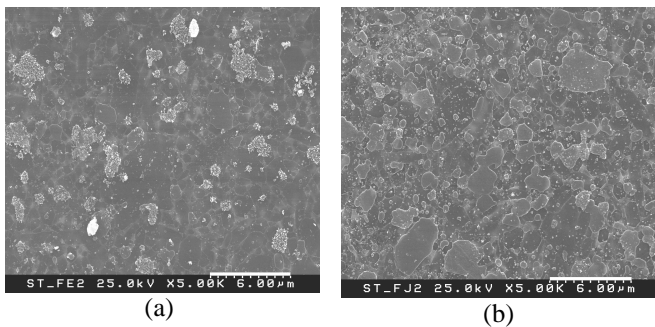


Figura 5. Deposição de diamante sobre substratos de Si_3N_4 -SiC, sem pré-tratamento superficial (a) nucleação após 10 min em Si_3N_4 -SiC (10%); (b) nucleação após 10 min em Si_3N_4 -SiC (50%).

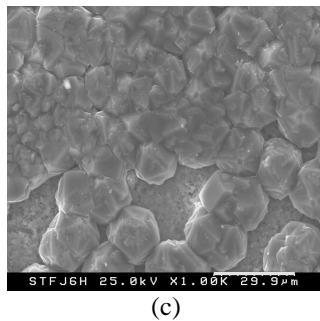


Figura 5 (cont.). (c) Crescimento após 6 horas em Si_3N_4 -SiC (50%).

Esta fase é um produto da reacção entre os radicais CH_x e os substratos ricos em silício, estando sempre presente no estágio inicial da deposição do diamante¹³, ou pode mesmo ser intencionalmente formada por carburização¹⁷, depositada como intercamada¹⁸, ou ainda pela adição de partículas, como é o presente caso. O SiC apresenta uma condutividade térmica ($90\text{-}160\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) superior à do Si_3N_4 ($15\text{-}50\text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$), facilitando o escoamento de calor e promovendo condições óptimas de deposição. Na Fig. 5(c), observa-se a deposição após 6 horas nas condições já indicadas num substrato composto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -50%, evidenciando um grau de recobrimento superior ao da amostra monolítica, Fig. 1(b).

D. Adesão dos filmes de diamante CVD aos substratos cerâmicos

Os ensaios de adesão por indentação estática com ponta de diamante Brale, permitem determinar a carga crítica acima da qual se dá fractura adesiva na interface filme/substrato. Na Fig. 6(a) apresenta-se o aspecto da indentação com 294 N numa amostra de Si_3N_4 pré-tratada por riscagem com diamante $1\mu\text{m}$ e revestida com diamante CVD durante 6 horas. As fissuras radiais laterais são indicadores do limiar da cedência da interface. Na Fig. 6(b), correspondente à mesma amostra mas sujeita à carga de 588 N, a delaminação do filme é extensa. Nos compósitos $\text{Si}_3\text{N}_4/10\%$ SiC sujeitos aos mesmos testes, Figs. 6(c) e 6(d), respectivamente para 294 N e 588 N, o valor de carga crítica para a fractura não foi atingido. No centro das mar-

cas de indentação, o filme de diamante apresenta-se deformado, sem destruição aparente, revelando o notável incremento da adesão com a adição do SiC, como resultado do efeito já discutido para o aumento da densidade de nucleação. A adesão é aqui superior à dos filmes de diamante em substrato de WC(Co), com um valor referido na literatura de 294 N^{19} , e também melhor do que a registada para o Si_3N_4 (306 N^{20}), este último valor considerado como um resultado da baixa tenacidade à fractura do Si_3N_4 .

Observações por espectroscopia micro-Raman revelaram um desvio de apenas 1cm^{-1} relativamente ao desvio Raman do pico característico do diamante (1.332 cm^{-1}) em todas os filmes produzidos neste trabalho, mesmo para regiões próximas das indentações. Este resultado é um indicador de uma excelente compatibilidade térmica entre o diamante e o Si_3N_4 , como se avançou nos propósitos deste trabalho. Note-se que no caso do crescimento em substratos de WC(Co), o desvio Raman do pico do diamante pode atingir 1.339 cm^{-1} , indicativo de um elevado grau de tensões residuais²¹. Nos espectros Raman adquiridos nas amostras do presente trabalho não aparecem picos indicadores de quaisquer outras formas de carbono para além do diamante, corroborando o não favorecimento da transformação em grafite como ocorre nos substratos convencionais de WC(Co).

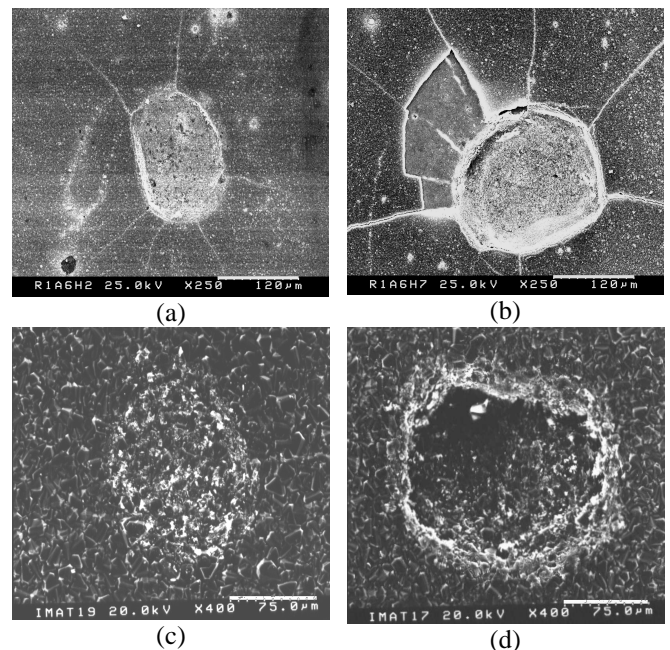


Figura 6. Indentações Brale em filmes crescidos durante 6 horas em amostras de Si_3N_4 (a,b) e em amostras de Si_3N_4 -SiC (50%) (c,d), sujeitas a cargas de 294 N (a,c) e 588 N (b,d).

4. Conclusões

Os materiais à base de nitreto de silício, particularmente os compósitos com partículas de carboneto de silício são excelentes substratos quando se visa a deposição CVD de filmes aderentes de diamante, dada a afinidade química

para o carbono, a ausência de fases ligantes grafitizantes e a compatibilidade de coeficientes de expansão térmica entre os dois materiais. Neste trabalho ficou claro que os pré-tratamentos superficiais aos substratos são determinantes do processo de nucleação e crescimento do filme.

Para uma efectiva comparação entre pré-tratamentos mecânicos ou químicos, as amostras partiram de uma condição de polimento com sílica coloidal, antes do pré-tratamento, que mostrou interferir negativamente na densidade de nucleação, uma vez que funcionou como elemento de arrasto de partículas de diamante aderidas tanto na superfície do nitreto de silício, quanto nas fases secundárias presentes.

A riscagem e sementeira com pastas diamantadas ou suspensões abrasivas de diamante em agitação ultra-sónica é a técnica mais eficiente para a nucleação. Os ataques químicos, quer com plasma reactivo de CF_4 , quer com misturas ácidas a quente, actuaram destrutivamente sobre as fases presentes, o Si_3N_4 e a fase vítrea intergranular, respectivamente. Em qualquer dos casos a densidade de nucleação do diamante não foi melhorada mas mesmo assim foi possível obter um filme descontínuo após tempos longos.

A efectiva participação das fases secundárias intergranulares, tipicamente vítreas, é ambígua, já que foi possível nuclear diamante directamente em amostras 100% de vidro mas nos cerâmicos sinterizados com esta fase nem sempre se observou deposição preferencial nos contornos de grão. A inclusão de partículas de SiC, para além de funcionar como uma alternativa para o incremento das propriedades mecânicas do nitreto de silício, desempenha um papel fundamental como elemento nucleante da fase diamante, por reforço da afinidade química com o filme e por diminuição da temperatura local à superfície.

Materiais com adições de 50% em peso de SiC revelaram uma excelente adesão, comprovada por ensaios de indentação estática com cone Brale, onde resistiram à delaminação sob 588 N de carga, e por evidenciarem um afastamento desprezável relativamente ao desvio Raman do pico característico do diamante.

5. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FCT (Portugal), projecto POCTI/1999/CTM/35490, e à FAPESP (Brasil),

processo FAPESP PDEX -00/0678-7 (Doutor Vitor Alexandre Silva), pelo suporte financeiro ao presente trabalho.

6. Bibliografia

- 1 V. A. Silva, "Deposição de filmes de diamante CVD sobre substratos de nitreto de silício", Tese de Doutoramento, Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA, (1998).
- 2 V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat e V. Baranauskas, *Key Engineering Materials* 138-140 (1998) 195-244.
- 3 A. R. Badzian e T. Badzian, *Surface and Coatings Technology* 36 (1988) 283-293.
- 4 B. Lux e R. Haubner, "Diamond and diamond-like films and coatings", em NATO-ANSI, series B: Physics, editado por R.E. Clausing., Plenum New York, (1991), 579-609.
- 5 H. Liu e D. S. Dandy, *Diamond Related Materials* 4 (1995) 1173-1188.
- 6 G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wotting, *J. Materials. Science* 22 (1987) 3041-3086.
- 7 V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.G. Pereverzev, E.D. Obraztsova, K.G. Korotoushenko, V.I. Konov, Y.V. Lakhotkin, E.N. Loubnin, *Diamond Related Materials* 4 (1995) 754-758.
- 8 B. Lux e R. Haubner, *Ceramics International* 22 (1996) 347-351.
- 9 H. Buchkremer-Hermanns, H. Ren, J. Utsch e H. Weiss, *Diamond Related Materials* 6 (1997) 411-416.
- 10 V. A. Silva, F. M. Costa, A. J. S. Fernandes, M. H. Nazaré e R. F. Silva, *Diamond Related Materials* 9 (2000) 483-488.
- 11 E. Cappelli, F. Pinzari, P. Ascarelli e G. Kighini, *Diamond Related Materials* 5 (1996) 292-298.
- 12 V. A. Silva, E. J. Corat, C. R. M. Silva, V. J. Trava-Airoldi e N. G. Ferreira, in *Diamond Films, Proc. New Materials Forum, 9th CIMTEC*, 21, (1998), p.1-17.
- 13 H. Buchkremer-Hermanns, H. Ren, G. Kohlschein, H. Weiss, *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1038-1046.
- 14 S. Kamiya, M. Sato e M. Saka, *J. Applied Physics*, 82 12 (1997) 6056-6061.
- 15 H. Itoh, S. Shimura, K. Sugiyama, H. Iwahara, H. Sakamoto, *J. American Ceramic Society* 80 (1) (1997) 189-196.
- 16 Y.G. Gogotsi, *J. Materials Science* 29 (1994) 2541-2556.
- 17 R.T. Rozbicki, V.K. Sarin, *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* 16 (1998) 377-388.
- 18 S. Shikata, *MRS Bulletin* 23 (9) (1998) 61-64.
- 19 M. Nesladek, K. Vandierendonck, C. Quaeys, M. Kerkhofs, L.M. Stals, *Thin Solid Films* 270 (1995) 184-188.
- 20 X.L. Peng, H.F. Liu, Z.P. Gan, H.Q. Li, H.D. Li, *Diamond Related Materials* 4 (1995) 1260-1266.
- 21 A. Fernandes, A. Neves, R.F. Silva, M.H. Nazaré, *Diamond Related Materials* 6 (1997) 769-773.