

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Jéssica Batista Marques

**UTILIZAÇÃO DE MULTICAMADAS REATIVAS NO
DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES PARA
REPARAÇÃO DE FISSURAS**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia de Materiais orientada pela Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos e pela Doutora Patrícia Freitas Rodrigues e apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Outubro de 2021

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

UTILIZAÇÃO DE MULTICAMADAS REATIVAS NO DESENVOLVIMENTO DE ATUADORES PARA REPARAÇÃO DE FISSURAS

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais

USE OF REACTIVE MULTILAYERS IN THE DEVELOPMENT OF ACTUATORS FOR REPAIRING CRACKS

Autor

Jéssica Batista Marques

Orientador

**Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos
Doutora Patrícia Freitas Rodrigues**

Júri

Presidente Professora Doutora Ana Paula da Fonseca Piedade
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogal Professor Doutor Filipe Daniel Fernandes
Investigador Júnior da Universidade de Coimbra

Orientador Professora Doutora Ana Sofia Figueira Ramos
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Outubro, 2021

“The great aim of education is not knowledge but action.”

- Herbert Spencer

*“Success is not the key to happiness. Happiness is the key to success. If you
love what you are doing, you will be successful.”*

- Albert Schweitzer

Projeto “CrackFree - Para materiais metálicos autorreparáveis” (PTDC/CTMCTM/29101/2017 - POCI-01-0145-FEDER-029101), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do programa Portugal-2020 (PT2020), no âmbito do Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais (PIDDAC).



Agradecimentos

Para a realização deste trabalho, a ajuda e o apoio de algumas pessoas foi fundamental e gostaria de lhes dedicar esta dissertação, como forma de agradecimento.

À minha orientadora, a **Doutora Ana Sofia Ramos**, pela disponibilidade e apoio constantes ao longo da dissertação, pelos conhecimentos transmitidos e sobretudo pela orientação e ajuda durante o trabalho.

À co-orientadora, **Doutora Patrícia Freitas**, pelo auxílio prestado durante a realização desta dissertação, nomeadamente durante o processo de ignição.

Ao **Professor Jerzey Morgiel** e ao **Doutor Lukasz Maj**, do Instituto de Metalurgia e Ciência de Materiais da Academia de Ciências Polaca, pela disponibilidade em ajudar na caracterização TEM, necessária para este trabalho.

À minha família, em particular aos meus pais, **Charles e Ângela**, por todo o apoio e paciência ao longo do meu percurso académico. Por se preocuparem e acreditarem em mim e mostrarem que, independentemente das dificuldades, estas podem ser ultrapassadas.

Ao meu irmão, **Gustavo**, que me ajudou a manter a mente leve durante os períodos de maior stress e a levar a vida com mais calma.

Ao meu **namorado**, por estar sempre ao meu lado, acreditar em mim e não me deixar desistir. Pela amizade, paciência e sobretudo motivação.

E finalmente aos meus **amigos**, pelo apoio e pelos momentos de descontração que me transmitiram.

A todos estou profundamente grata, sem a vossa ajuda não teria conseguido.

Resumo

Este trabalho teve como foco a deposição de multicamadas reativas Me1/Me2 (Me – metal) sobre fios de tungstênio e posterior ignição, com o intuito de promover a ocorrência de reações autopropagáveis, com a consequente libertação de calor. Estes fios têm potencial para serem utilizados, em conjunto com um material reparador de baixo ponto de fusão, no desenvolvimento de atuadores responsáveis pela reparação de fissuras. Neste trabalho assumiram particular relevância as multicamadas do sistema Al-Pd mais energético.

A deposição de filmes multicamada Al/Pd, Al/Ni e Ni/Ti foi realizada por pulverização catódica em modo magnetron utilizando dois alvos de diferentes metais. As deposições foram efetuadas de modo a obter filmes com composição química global equiatômica. Os filmes multicamada foram depositados sobre fios de tungstênio com 0,05 e 0,20 mm de diâmetro e com períodos (espessura da bicamada) nominais de 12, 25 e 50 nm. Os filmes foram sujeitos a ignição por descarga elétrica aplicando uma tensão de 9V. A caracterização dos filmes foi efetuada, após deposição e após ignição, por microscopia eletrônica de varrimento e de transmissão.

A utilização de um porta-substratos feito inteiramente em cobre mostrou diminuir os defeitos visíveis nos filmes. A reação por autopropagação apenas ocorreu num filme replicado de um trabalho anterior. Trata-se de um filme Al/Ni depositado sobre um fio com $\phi = 0,05$ mm, difícil de manusear. No entanto, o fio de W com 0,20 mm de diâmetro não mostrou ser uma boa opção para ser utilizado como substrato devido à não ocorrência de autopropagação nos filmes multicamada Me1/Me2 de diferentes sistemas e com diferentes períodos de modulação. De notar, contudo, que após ignição, o filme Al/Pd com 25 nm de período apresenta um maior tamanho de grão o que indicia ter sido atingida uma temperatura mais elevada, eventualmente capaz de fundir um material reparador.

Palavras-chave: Filmes multicamada reativos, Autopropagação, Ignição, Al/Pd, Pulverização catódica magnetron, TEM.

Abstract

The aim of this work was the deposition of Me1/Me2 (Me – metal) reactive multilayers onto tungsten wires, followed by ignition with the purpose of promoting a self-propagating reaction, with the consequent heat release. These wires have potential to be used, together with a low melting point material, in the development of actuators responsible for repairing cracks. In this work, the multilayers from the more energetic Al-Pd system assumed particular relevance.

The Al/Pd, Al/Ni and Ni/Ti multilayer films deposition was performed by magnetron sputtering using two targets of different metals. The depositions were carried out in order to obtain films with an overall equiatomic chemical composition. The multilayer films were deposited onto tungsten wires with 0.05 and 0.20 mm of diameter and with nominal periods (bilayer thickness) of 12, 25 and 50 nm. The films were ignited with an electrical discharge by applying a tension of 9V. The characterization of the films was performed by scanning and transmission electron microscopy, after deposition and after ignition.

The use of a substrate holder entirely made of copper has shown to decrease the defects in the films. Self-propagation was observed in a film replicated from a previous work. It is an Al/Ni film deposited onto a W wire with $\phi = 0.05$ mm, which is difficult to handle. However, using the W wire with 0.20 mm of diameter, self-propagating reaction did not occur in Me1/Me2 multilayer films of different systems and with different periods, making this wire not useful as substrate for the intended purpose. Nevertheless, it should be noted that, after ignition, a 25 nm period Al/Pd film has a larger grain size, which indicates that a higher temperature has been reached, eventually capable of melting a repairing material.

Keywords: Reactive multilayers, self-propagation, Ignition, Al/Pd, Magnetron sputtering, TEM.

Índice

Índice de figuras	xi
Índice de tabelas	xiii
Lista de símbolos e siglas	xv
Lista de Símbolos	xv
Lista de Siglas.....	xv
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão Bibliográfica	3
1.1. Revestimentos multicamada	3
1.1.1. Multicamadas reativas	4
1.1.2. Multicamadas reativas metal/metal	5
1.1.3. Produção de revestimentos multicamada metal/metal.....	6
1.1.4. Revestimento de fios com multicamadas	9
1.2. Autopropagação	10
1.3. Aplicações das multicamadas reativas.....	12
2. Materiais e métodos.....	15
2.1. Materiais	15
2.1.1. Substratos	15
2.1.2. Alvos.....	15
2.1.3. Porta-substratos	16
2.2. Métodos	16
2.2.1. Técnica de deposição.....	16
2.2.2. Equipamento e condições de deposição	17
2.2.3. Ignição	21
2.3. Técnicas de caracterização.....	21
2.3.1. Perfilometria	21
2.3.2. Microscopia eletrônica de varrimento	21
2.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão.....	23
3. Apresentação e discussão de resultados	25
3.1. Após deposição	26
3.1.1. Filmes multicamada Al/Pd	26
3.1.2. Filmes multicamada Al/Ni	31
3.2. Após ignição	34
3.2.1. Filmes multicamada Al/Pd	34
3.2.2. Filmes multicamada Al/Ni	40
3.2.3. Filmes multicamada Ni/Ti.....	47
4. Conclusões.....	49
Bibliografia.....	51
ANEXO A – Diagramas de fase [33]	53
APÊNDICE A – Imagens SEM adicionais	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Imagem TEM de um revestimento multicamada Pt/Al (adaptado de [2]).	4
Figura 1.2. Representação do plasma na câmara durante o processo de pulverização catódica magnetrão (adaptado de [18]).	7
Figura 1.3. Representação da configuração da câmara de pulverização catódica magnetrão com dois alvos (adaptado de [1]).	8
Figura 1.4. Imagens TEM de um revestimento multicamada Ni/Al (adaptado de [21]).	9
Figura 1.5. Esquema de secção transversal do início e propagação de uma reação num revestimento multicamada (adaptado de [1]).	10
Figura 1.6. Gráfico que relaciona a velocidade de reação com a espessura da bicamada para diferentes multicamadas (adaptado de [1]).	11
Figura 1.7. Esquema ilustrativo do processo de união por “ <i>soldering</i> ” ou brasagem reativa (adaptado de [1]).	12
Figura 2.1. Porta-substratos utilizado para depositar filmes multicamada sobre fios de W.	16
Figura 2.2. Equipamento de pulverização catódica utilizado para depositar os filmes multicamada.	18
Figura 2.3. Microscópio eletrónico de varrimento do CEMUP.	23
Figura 3.1. Imagens SEM BSE de um filme Al/Pd depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) junto ao fio.	27
Figura 3.2. Imagens SEM BSE de maior ampliação de um filme Al/Pd depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) no fio. Camadas mais escuras ricas em Al, camadas mais claras ricas em Pd.	27
Figura 3.3. Imagem TEM da lâmina do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_I depositado sobre um fio de W preparada por FIB.	28
Figura 3.4. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_I depositado sobre um fio de W com diferentes ampliações.	29
Figura 3.5. Imagem TEM de um filme multicamada Al/Ni produzido em [33].	30
Figura 3.6. Imagem SEM do filme multicamada Al/Pd_0,2_50_I depositado sobre um fio de W.	30
Figura 3.7. Imagens SEM BSE de um filme Al/Ni depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) junto ao fio.	31
Figura 3.8. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_I em diferentes zonas do fio de W: a) meio e b) topo do fio.	32

Figura 3.9. Imagens SEM BSE de maior ampliação do filme multicamada Al/Ni _{0,2_25_I} em diferentes zonas do fio de W: a) meio e b) topo do fio.	33
Figura 3.10. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni _{0,2_12_I} depositado sobre fio de W.....	33
Figura 3.11. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd _{0,2_25_I} após ignição.....	35
Figura 3.12. Imagens SEM a) SE e b) BSE do filme multicamada Al/Pd _{0,2_25_II} após ignição.	36
Figura 3.13. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd _{0,2_25_II} após ignição.	37
Figura 3.14. Imagem STEM do filme multicamada Al/Pd _{0,2_25_II}	38
Figura 3.15. Padrão SAED do filme multicamada Al/Pd _{0,2_25_II} após ignição e respectiva indexação.	39
Figura 3.16. Imagens SEM a) SE e b) BSE do filme multicamada Al/Pd _{0,2_50_I} após ignição.	40
Figura 3.17. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni _{0,2_25_I} após ignição.....	41
Figura 3.18. Imagens SEM SE do filme multicamada Al/Ni _{0,2_25_II} após ignição.	41
Figura 3.19. Imagens TEM do filme multicamada Al/Ni _{0,2_25_II}	42
Figura 3.20. Imagens SEM do filme multicamada Al/Ni _{0,2_25_II_rep} após ignição.....	42
Figura 3.21. Imagem SEM do filme multicamada Al/Ni _{0,2_12_II} após ignição.	43
Figura 3.22. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Ni _{0,2_12_II} após ignição.....	44
Figura 3.23. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni _{0,2_12_I} após ignição.....	44
Figura 3.24. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni _{0,05_25_II} após ignição. .	45
Figura 3.25. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Ni _{0,05_25_II} após ignição.....	46
Figura 3.26. Padrão SAED do filme multicamada Al/Ni _{0,05_25_II} após ignição e respectiva indexação.	46
Figura 3.27. Imagens SEM do filme multicamada Ni/Ti _{0,2_25_II} após ignição.	47
Figura An.1. Diagrama de fase de Al-Pd	53
Figura An.2. Diagrama de fase de Al-Ni.	53
Figura An.3. Diagrama de fase de Ni-Ti.	54
Figura Ap.1. Imagem SEM SE do filme multicamada Al/Pd _{0,05_25_II} após ignição. ...	55
Figura Ap.2. Imagem SEM BSE do filme multicamada Al/Ni _{0,05_12_II} após ignição..	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Parâmetros utilizados na deposição dos filmes multicamada Me1/Me2.	19
Tabela 2.2. Nomenclatura atribuída aos filmes multicamada.	20
Tabela 3.1. Composição química dos pontos assinalados na Figura 3.14.	37

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Lista de Símbolos

Λ – Período da multicamada

ϕ – Diâmetro

T_{ig} – Temperatura de ignição

t – Espessura da camada individual

n – Número de mols

Lista de Siglas

BF – Bright Field – Campo Claro

BSE – Back-Scattered Electron – Eletrões Retrodifundidos

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy – Espetroscopia por Dispersão de Energia

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FIB – Focus Ion Beam – Feixe Iónico Focalizado

HAADF – High Angular Annular Dark Field – Campo Escuro Anular de Elevado Ângulo

SAED – Selected Area Electron Diffraction – Difração de Eletrões em Área Seleccionada

SE – Secondary Electron – Eletrões Secundários

SEM – Scanning Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Varrimento

SHS – Self-propagating High temperature Synthesis – Síntese de Autopropagação a Alta temperatura

STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Transmissão em modo Varrimento

TEM – Transmission Electron Microscopy – Microscopia Eletrónica de Transmissão

INTRODUÇÃO

Os revestimentos multicamada são compostos por camadas alternadas de dois ou mais materiais com composição química distinta. Estas camadas podem ser formadas com recurso a técnicas de deposição física em fase de vapor, como a evaporação e a pulverização catódica, ou processos mecânicos, nomeadamente a laminagem. O método mais utilizado e mais eficiente para deposição de múltiplas camadas de espessura nanométrica é a pulverização catódica em modo magnetron. Esta técnica permite a deposição de diversos materiais e, mediante o controlo de diferentes parâmetros, é possível variar a composição química global e a espessura individual das camadas.

As multicamadas reativas consistem em camadas alternadas de materiais que reagem exotermicamente entre si. Em determinadas condições esta reação pode tornar-se autopropagável. A reação autopropagável é caracterizada pela libertação de calor e pelas elevadas temperaturas atingidas num curto espaço de tempo, pelo que as multicamadas reativas são utilizadas sobretudo como fontes de calor localizadas. Com efeito, as multicamadas reativas têm sido usadas em processos de ligação, mas a sua utilização em sistemas de autorreparação é inovadora.

Neste contexto, é possível desenvolver um atuador para reparação de fissuras, tendo por base fios de tungsténio revestidos com multicamadas reativas. O atuador é constituído por um fio de tungsténio revestido com um filme multicamada reativo e um material de baixo ponto de fusão – material reparador. O calor libertado após promover a reação autopropagável do filme multicamada deve ser suficiente para fundir o material reparador e, assim, bloquear a propagação de fissuras.

O presente trabalho visa contribuir para o desenvolvimento de um atuador para reparação de fissuras, através da preparação e caracterização de revestimentos multicamada Me1/Me2 (Me – metal), por forma a promover uma reação autopropagável em fios cujo diâmetro não seja demasiado reduzido, para não dificultar o seu manuseamento. Para tal, foram selecionados sistemas multicamada Me1-Me2 com diferentes entalpias de formação, em particular o sistema Al-Pd, mais energético.

Para cumprir os objetivos do trabalho, fios de tungstênio com diâmetros de 0,20 mm foram revestidos com filmes multicamada Al/Pd, Al/Ni e Ni/Ti. Para efeitos comparativos, foram também revestidos alguns fios de diâmetro mais reduzido ($\phi = 0,05$ mm). Os filmes foram depositados por pulverização catódica magnetrão utilizando porta-substratos de cobre especialmente concebidos para o revestimento de fios. Os revestimentos foram produzidos com períodos (espessura da bicamada) nominais de 12, 25 e 50 nm, de modo a obter uma composição química global equiatômica. A ignição dos filmes foi efetuada com recurso a uma descarga elétrica de dois modos diferentes: modo I - ignição local do filme, e modo II – passagem de corrente através das extremidades não revestidas do fio de W. A utilização destes dois modos foi efetuada de modo a entender quais as melhores condições para que ocorra autopropagação. A caracterização dos filmes foi efetuada, após deposição e após ignição, por microscopia eletrônica de varrimento e de transmissão. Com o intuito de confirmar as fases presentes após ignição, foi realizada, no microscópio eletrônico de transmissão, a caracterização por difração de elétrons.

Esta dissertação está dividida em três capítulos e respetivos subcapítulos, para além da introdução e das conclusões. No primeiro capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica, a qual inclui informação encontrada na literatura referente às multicamadas reativas e suas aplicações, considerada relevante para o estudo em causa. O segundo capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para produção das multicamadas, bem como as técnicas de ignição e de caracterização. Os equipamentos utilizados no decurso do trabalho e as condições operatórias são também indicados neste capítulo. O terceiro capítulo mostra os resultados decorrentes do trabalho experimental realizado, acompanhados da discussão dos mesmos. As conclusões e o trabalho futuro são apresentados no final.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Revestimentos multicamada

As multicamadas consistem em revestimentos produzidos com camadas alternadas de materiais com diferente microestrutura ou composição química [1], cuja espessura pode variar desde alguns nanómetros até micrómetros [2]. O revestimento multicamada pode apresentar dezenas, centenas ou milhares de camadas alternadas de dois ou mais materiais [3]. Alguns dos sistemas multicamada estudados são metal/metal, cerâmico/metal, cerâmico/cerâmico, metal/semicondutor, metal/óxido de metal e metal/camada orgânica. A espessura combinada de 2 camadas de materiais diferentes é referida como período (Λ) ou espessura da bicamada. Normalmente o período é constante ao longo do revestimento e pode variar entre alguns nanómetros e as centenas de nanómetro [1]. Por outro lado, os revestimentos multicamada podem apresentar espessura total da ordem de $\approx 0,1 - 300 \mu\text{m}$ [3]. A título de exemplo, na Figura 1.1 é apresentada uma imagem de microscopia eletrónica de transmissão (TEM¹) de um revestimento multicamada Pt/Al com uma espessura total de cerca de $1,5 \mu\text{m}$ e 94 nm de período. A maioria das multicamadas são quimicamente estáveis, no entanto, alguns revestimentos possuem camadas de materiais instáveis. Estes, por sua vez, podem originar reações exotérmicas com uma intensa libertação de calor e luz [1].

¹ Do inglês, *Transmission Electron Microscopy*.

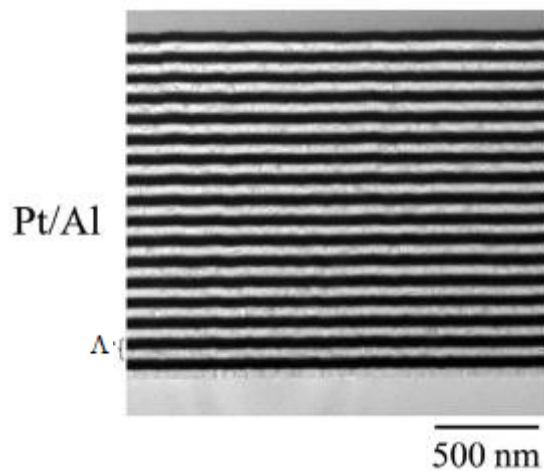


Figura 1.1. Imagem TEM de um revestimento multicamada Pt/Al (adaptado de [2]).

1.1.1. Multicamadas reativas

Existem diversas variedades de configurações de multicamadas reativas compostas por dois materiais, também denominados reagentes, que envolvem a ocorrência de reações entre as camadas, nomeadamente a formação de um produto, ou reações de oxidação/redução.

Os reagentes constituintes da bicamada devem apresentar elevada temperatura de reação adiabática e elevado calor de reação, ou seja, valores de entalpia de mistura bastante negativos [3]. O sistema formado pelos reagentes deve-se apresentar num estado metaestável, com excesso de energia química acumulada. Deste modo, quando se proporciona a ignição das camadas, o sistema atinge o estado estável e a reação é acompanhada pela libertação de calor [1]. Para certas configurações de revestimentos multicamada, ocorre uma rápida reação exotérmica que permite atingir elevadas temperaturas num curto espaço de tempo. Em determinadas condições, estas reações podem tornar-se autossustentáveis, podendo ser despoletadas com recurso a diferentes técnicas de ignição, aplicadas em todo o revestimento, de forma homogénea, ou somente num ponto. Deste modo, as multicamadas podem reagir por explosão térmica ou por autopropagação [3].

A explosão térmica ocorre quando a temperatura dos reagentes é aumentada rapidamente até uma temperatura específica de ignição (T_{ig}) [3]. A temperatura de ignição

depende de fatores como a composição química da mistura, a taxa de aquecimento, a taxa de libertação de calor, a quantidade de calor perdida para o ambiente e ainda se encontra relacionada com a espessura do revestimento [2]. A ignição de todo o revestimento, com a consequente explosão térmica, é atingida com recurso a uma placa aquecida sobre a qual se posiciona o revestimento, normalmente destacado do substrato. Uma alternativa é a utilização de um feixe laser para aquecer os reagentes e despoletar a reação, que ocorre de forma homogénea e envolve todo o revestimento [3].

No caso da reação por autopropagação (secção 1.2.), uma fonte externa promove a mistura dos reagentes localmente, seguida da libertação do calor resultante da reação. O calor libertado é difundido na vizinhança e promove a mistura dos reagentes, o que resulta numa onda de reação autossustentada [3]. A velocidade de reação depende da temperatura, das distâncias de difusão e da presença de impurezas ou barreiras à difusão atômica nas interfaces entre as camadas [4].

Durante o processo de deposição pode ocorrer mistura dos elementos químicos nas interfaces entre as diferentes camadas (“*intermixing*”), o que afeta o desempenho do revestimento [3]. A região onde ocorre mistura de reagentes é responsável pela diminuição da taxa de difusão atômica e pela diminuição da temperatura de reação, o que provoca a diminuição da velocidade de reação [4]. A redução da velocidade de reação devido ao efeito de “*intermixing*” pode ser suficiente para impedir a ocorrência de uma reação autossustentada.

1.1.2. Multicamadas reativas metal/metal

As multicamadas reativas Me1/Me2 (Me-metal) são compostas por camadas alternadas de dois metais diferentes que reagem exotermicamente entre si. Existem na literatura diversos estudos sobre multicamadas reativas metal/metal, entre os quais se destacam as multicamadas dos sistemas Ni-Ti [e.g. 5], Ni-Al [e.g. 6], Ti-Al [e.g. 7], Pd-Al [e.g. 8], Co-Al [e.g. 9]. Regra geral, estas multicamadas possuem uma composição química global aproximadamente equiatômica e período nanométrico. De forma a que nestes e noutros sistemas ocorra reação por autopropagação, é necessário que o calor de reação dos reagentes envolvidos seja superior a -30kJ/mol [10]. Os revestimentos multicamada Ni/Al são os mais estudados e utilizados como fonte de calor localizada, pois possuem um bom compromisso entre a entalpia de reação e o custo dos reagentes (Ni e Al) [11]. Os sistemas

mais exotérmicos, tais como Pt-Al ou Pd-Al, incluem metais preciosos muito dispendiosos. Qualquer que seja a aplicação, a utilização de revestimentos multicamada metal/metal requer um estudo prévio da sua estabilidade térmica. Por exemplo, os filmes multicamada Ni/Al reagem a temperaturas inferiores a 300 °C, podendo ocorrer reação durante o processo de deposição, enquanto que os revestimentos Ni/Ti e Ti/Al, menos exotérmicos, reagem a temperaturas mais elevadas [12]. O período tem influência na evolução destes filmes multicamada com a temperatura, nomeadamente na ocorrência de fases intermediárias antes da formação das fases Me₁Me₂ equiatômicas de acordo com a composição química global [12].

1.1.3. Produção de revestimentos multicamada metal/metal

Os revestimentos multicamada podem ser produzidos com recurso a técnicas de deposição física em fase de vapor, como a pulverização catódica e a evaporação [13], [14]. Outros métodos utilizados na produção de multicamadas metal/metal são a deposição eletroquímica e os métodos mecânicos, como a laminagem [1], [15]. No entanto, o método mais utilizado é a pulverização catódica em modo magnetrão [2]. A evaporação permite depositar camadas muito finas de um material, com espessuras de alguns nm ou mesmo inferiores. No entanto, a taxa de deposição não é constante e, portanto, não é indicada para a deposição de um elevado número de camadas [2]. Com efeito, verifica-se frequentemente que as camadas depositadas por este método apresentam uma estrutura amorfa. Os métodos mecânicos constituem uma alternativa mais barata aos métodos de deposição física em fase de vapor. Uma das técnicas é a laminagem, que consiste na prensagem com rolos e aquecimento de chapas finas sobrepostas. Esta técnica mostrou ser útil na produção de nanocompósitos, contudo, os revestimentos multicamada produzidos por laminagem apresentam estruturas irregulares e imperfeitas [2], [16].

A deposição por pulverização catódica magnetrão para obtenção de revestimentos multicamada Me₁/Me₂ é efetuada camada a camada [2]. Neste caso, são utilizados alvos dos metais Me₁ e Me₂. Esta técnica consiste no bombardeamento de alvos, que funcionam como elétrodos negativos (cátodos), com iões energéticos de um gás inerte, como o argón. Por troca de quantidade de movimento, são ejetados átomos dos alvos que sublimam na superfície do substrato e originam um filme ou revestimento fino [17], [18].

Os iões de Ar^+ encontram-se confinados num plasma do qual fazem parte os eletrões secundários ejetados do alvo durante o bombardeamento. As interações entre os eletrões, os iões e os átomos de gás promovem a estabilidade do plasma dentro da câmara de deposição [17]. Na Figura 1.2 é apresentada uma representação do plasma numa câmara de deposição por pulverização catódica magnetron.

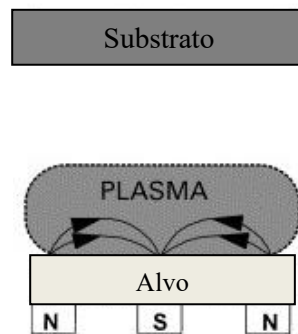


Figura 1.2. Representação do plasma na câmara durante o processo de pulverização catódica magnetron (adaptado de [18]).

A presença de magnetes localizados na retaguarda do alvo permite criar um campo magnético onde os eletrões secundários são contidos. Assim, ocorrem mais colisões de ionização que conduzem a uma maior quantidade de iões do gás inerte e, conseqüentemente, o plasma torna-se mais denso na região mais próxima ao alvo onde se localiza o campo magnético [18]. Configurações distintas para o uso de dois alvos em co-deposição são representadas na Figura 1.3. Na Figura 1.3 (a), os dois alvos são colocados lado a lado, direcionados para o substrato. Num revestimento multicamada, cada alvo deve ser tapado com um “*shutter*” aquando da deposição dos átomos do outro alvo, para evitar a sua contaminação. No entanto, este processo não é vantajoso na medida em que o fluxo dos átomos do alvo tapado é direcionado para o “*shutter*” e, assim, diminui a eficiência da deposição [1]. Na configuração apresentada na Figura 1.3 (b) não é necessário o “*shutter*”, uma vez que os fluxos atômicos são diferentes para cada alvo. O substrato é colocado numa plataforma rotativa localizada no centro da câmara e cada rotação completa permite a deposição de uma bicamada, composta por duas camadas quimicamente distintas. Para qualquer uma das configurações representadas na Figura 1.3, é possível utilizar três ou quatro alvos simultaneamente de forma a produzir mais camadas a cada rotação [1].

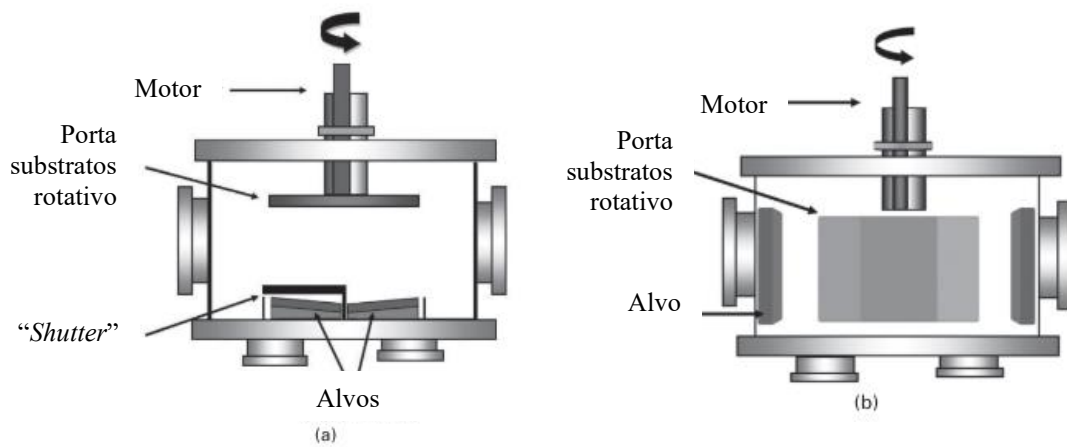


Figura 1.3. Representação da configuração da câmara de pulverização catódica magnetron com dois alvos (adaptado de [1]).

A espessura das camadas de cada material é definida consoante o período e a composição química global pretendidos [3], e pode ser controlada mediante o controlo da velocidade de rotação dos substratos, da potência aplicada aos alvos e da distância entre estes e o(s) substrato(s) [2]. Quanto maior a velocidade de rotação, menor o tempo que os substratos estão em frente a cada um dos alvos, sendo menor a espessura das camadas individuais, logo menor é o período. Quando existem dois alvos, o período corresponde ao quociente entre a espessura total e o produto da velocidade de rotação pelo tempo de deposição. A potência aplicada a cada um dos alvos é ajustada por forma a que a razão de espessuras entre as camadas dos diferentes materiais permita obter a composição química global desejada. Para cada sistema é necessário definir a razão de espessuras t_{Me1}/t_{Me2} que dá origem à composição química global equiatômica ($n_{Me1} = n_{Me2}$) [12]. No caso das multicamadas reativas, os produtos de reação desejados são fases intermetálicas com relações estequiométricas de 1:1, pois apresentam maiores valores de entalpia de formação.

Quando se depositam multicamadas reativas, de modo a evitar a ocorrência de difusão e reação entre as camadas durante o processo de deposição, é necessário manter o(s) substrato(s) a uma temperatura baixa, pelo que se deve utilizar um porta-substratos que permita escoar o calor resultante do processo de deposição [2].

No caso de multicamadas Ni/Me, para a deposição das camadas de Ni muitas vezes é incorporada uma pequena percentagem de vanádio no alvo de níquel para o tornar não ferromagnético. Assim, é possível utilizar alvos mais espessos, o que permite um melhor

aproveitamento do material do alvo. A utilização de alvos não ferromagnéticos permite ainda deposições mais estáveis e com maior taxa de pulverização [6], [11].

1.1.4. Revestimento de fios com multicamadas

A deposição de revestimentos/filmes multicamada é realizada maioritariamente sobre superfícies planas, no entanto, têm sido desenvolvidos alguns progressos no que diz respeito à deposição sobre superfícies curvas. A deposição de multicamadas nestas superfícies apresenta um desafio uma vez que as condições são diferentes daquelas verificadas para um substrato plano. Para tal é necessário desenvolver porta-substratos adequados que permitam o revestimento da superfície curva dos fios e garantam um escoamento de calor adequado ao longo de todo o fio, de modo a evitar a ocorrência de reação durante o processo de deposição, nomeadamente no caso dos revestimentos Ni/Al. Existem alguns registos de deposições efetuadas em nanopartículas e em nanofios [19], [20]. Também já foi descrita a deposição, por pulverização catódica, de multicamadas Ni/Al sobre fios de tungsténio com um diâmetro de 0,05 mm [21]. Nestes revestimentos é possível distinguir as camadas alternadas de Ni e Al de espessura nanométrica. No entanto, são observados ao longo da secção transversal do filme vários defeitos que correspondem a zonas em que, pontualmente, o Ni e o Al reagiram [21]. Na Figura 1.4 é apresentado um exemplo de um revestimento Ni/Al depositado sobre um fio de tungsténio, no qual são visíveis os defeitos referidos.

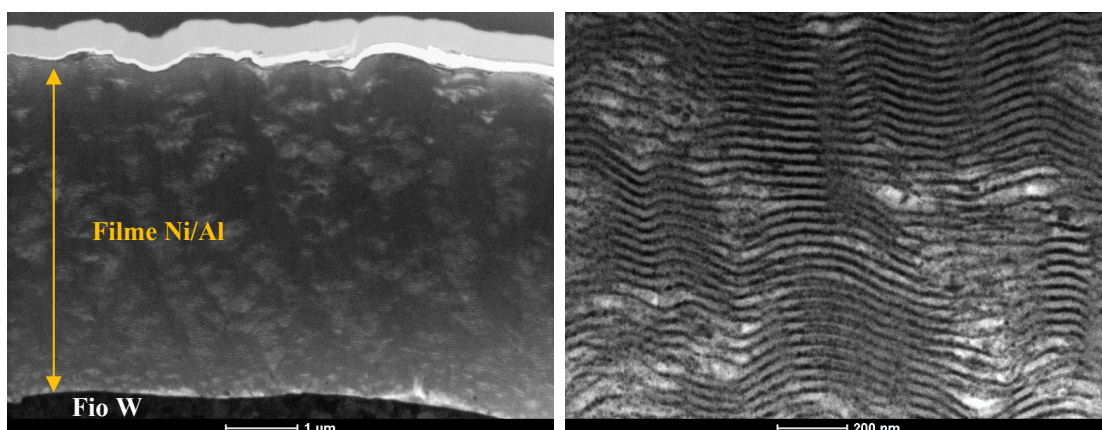


Figura 1.4. Imagens TEM de um revestimento multicamada Ni/Al (adaptado de [21]).

1.2. Autopropagação

A reação por autopropagação, também denominada SHS², normalmente inclui um metal de transição e um elemento leve [4]. Estes reagentes podem encontrar-se sob a forma de pós ou como camadas alternadas em filmes ou folhas finas. As primeiras reações autossustentáveis observadas ocorreram entre camadas de pós elementares com consequente formação de compostos. Posteriormente, foi observada a ocorrência destas mesmas reações em filmes finos multicamada depositados em fase de vapor [1]. Como referido anteriormente, de modo a que ocorra SHS, é preciso aumentar a temperatura rapidamente. Para que ocorra autopropagação, é necessário que a libertação de calor por mistura atômica ocorra mais rapidamente do que a sua remoção por difusão térmica. Caso contrário, a reação é extinta. Na Figura 1.5 é apresentado um esquema de uma reação autopropagável num revestimento multicamada. A reação é despoletada num ponto, com recurso a uma técnica de ignição, promovendo a mistura dos reagentes. Devido à reação exotérmica, ocorre libertação de calor para as regiões adjacentes, onde o aumento de temperatura vai promover a reação em regiões mais afastadas do ponto de ignição. Este processo progride como uma onda ao longo de todo o revestimento, ocorrendo reação em toda a sua extensão [3].

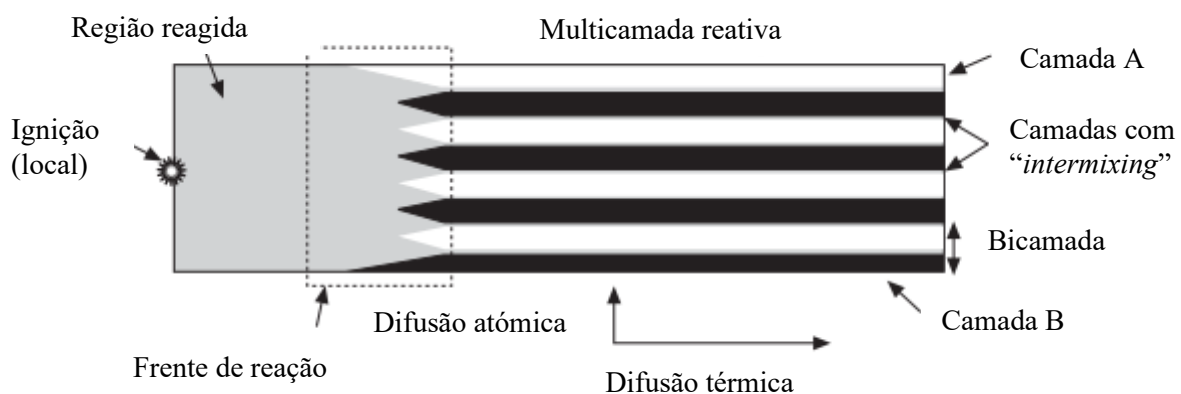


Figura 1.5. Esquema de secção transversal do início e propagação de uma reação num revestimento multicamada (adaptado de [1]).

A ignição local pode ser efetuada com recurso a uma descarga elétrica, impacto mecânico, aquecimento elétrico ou irradiação com laser [1], [3], [6]. A confirmar o sucesso

² Do inglês, *Self propagating High temperature Synthesis*.

da ignição e a ocorrência de uma reação autopropagável, ocorre o aumento da temperatura do revestimento e o aparecimento de um clarão de luz (*flash*) [2].

A autopropagação obriga a uma correlação balanceada entre a difusão atômica que ocorre perpendicularmente às camadas, ou seja, a produção de calor por reação exotérmica e o transporte térmico que ocorre paralelamente às camadas, ou seja, a condução de calor [1]. A velocidade de reação aumenta com a diminuição do período até se atingir espessuras individuais de tal modo reduzidas que o efeito do “*intermixing*” se sobrepõe e faz diminuir a velocidade de reação para períodos muito baixos. O gráfico que relaciona a variação da velocidade de reação com a variação da espessura da bicamada é apresentado na Figura 1.6. Com efeito, existe um período ótimo, normalmente da ordem de alguns nanômetros ou dezenas de nanômetros, para o qual a velocidade de reação é mais elevada [3].

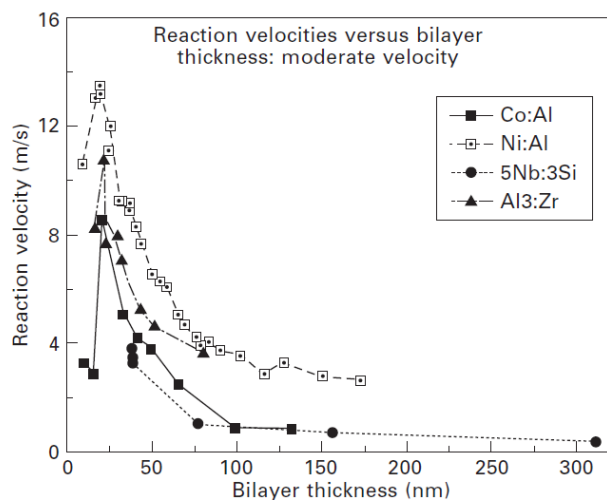


Figura 1.6. Gráfico que relaciona a velocidade de reação com a espessura da bicamada para diferentes multicamadas (adaptado de [1]).

A ocorrência de autopropagação em revestimentos multicamada também é favorecida em filmes nanoestruturados, pois nestes a difusão atômica e, por conseguinte, a reação, é facilitada. As reações autopropagáveis podem ocorrer ao ar, em atmosfera de gás inerte ou em vácuo, e possuem a capacidade de contornar alguns defeitos presentes no revestimento multicamada [3].

1.3. Aplicações das multicamadas reativas

As multicamadas reativas apresentam diversos tipos de aplicações em variadas áreas. O estudo das multicamadas em uso apresenta a vantagem de permitir controlar a velocidade de reação e as temperaturas que são atingidas durante a reação através da alteração de parâmetros como o período, a espessura ou a composição química. Desta forma, é possível controlar o calor de reação atingido durante a reação e ainda controlar a velocidade de reação e a área afetada pela mesma [1]. As multicamadas reativas podem ser utilizadas em processos de união, como “*soldering*” ou brasagem, por incorporação de uma multicamada reativa sob a forma de folha fina entre os materiais a unir (Figura 1.7.) – “*soldering*” ou brasagem reativa. Desde o início do século XXI que a brasagem reativa tem sido utilizada com sucesso [3], [22], [23], [24]. Entre a multicamada e os materiais de base é colocada uma liga de baixo ponto de fusão (solda ou liga de brasagem), que funde devido ao calor libertado pela multicamada reativa após ignição.

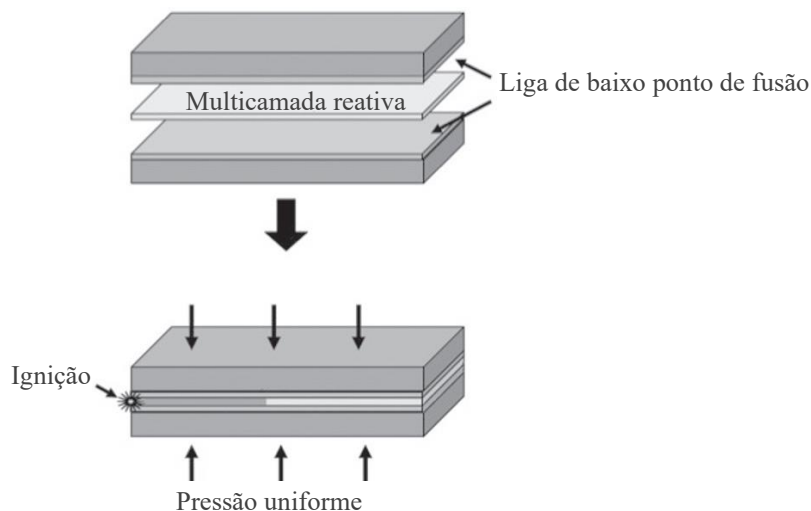


Figura 1.7. Esquema ilustrativo do processo de união por “*soldering*” ou brasagem reativa (adaptado de [1]).

A multicamada reativa é pressionada entre estes materiais e é aplicada uma corrente que despoleta a reação de autopropagação. Este método de aplicação das multicamadas reativas apresenta a vantagem de poder ser utilizado em componentes frágeis, como no caso da microeletrónica. Neste caso, a multicamada reativa é utilizada para fundir um material de baixo ponto de fusão do qual resulta uma ligação forte com propriedades condutoras entre os dois componentes e sem danificar os chips [1].

Filmes finos multicamada também têm sido utilizados para facilitar o processo de ligação por difusão, sobretudo para materiais dissimilares [12], [25], [26]. Na ligação por difusão assistida por reação, tira-se partido do caráter nanométrico das multicamadas e do calor da reação, para unir os materiais utilizando condições de temperatura, pressão e/ou tempo menos exigentes. A ligação por difusão assistida por reação já permitiu a ligação dissimilar de NiTi a Ti-6Al-4V a uma temperatura de 600 °C, significativamente inferior à necessária em ligações NiTi/Ti-6Al-4V autógenas [26].

As multicamadas reativas também podem ser utilizadas como detonadores, ou seja, a sua função é despoletar outras reações em materiais que se encontrem na sua proximidade. Uma das suas aplicações como detonadores é na ativação do *airbag*, cuja reação entre camadas permite a conseqüente reação entre misturas que originam a libertação de gases. Estes, por sua vez, são responsáveis pelo enchimento do *airbag* [3].

Outra aplicação das multicamadas reativas é como fonte de calor, nomeadamente em baterias térmicas, nas quais multicamadas $\text{Ni}_{0,91}\text{V}_{0,09}/\text{Al}$ são responsáveis pela libertação de calor e formação de um caminho para passagem de eletrões [3]. A sua utilização como fonte de calor permite ainda fundir ligas de brasagem ou de soldadura, como demonstrado na Figura 1.7. Estas aplicações têm por base a capacidade de acumulação de energia química por longos períodos de tempo, seguidos de uma libertação controlada e precisa do calor [1].

Para além destas aplicações, as multicamadas reativas também podem ser utilizadas na reparação de fissuras. Neste caso, o calor libertado proveniente da reação de autopropagação pode ser utilizado para fundir um material reparador envolvente. Este material, quando fundido, é utilizado para preencher as fissuras, evitando assim a sua propagação [21].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Substratos

Os substratos são os materiais sobre os quais serão depositadas as multicamadas reativas. Neste trabalho são utilizados fios de tungstênio com 0,20 e 0,05 mm de diâmetro. Os fios de tungstênio foram selecionados pois apresentam boa condutividade elétrica e térmica. Para além dos fios de W, são utilizados substratos planos de silício polido para avaliar a espessura total dos filmes multicamada.

A preparação dos substratos consiste no polimento manual dos fios de W com lixa de carboneto de silício (2500 *mesh*). Após o polimento, o fio e o substrato de silício são limpos por ultrassons em banho de acetona, seguido de banho em álcool, tendo cada etapa uma duração de aproximadamente 5 minutos. Seguidamente, os substratos são enxaguados com água desionizada e secos com fluxo de ar quente, após o qual são fixos/colados ao porta-substratos. O porta-substratos utilizado é específico para a deposição de fios e apresenta um orifício central que permite a fixação das extremidades do fio. Os substratos de silício levam uma pequena gota de nitreto de boro, para determinar a espessura total dos filmes e são colados ao porta-substratos com uma pequena camada de cola de prata. Um dos substratos de Si é fixo na face do porta-substratos com 40 mm de lado, enquanto o outro substrato de Si é colocado junto ao fio de W, ou seja, próximo do centro do porta-substratos, logo 20 mm mais afastado dos alvos (figura 2.1). Deste modo, pretende-se avaliar a diferença na espessura associada à distância dos substratos aos alvos (distância interelétrodos) e, assim, estimar de forma mais correta a espessura do filme depositado no fio de W.

2.1.2. Alvos

Para a produção das multicamadas Al/Ni, Al/Pd e Ni/Ti, foram utilizados 3 alvos diferentes: alumínio (99,999%), paládio (99,95%) e níquel (99,99%) com adição de 7% pd.

de vanádio. O vanádio é adicionado ao alvo de níquel para o tornar não ferromagnético, permitindo deposições mais estáveis [3].

2.1.3. Porta-substratos

Os porta-substratos utilizados foram desenvolvidos para este trabalho com o objetivo de suportar os fios. O porta-substratos apresenta dois orifícios ao centro, um na base e outro na peça superior amovível. Estes orifícios permitem fixar as extremidades dos fios, mantendo o fio esticado e em contacto com cobre durante a deposição das multicamadas. Os porta-substratos utilizados neste trabalho são todos em cobre por forma a escoar de forma mais eficaz o calor resultante do processo de deposição.

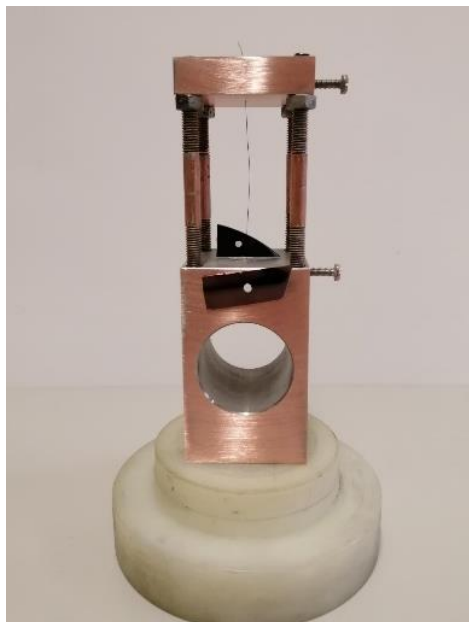


Figura 2.1. Porta-substratos utilizado para depositar filmes multicamada sobre fios de W.

2.2. Métodos

2.2.1. Técnica de deposição

A técnica mais utilizada para a deposição de filmes multicamada é a pulverização catódica em modo magnetron. Inicialmente, os alvos dos materiais a depositar são montados dentro da câmara de deposição e o porta-substratos é colocado na devida

posição no centro da câmara. É necessário ajustar a posição dos alvos de modo a manter a distância ideal de cada alvo aos substratos e obter a composição química global pretendida.

A técnica de pulverização catódica consiste no bombardeamento do(s) alvo(s) com iões energéticos de um gás inerte, obtidos com recurso a uma descarga elétrica. Normalmente é utilizado árgon por ser um gás mais acessível do que o krípton ou xénon. Resultante do bombardeamento, ocorre ejeção de átomos do alvo que são depositados no substrato. De modo a produzir filmes multicamada, os alvos podem ser operados alternadamente, ou em simultâneo. No primeiro caso, como a potência é aplicada alternadamente, a espessura individual das camadas depende da potência e do tempo durante o qual esta é aplicada ao respetivo alvo. No segundo caso, o(s) substrato(s) devem apresentar um movimento de rotação de modo a passar alternadamente em frente a cada alvo. A espessura de cada camada individual depende da potência aplicada a cada alvo e da velocidade de rotação do porta-substratos. De notar que os filmes multicamada são habitualmente caracterizados pelo seu período (espessura da bicamada), pelo que é necessário um controlo adequado das espessuras individuais das diferentes camadas. Para cada sistema Me1/Me2 (Me - metal) a razão de espessuras entre as camadas Me1 e Me2 é selecionada de modo a obter a composição química global pretendida.

2.2.2. Equipamento e condições de deposição

O equipamento de pulverização catódica utilizado da marca Hartec (Figura 2.2) é composto por três partes: canhão de iões, câmara de deposição e sistema de vácuo. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba primária que permite atingir valores de pressão essenciais na câmara para o bom funcionamento da bomba secundária turbomolecular. Esta, por sua vez, é capaz de atingir valores de pressão da ordem dos 10^{-4} Pa.

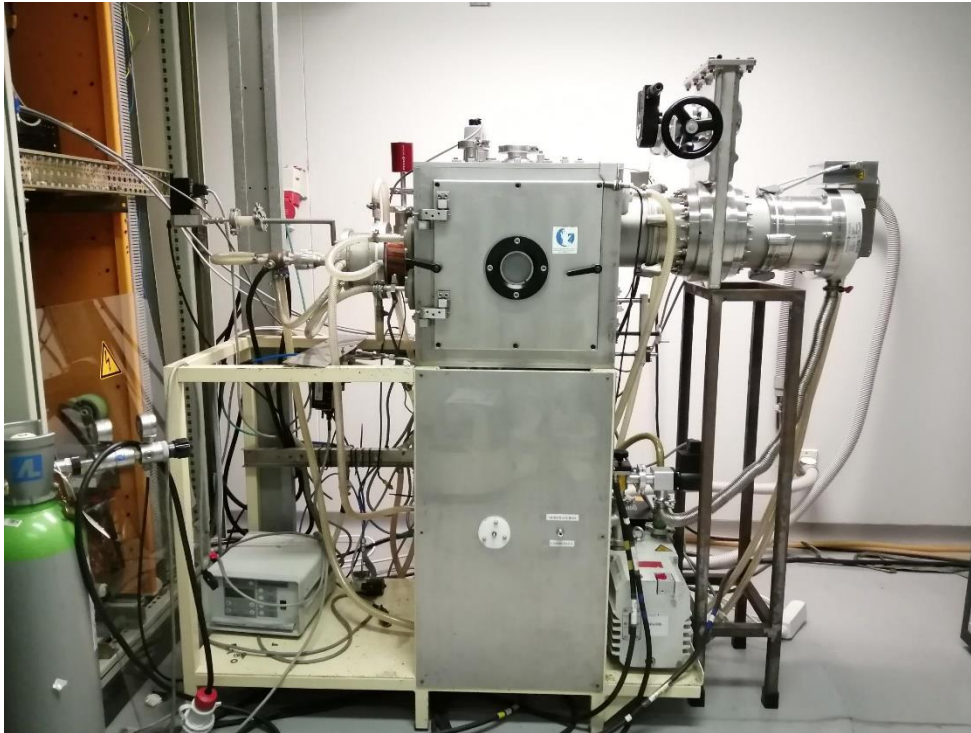


Figura 2.2. Equipamento de pulverização catódica utilizado para depositar os filmes multicamada.

A câmara de deposição possui dois cátodos, ou seja, permite a utilização simultânea de dois alvos, possibilitando assim a deposição de multicamadas em modo não reativo. Entre os dois alvos é colocada uma chapa de aço para minimizar a contaminação entre ambos e evitar que os fluxos atômicos se misturem. A alimentação do sistema é realizada com recurso a quatro fontes de potência: uma associada ao canhão de iões, outra para a polarização do substrato e as duas restantes para cada um dos cátodos.

O primeiro passo do processo de deposição é a inserção do porta-substratos dentro da câmara de deposição. De seguida, é realizado o vácuo primário até se atingir valores de pressão da ordem de 40 Pa. Quando estes valores são alcançados, é fechada a válvula que liga o vácuo primário à câmara e é aberta a gate que liga a bomba turbomolecular à câmara de deposição. Esta bomba secundária permite obter valores de pressão inferiores a 5×10^{-4} Pa, ideais para iniciar o processo de limpeza dos substratos. Este processo inicia-se com a introdução de árgon na câmara de deposição e consiste no aquecimento dos substratos através de bombardeamento eletrónico (“*Heating*”), seguido de uma decapagem iónica com Ar^+ (“*Etching*”), ou seja, com recurso a um feixe de iões Ar^+ são removidos átomos da superfície dos substratos, permitindo melhorar a adesão dos revestimentos ao substrato.

Uma vez terminado este processo, é introduzido mais argon na câmara de deposição, o que origina um aumento da pressão no interior da câmara. A pressão de deposição desejada ($4,0 - 4,5 \times 10^{-1}$ Pa) é obtida fechando ligeiramente a gate junto à bomba turbomolecular. O canhão de iões é desligado 1 min após o início da deposição. A deposição é iniciada assim que se liga a fonte de potência associada ao alvo do metal selecionado para a 1ª camada. Para a deposição de multicamadas é necessário ter em conta a velocidade de rotação dos substratos de modo a controlar o tempo que estes demoram a dar uma volta completa. Assim, somente quando os substratos derem uma volta completa, se liga a fonte associada ao outro cátodo. Geralmente, a primeira fonte a ser ligada corresponde ao alvo cujo material confere melhor adesão ao substrato: alvo Al (multicamadas Al/Ni e Al/Pd) ou alvo Ti (multicamadas Ni/Ti). A potência aplicada a cada fonte varia consoante a composição química global pretendida. No caso da produção de multicamadas reativas Me1/Me2, esta composição deve ser aproximadamente equiatômica de forma a obter compostos intermetálicos equiatômicos, já que, para a maioria dos sistemas, correspondem aos maiores valores de entalpia de formação. Depois de determinar as potências a aplicar a cada alvo, é necessário controlar o tempo de deposição para obter a espessura total do revestimento pretendida, e é necessário controlar a velocidade de rotação uma vez que, como referido, esta influencia a espessura da bicamada (período). No final da deposição, as fontes de potência são desligadas por ordem inversa, deixando o tempo necessário para os substratos darem uma volta completa antes de desligar o 2º alvo: Ni (multicamadas Al/Ni e Ni/Ti) ou Pd (multicamadas Al/Pd). Na Tabela 2.1 são apresentados os principais parâmetros de deposição utilizados para cada sistema.

Tabela 2.1. Parâmetros utilizados na deposição dos filmes multicamada Me1/Me2.

	Velocidade de rotação (rpm)	Pressão de deposição (Pa)	Tempo de deposição (min)	Densidade de potência (Wmm^{-2})
Al/Pd	2,0/4,0	$4,0 \times 10^{-1}$	25/26	$4,0 \times 10^{-2}$ (Alvo Al) $2,3 \times 10^{-2}$ (Alvo Pd)
Al/Ni	2,1/4,1	$4,5 \times 10^{-1}$	30	$4,1 \times 10^{-2}$ (Alvo Al) $3,2 \times 10^{-2}$ (Alvo Ni)
Ni/Ti	3,0	$4,0 \times 10^{-1}$	30	$7,6 \times 10^{-2}$ (Alvo Ti) $2,6 \times 10^{-2}$ (Alvo Ni)

Por forma a confirmar a composição química equiatômica dos filmes, são realizadas deposições teste para cada sistema. Estas deposições são efetuadas com a velocidade de rotação máxima, para que as camadas individuais apresentem a menor espessura possível e, assim, o filme seja considerado homogêneo. Desta forma, é possível obter a composição química global do revestimento de cada sistema com recurso à técnica de EDS³. Somente após se confirmar a obtenção da composição química global desejada são realizadas as deposições sobre os fios de tungsténio, utilizando os mesmos parâmetros de deposição, variando apenas a velocidade de rotação. Para o sistema Al-Pd, pretende-se produzir multicamadas com períodos de aproximadamente 20 - 25 e 40 - 50 nm, para o sistema Al-Ni os períodos selecionados são da ordem de 12 - 15 e 25 - 35 nm e para o sistema Ni-Ti foram estudados períodos da ordem de 25 - 35 nm. Estes valores foram selecionados uma vez que são os períodos mais promissores para aplicação em processos de ligação [12]. Na Tabela 2.2 são apresentados os filmes produzidos e a respetiva nomenclatura atribuída.

Tabela 2.2. Nomenclatura atribuída aos filmes multicamada.

Nomenclatura atribuída	Multicamada	Período (nm)	Espessura do revestimento* (µm)	Diâmetro do fio (mm)	Modo de ignição
Al/Pd_0,2_25_I	Al/Pd	25	2,1	0,20	I
Al/Pd_0,2_25_II	Al/Pd	25	2,1	0,20	II
Al/Pd_0,05_25_II	Al/Pd	25	2,1	0,05	II
Al/Pd_0,2_50_I	Al/Pd	50	2,2	0,20	I
Al/Ni_0,2_25_I	Al/Ni	25	2,3	0,20	I
Al/Ni_0,2_25_II	Al/Ni	25	3,4	0,20	II
Al/Ni_0,2_25_II_rep**	Al/Ni	25	2,3	0,20	II
Al/Ni_0,05_25_II	Al/Ni	25	2,3	0,05	II
Al/Ni_0,2_12_I	Al/Ni	12	2,2	0,20	I
Al/Ni_0,2_12_II	Al/Ni	12	2,2	0,20	II
Al/Ni_0,05_12_II	Al/Ni	12	2,2	0,05	II
Ni/Ti_0,2_25_II	Ni/Ti	25	2,9	0,20	II
Ni/Ti_0,05_25_II	Ni/Ti	25	2,8	0,05	II

* Espessura medida por perfilometria no substrato de silício colocado junto ao fio.

** Repetição.

³ Do inglês, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*.

2.2.3. Ignição

A etapa após a deposição são os testes de ignição cujo objetivo é despoletar a reação autopropagável. Parte das amostras revestidas é direcionada para os processos de caracterização imediatamente após deposição para confirmar o período da bicamada e a espessura total, enquanto as restantes são sujeitas a ignição elétrica. A ignição é efetuada utilizando uma voltagem de 9V e é realizada de dois modos diferentes: modo I) a ignição é feita localmente sobre o revestimento, e modo II) os terminais elétricos são posicionados nas extremidades não revestidas do fio de W, fazendo passar a corrente através deste.

2.3. Técnicas de caracterização

2.3.1. Perfilometria

A espessura total dos revestimentos é determinada recorrendo à técnica de perfilometria. Para tal, é utilizado um procedimento que consiste em percorrer amostras de Si revestidas com um estilete mecânico e, desta forma, registar as variações na superfície. Após remover a gota de nitreto de boro colocada sobre o substrato de silício antes da deposição, é realizado o perfil da superfície que permite observar e determinar a altura do degrau provocado pela ausência de revestimento no local da gota. A altura observada corresponde à espessura total do revestimento. Conhecendo a espessura total dos filmes é possível estimar a espessura da bicamada sabendo a velocidade de rotação e o tempo de deposição, como referido no capítulo 1.

Neste trabalho, foi utilizado um perfilómetro Perthometer S4P V2.3 da Mahr com filtro de 0,8, existente no Laboratório de Ensaios, Desgaste e Materiais do Instituto Pedro Nunes.

2.3.2. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM⁴) permite obter detalhes sobre a morfologia e microestrutura da superfície e secção transversal dos filmes. Com recurso a um feixe de eletrões, a superfície da amostra é analisada ponto a ponto e são detetados diversos

⁴ Do inglês, *Scanning Electron Microscopy*.

sinais resultantes da interação dos elétrons com a amostra [27], [28]. Para que o feixe de elétrons se mantenha focado e não sofra desvios, e para que não ocorra contaminação do filamento, é necessário que o sistema se encontre em vácuo [28]. Os sinais produzidos são derivados de interações elásticas e inelásticas e são posteriormente convertidos numa imagem. São detetados dois tipos de elétrons resultantes das interações: elétrons secundários (SE⁵) e elétrons retrodifundidos (BSE⁶) [28].

O equipamento SEM utilizado está equipado com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) que é uma técnica de análise química. Durante o bombardeamento de elétrons da análise SEM são emitidos raios X provenientes do material. Estes raios X são característicos de cada elemento, pelo que permitem obter a composição química do revestimento de modo semi-quantitativo [29].

A preparação dos substratos de silício para observação por SEM é efetuada imediatamente antes da observação. O processo consiste em riscar a parte não revestida do substrato de silício com uma caneta de diamante e a fratura é auxiliada pelo posicionamento de uma agulha no local riscado. Após a fratura do substrato, este é introduzido na câmara onde será realizado vácuo. Os fios de W revestidos observados por SEM são primeiramente cortados com recurso a um alicate e posteriormente colados com fita-cola de carbono a um pino que é introduzido no microscópio.

A análise SEM foi realizada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) com recurso a um microscópio eletrónico FEI QUANTA 400FEG de alta resolução e as imagens foram adquiridas com uma tensão de aceleração de 15kV (Figura 2.3).

⁵ Do inglês, *Secondary Electrons*.

⁶ Do inglês, *Backscattered Electrons*.



Figura 2.3. Microscópio eletrônico de varrimento do CEMUP.

2.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é utilizada para analisar em maior detalhe os fios revestidos, antes e após ignição, e fornece informação sobre a microestrutura dos filmes, bem como sobre a sua composição química e física [29] [30]. Esta técnica baseia-se na passagem de um feixe de elétrons através de uma amostra muito fina, com a qual interagem e, tal como no SEM, a análise deve ser efetuada em vácuo. A imagem TEM é formada por zonas mais claras, aquelas em que o feixe de elétrons transmitido atravessa a amostra, e zonas mais escuras, que correspondem a elementos mais pesados ou regiões onde os elétrons sofreram difração. Em amostras cristalinas, a orientação dos planos de átomos de um cristal define a passagem ou difração dos elétrons, sendo possível ao utilizador rodar a amostra em qualquer ângulo [29]. Alguns equipamentos TEM permitem obter um padrão de difração de elétrons a partir do qual é possível determinar os planos de átomos presentes [29].

Como referido, a amostra deve ser suficientemente fina de modo a permitir a passagem dos elétrons, geralmente com espessuras inferiores a 200 nm [30]. Assim, é essencial que seja preparada com a devida atenção e rigor. Para este trabalho, as amostras foram preparadas com recurso a feixe de iões focado, FIB⁷ (FEI Quanta 3D 200 Dual Beam).

⁷ Do inglês, *Focused Ion Beam*.

Nesta técnica é utilizado um feixe de iões de Gálio que percorre a superfície da amostra. Este feixe desgasta uma pequena área do revestimento até obter uma fina membrana de revestimento com aproximadamente 100 nm de espessura. A membrana é posteriormente inserida numa grelha de cobre que é introduzida no microscópio para análise do revestimento [30].

A caracterização dos revestimentos foi efetuada na Academia de Ciências da Polónia, no Instituto de Metalurgia e Ciência dos Materiais. O equipamento TEM utilizado corresponde a um microscópio FEI Tecnai G2 FEG SuperTWIN equipado com detetores EDS e de campo escuro anular de elevado ângulo (HAADF⁸). Com vista a obter a composição fásica, foram adquiridos padrões de difração de eletrões (SAED⁹), indexados utilizando software Process Diffraction®.

⁸ Do inglês, *High Angular Annular Dark-Field*.

⁹ Do inglês, *Selected Area Electron Diffraction*.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados mais relevantes do trabalho realizado, no decurso do qual fios de tungsténio de diâmetro 0,05 e 0,20 mm foram revestidos com multicamadas Al/Ni, Ni/Ti e Al/Pd. Para alguns fios, sistemas e períodos de multicamada foram realizadas 2 deposições idênticas com vista a testar os dois modos de ignição. Os fios revestidos utilizados para ignição local (modo I) foram cortados em diferentes secções para permitir um maior aproveitamento do fio, tornando assim possível a caracterização das multicamadas antes e depois da ignição. Para efeitos comparativos, foram também caracterizados alguns substratos de silício revestidos com filmes multicamada Al/Ni e Al/Pd (após deposição).

No caso do sistema Al-Pd, o objetivo foi depositar filmes multicamada com períodos da ordem de ≈ 25 e 50 nm, enquanto para as multicamadas Al/Ni pretendeu-se depositar filmes com períodos de ≈ 12 e 25 nm. Estes períodos foram selecionados por serem aqueles que apresentam melhores resultados em processos de ligação. Relativamente ao sistema Ni-Ti, menos energético, foram apenas estudadas multicamadas com períodos nominais da ordem de 25 nm.

A nomenclatura atribuída aos diferentes filmes multicamada, apresentada na Tabela 2.2, indica a multicamada, o diâmetro do fio, o período pretendido e o modo de ignição a que cada fio posteriormente foi sujeito.

Neste trabalho foi utilizado um novo porta-substratos constituído inteiramente por cobre, incluindo os varões roscados que, no porta-substratos anteriormente utilizado, não eram constituídos por este material.

Antes das deposições nos fios, foram realizadas deposições teste sobre silício com velocidade de rotação elevada. Deste modo, as espessuras das camadas individuais são suficientemente pequenas para que o filme seja considerado como sendo homogéneo, permitindo assim determinar a composição química global. Após as deposições teste e a determinação da composição química, pode ser necessário ajustar a potência dos alvos de modo a obter a composição química global equiatómica desejada. Uma vez otimizada a

potência aplicada a cada alvo, são realizadas deposições selecionando a velocidade de rotação e o tempo de deposição de modo a alcançar as características pretendidas para as multicamadas.

Como referido anteriormente, o alvo de Ni possui 7% pd de vanádio para o tornar não ferromagnético [31]. Como tal, quando se depositam multicamadas Ni/Me, é necessário ter em consideração a presença de vanádio.

3.1. Após deposição

3.1.1. Filmes multicamada Al/Pd

Para cada deposição efetuada, é colocado um substrato de silício na face do porta-substratos. Para além disso, nalguns casos também é colocado um substrato de silício junto à base do fio para verificar a diferença de espessura associada à distância aos alvos (cf Figura 2.1). Na Figura 3.1 são apresentadas imagens SEM de um revestimento multicamada Al/Pd onde são visíveis as diferenças de espessuras nos dois substratos de silício. Como se pode observar nas imagens SEM de eletrões retrodifundidos (Figura 3.1 a) e b)), a espessura do filme multicamada é cerca de 2 vezes inferior no substrato de silício junto ao fio. Este resultado demonstra que a espessura medida no substrato da face do porta-substratos não é representativa da espessura dos filmes depositados sobre fio de W, e evidencia a influência da distância dos substratos aos alvos na espessura total dos revestimentos e, por conseguinte, no período da multicamada. De notar que o substrato de Si na face do porta-substrato tem uma distância aos alvos de menos 20 mm relativamente ao centro do porta-substratos onde é colocado o fio. No decurso deste trabalho, foi utilizado o valor da espessura total avaliada por perfilometria no silício colocado junto ao fio para estimar o período dos filmes multicamada depositados sobre fios, que posteriormente foram cortados para caracterização e ignição modo I. No caso da ignição pelo modo II, é utilizada a totalidade do fio, pelo que nas deposições não é colocado o substrato de Si junto ao fio.

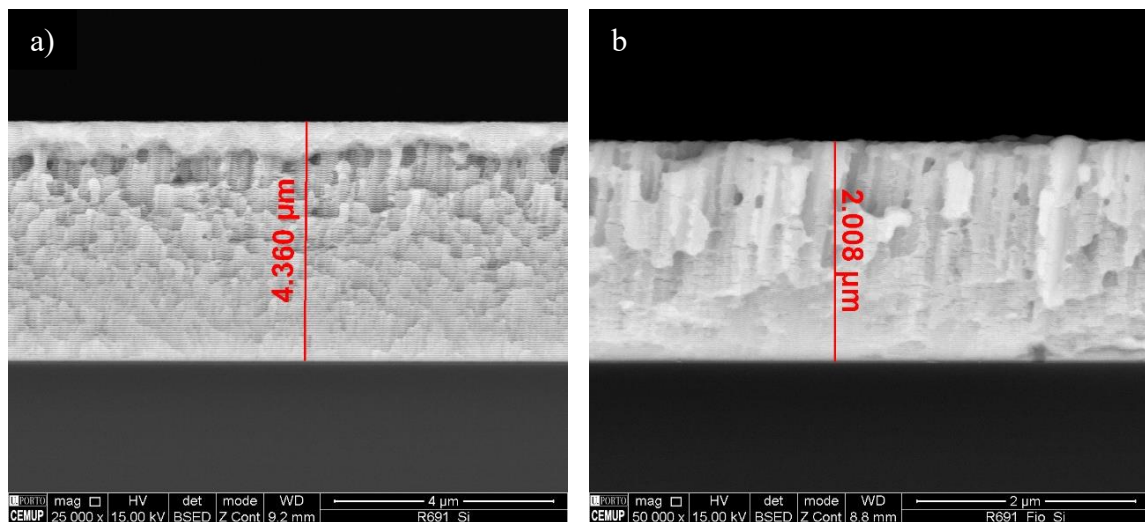


Figura 3.1. Imagens SEM BSE de um filme Al/Pd depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) junto ao fio.

Ao aumentar a ampliação é possível, por SEM, distinguir as camadas alternadas, ricas em alumínio e ricas em paládio, que constituem os filmes depositados sobre silício (Figura 3.2). Nas imagens da Figura 3.2, cuja ampliação é a mesma, é notória a diferença de espessura e período (espessura da bicamada) dos filmes depositados em substratos com diferentes distâncias aos alvos. De acordo com a espessura do filme depositado sobre o silício colocado junto à base do fio, avaliada por perfilometria, e conhecendo o tempo de deposição e velocidade de rotação dos substratos, o período estimado é cerca de 20 nm, ligeiramente inferior ao pretendido (25 nm).

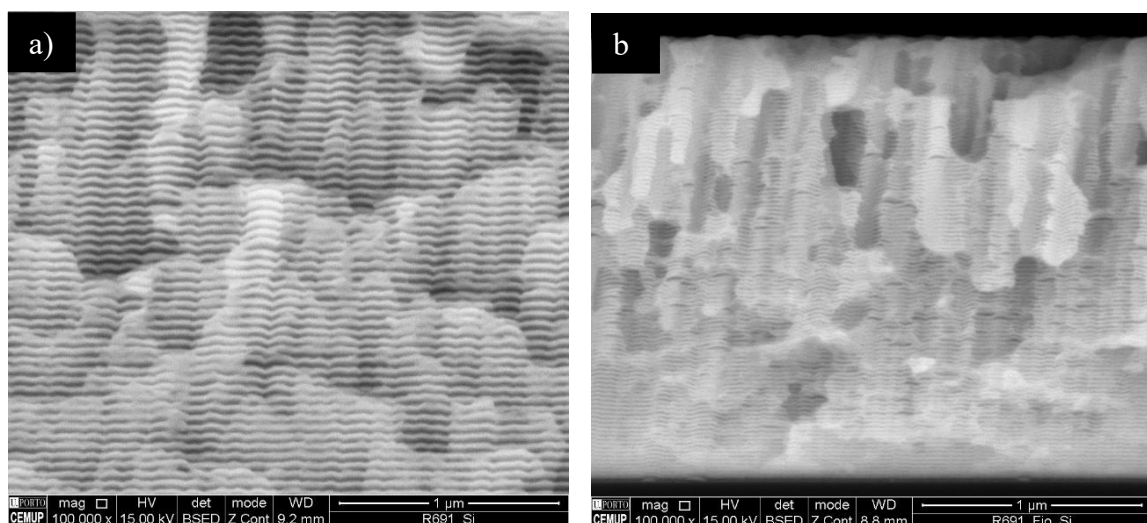


Figura 3.2. Imagens SEM BSE de maior ampliação de um filme Al/Pd depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) no fio. Camadas mais escuras ricas em Al, camadas mais claras ricas em Pd.

A deposição na superfície curva de fios com diâmetros de 0,05 e 0,20 mm constitui um desafio, quando comparada com a deposição sobre substratos de silício planos. A zona correspondente ao topo do fio com $\phi = 0,20$ mm revestido com um filme Al/Pd cujo período nominal é 25 nm (Al/Pd_0,2_25_I) foi analisada por TEM no estado após deposição (Figura 3.3), enquanto a zona mais próxima da base do porta-substratos foi utilizada nos testes de ignição.

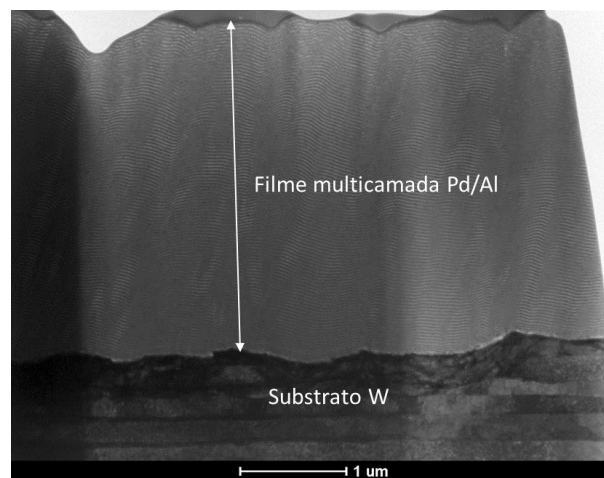


Figura 3.3. Imagem TEM da lâmina do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_I depositado sobre um fio de W preparada por FIB.

Contrariamente ao expectável, neste caso a espessura do filme Al/Pd é de ≈ 3 μm , ou seja, superior à espessura no Si colocado junto à base do fio. Este resultado pode estar associado a uma inclinação do Si devido à dificuldade em fixá-lo junto ao fio. Diferenças de espessura do filme multicamada ao longo do comprimento do fio poderão igualmente contribuir para a disparidade assinalada. De notar que o substrato de Si foi colocado junto à base do fio e a análise TEM foi efetuada na zona correspondente ao topo do fio revestido. Também a superfície curva do fio pode ter influência na espessura do revestimento no fio. Na Figura 3.4 são apresentadas imagens TEM de maior ampliação do mesmo filme multicamada (Al/Pd_0,2_25_I). Nas imagens de campo claro (BF¹⁰) é possível observar ao longo de toda a espessura do filme as camadas alternadas ricas em Al e Pd. As

¹⁰ Do inglês, *Bright-Field*.

camadas ricas em Pd, por ser um elemento mais pesado, aparecem mais escuras, enquanto as camadas de Al são as mais claras.

A deposição sobre a superfície curva de fios de diâmetro submilimétrico não resulta no crescimento colunar tipicamente observado nos filmes depositados por pulverização catódica [31]. No entanto, à parte algumas zonas em que as camadas não se distinguem bem, não é visível a presença de defeitos no filme Al/Pd (Figura 3.4).

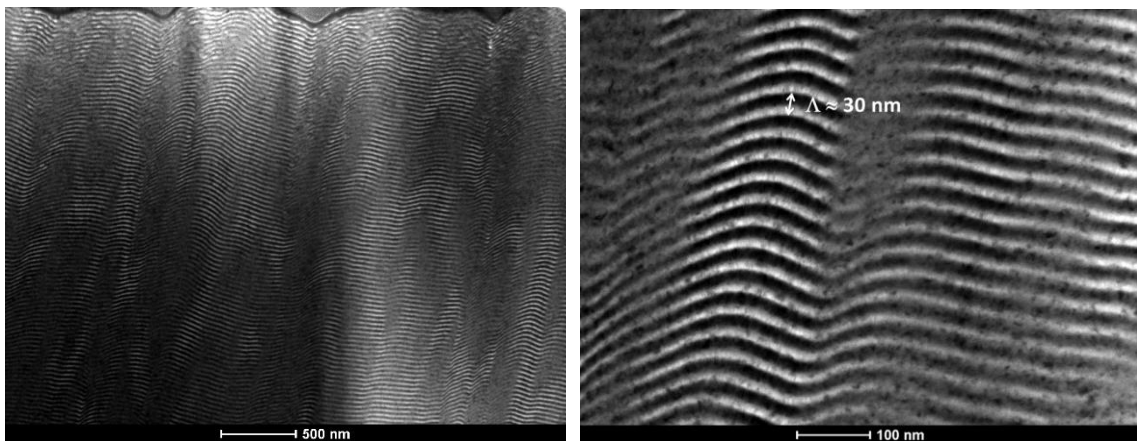


Figura 3.4. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_I depositado sobre um fio de W com diferentes ampliações.

Na imagem de maior ampliação da Figura 3.4 é possível confirmar que o período do filme é aproximadamente 30 nm, sendo ligeiramente superior ao valor nominal. Nesta imagem, sobretudo nas camadas ricas em Al, são observados grãos nanométricos cujo tamanho é limitado pela espessura das camadas individuais.

Em trabalhos anteriores ([21] e [32]), concluiu-se que os filmes multicamada depositados sobre superfícies curvas apresentam mais defeitos e maior irregularidade do que os filmes depositados sobre superfícies planas, como os substratos de silício. Na Figura 3.5 é apresentada uma imagem TEM de um filme multicamada Al/Ni, depositado sobre fio de W ($\phi = 0,20$ mm), com período ≈ 25 nm produzido em [32] num porta-substratos adequado para fios mas diferente daquele utilizado no decurso deste trabalho, onde são visíveis vários defeitos ao longo da espessura do revestimento.

Tendo em consideração que as temperaturas de reação dos sistemas Al-Ni e Al-Pd são próximas e relativamente baixas, e comparando com as imagens TEM do filme

Al/Pd_0,2_25_I (Figura 3.4), concluiu-se que houve uma melhoria no processo de deposição resultante da utilização de um porta-substratos feito inteiramente em cobre.

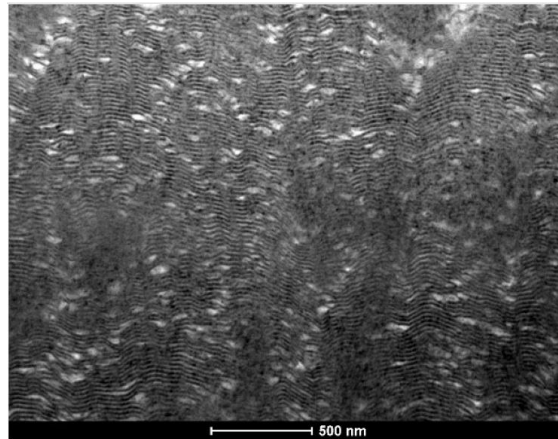


Figura 3.5. Imagem TEM de um filme multicamada Al/Ni produzido em [33].

A título de exemplo, na Figura 3.6 é apresentada uma imagem SEM correspondente ao topo de um filme Al/Pd depositado sobre um fio de W ($\phi = 0,20$ mm) em condições idênticas ao anterior, apenas utilizando uma menor velocidade de rotação dos substratos, por forma a obter um filme multicamada com maior período. A análise SEM permitiu confirmar que o período do filme é próximo do valor nominal de 50 nm.

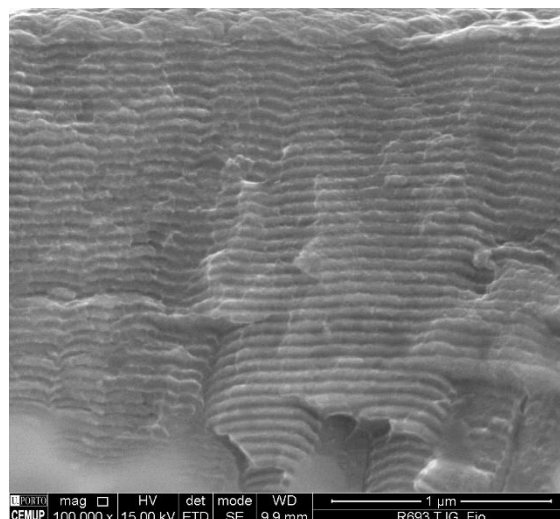


Figura 3.6. Imagem SEM do filme multicamada Al/Pd_0,2_50_I depositado sobre um fio de W.

3.1.2. Filmes multicamada Al/Ni

À semelhança do efetuado com os filmes Al/Pd, também foram depositados filmes multicamada Al/Ni sobre substratos de silício colocados em diferentes posições. Tal como observado anteriormente nos filmes Al/Pd, as imagens SEM da Figura 3.7 revelam que o filme Al/Ni depositado sobre Si colocado junto ao fio também apresenta uma espessura bastante inferior relativamente ao substrato de silício da face do porta-substratos. Assim, conclui-se que a distância aos alvos é um fator determinante para a espessura dos filmes multicamada em estudo. Quanto mais próximo do alvo, maior a espessura do revestimento, uma vez que os átomos do alvo se encontram mais próximos da superfície a revestir e, portanto, sofrem menos desvios, aumentando a taxa de deposição.

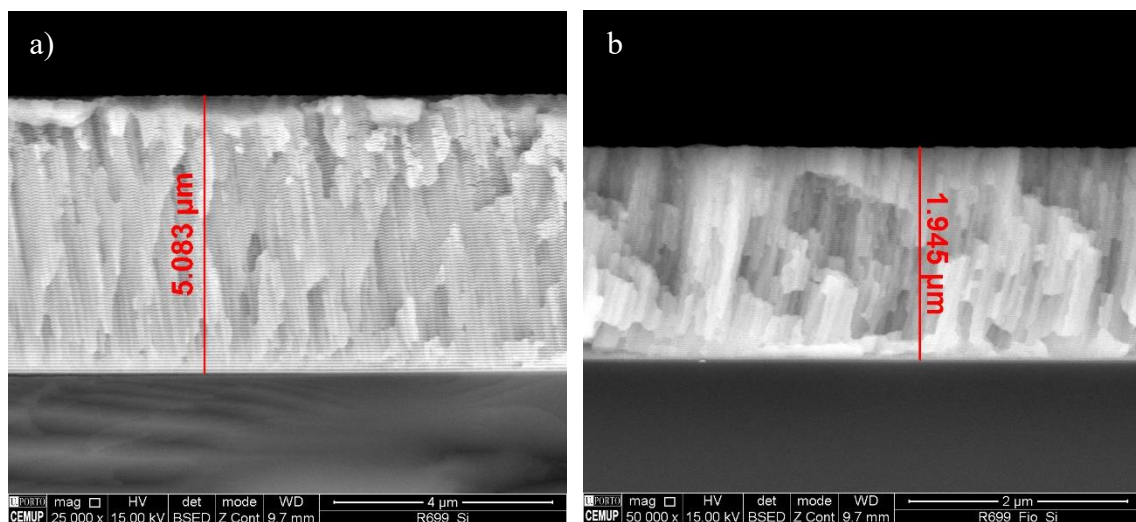


Figura 3.7. Imagens SEM BSE de um filme Al/Ni depositado sobre substrato de silício colado a) na face do porta-substratos e b) junto ao fio.

Para além das diferenças de espessura nos substratos de silício, também podem ocorrer variações de espessura ao longo do comprimento do fio. Com efeito, como se pode observar na Figura 3.8, as imagens SEM de um filme Al/Ni depositado sobre um fio com 0,20 mm de diâmetro e cujo período nominal é 25 nm (Al/Ni_0,2_25_I) apontam nesse sentido.

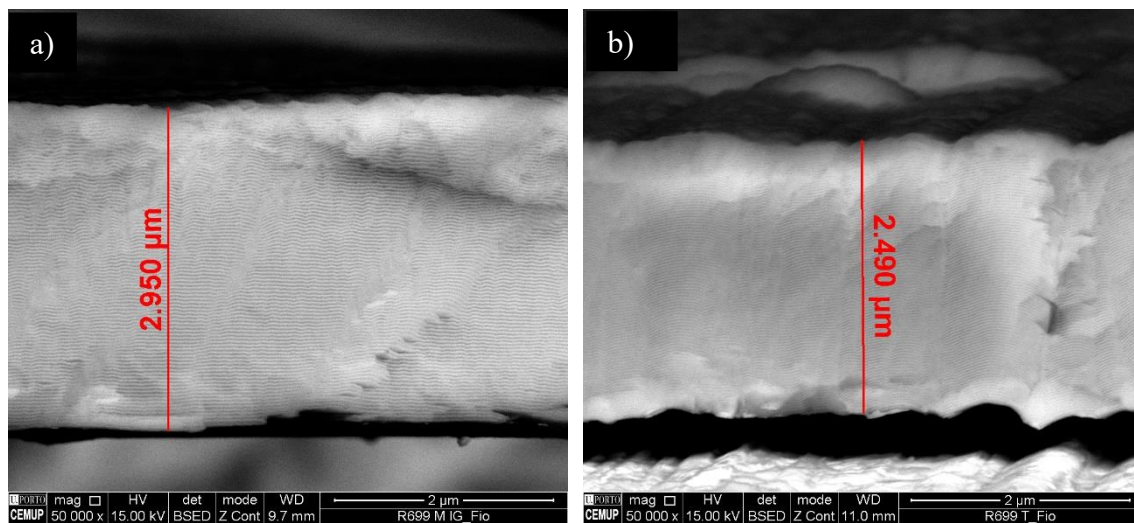


Figura 3.8. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_I em diferentes zonas do fio de W: a) meio e b) topo do fio.

A espessura na zona correspondente ao topo é inferior. Esta variação de espessura ao longo do fio pode estar relacionada com a posição e altura do porta-substratos relativamente aos alvos. Numa análise mais detalhada da multicamada Al/Ni_0,2_25_I é possível confirmar que este filme é praticamente isento de defeitos (Figura 3.9) logo, o novo porta-substratos (todo em cobre) permitiu melhorar a qualidade do revestimento. Num trabalho anterior, focado em filmes multicamada Al/Ni e Ni/Ti depositados sobre fios de W, os filmes do sistema Al-Ni apresentavam mais defeitos e de maiores dimensões [32]. Nas imagens SEM de maior ampliação (Figura 3.9) apenas é visível um ou outro defeito de dimensão reduzida mais junto à superfície do filme (Figura 3.9 a)). Tal como confirmado no trabalho [32] por TEM, também estes pequenos defeitos deverão corresponder a regiões em que ocorreu reação local entre alumínio e níquel com formação da fase Al_3Ni . De acordo com a medida indicada na Figura 3.9 b), e que corresponde a 20 camadas individuais, o período do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_I é de 26 nm, muito próximo do valor pretendido.

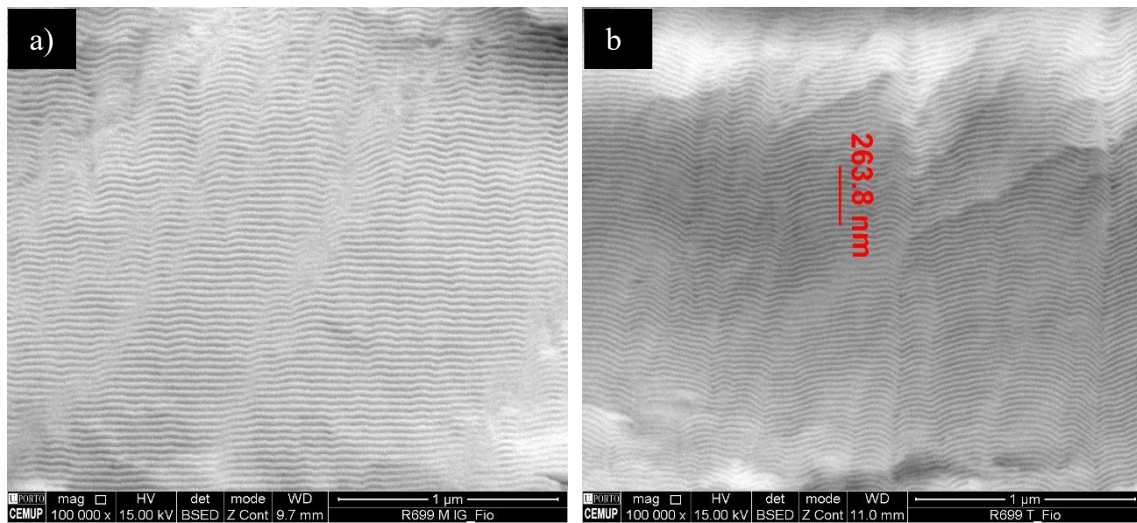


Figura 3.9. Imagens SEM BSE de maior ampliação do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_I em diferentes zonas do fio de W: a) meio e b) topo do fio.

Na Figura 3.10 são apresentadas imagens SEM de um filme multicamada Al/Ni com período nominal de 12 nm, correspondente à zona do meio do fio de tungsténio ($\phi = 0,20$ mm). Mais uma vez se confirma a qualidade do filme e a presença de camadas nanométricas alternadas ao longo de toda a espessura. De notar que neste caso é necessário aumentar a ampliação (foto à direita) de modo a melhor distinguir as camadas individuais e confirmar o período desta multicamada. De acordo com a medida indicada na Figura 3.10, o período é de 16 nm, sendo um pouco superior ao valor pretendido.

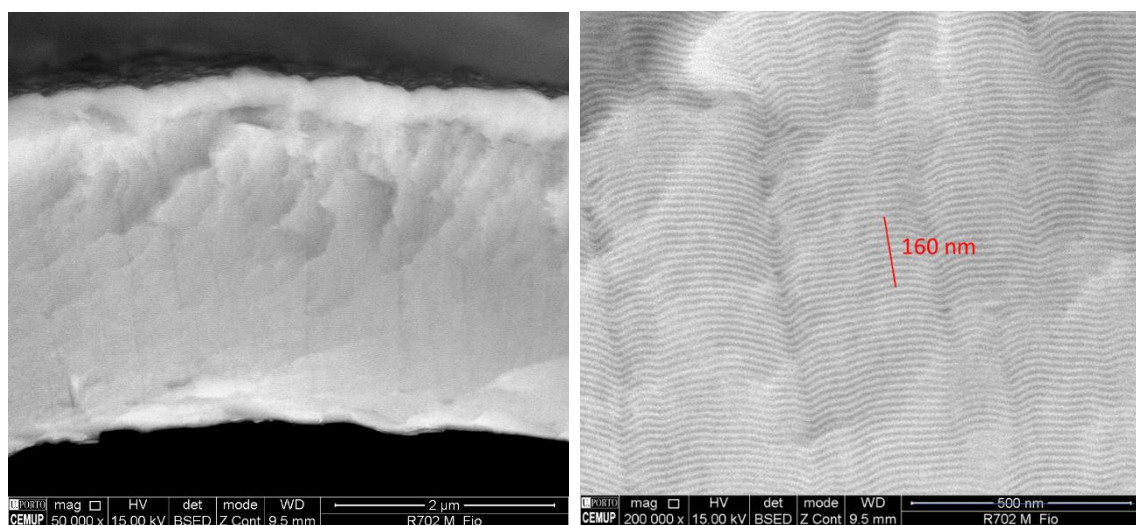


Figura 3.10. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,2_12_I depositado sobre fio de W.

Tal como referido, durante o trabalho [32] foram depositados sobre fios de W filmes Ni/Ti. Como estes filmes não apresentavam defeitos, no presente estudo filmes multicamada do sistema Ni-Ti foram apenas caracterizados após ignição. Neste caso, foi efetuada pela primeira vez ignição pelo modo II.

3.2. Após ignição

Como referido anteriormente, a ignição dos filmes multicamada Me1/Me2 foi efetuada aplicando corrente elétrica de dois modos. No modo I, se a ignição for bem-sucedida, a reação progride da esquerda para a direita como indicado na Figura 1.5. Ao fazer passar corrente através do fio de tungsténio revestido (ignição modo II), a autopropagação ocorrerá da interface substrato/filme para a superfície do filme. De notar que a ocorrência de uma reação autopropagável se caracteriza pela libertação de uma quantidade significativa de calor num curto espaço de tempo, sendo acompanhada por um “*flash*” luminoso. No decurso deste trabalho, não foi observado de forma inequívoca um “*flash*” ao utilizar fios com 0,20 mm de diâmetro, independentemente do sistema multicamada e do modo de ignição.

3.2.1. Filmes multicamada Al/Pd

A zona do fio de W ($\phi = 0,20$ mm) revestido com um filme Al/Pd ($\Lambda \approx 25$ nm) mais próxima da base do porta-substratos foi sujeita a ignição pelo modo I. O fio revestido foi preparado por FIB para análise por TEM após ignição (Figura 3.11). Como se pode observar, não ocorreu reação entre o alumínio e o paládio, pois o filme é constituído por camadas alternadas ao longo de toda a sua espessura, à semelhança das imagens TEM do filme após deposição (cf. Figura 3.4).

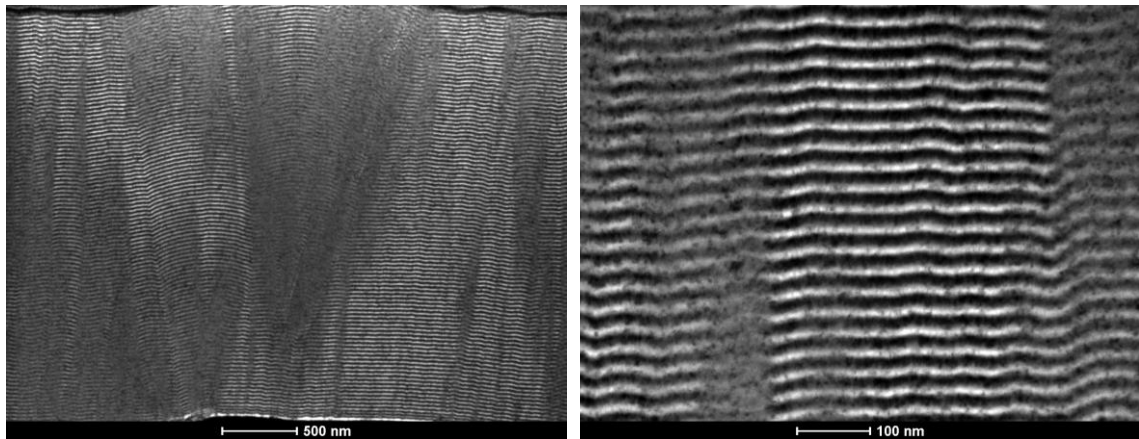


Figura 3.11. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_I após ignição.

A ausência de “*flash*” e a análise TEM indicam que, mesmo para um sistema mais energético, não é possível obter uma reação autopropagável tendo como substrato um fio com 0,20 mm de diâmetro e fazendo a ignição pelo modo I.

Utilizando um filme Al/Pd depositado nas mesmas condições, foi efetuada a ignição pelo modo II, tendo o filme adquirido uma coloração acobreada. Na Figura 3.12 são apresentadas imagens SEM da secção transversal do revestimento Al/Pd_0,2_25_II, obtidas com elétrons secundários e elétrons retrodifundidos. Nestas imagens não é possível distinguir camadas individuais, o que indicia a ocorrência de reação, em consonância com a alteração de cor referida. A imagem BSE (Figura 3.12 b)), sensível ao número atômico, é mais indicada para distinguir camadas alternadas ricas em Al e Pd, mas não é eficaz para observar a morfologia/topografia do filme, ao contrário da imagem adquirida com elétrons secundários (Figura 3.12 a)). Da análise da imagem SE, é possível distinguir um relevo compatível com fratura intergranular. Os grãos, aparentemente equiaxiais, correspondem à fase intermetálica formada pela reação entre Al e Pd durante a ignição. A Figura 3.12 a) permite ainda estimar um tamanho de grão de aproximadamente 100 nm, ou até ligeiramente inferior. A ausência de “*flash*” e o tamanho de grão nanométrico apontam para a ocorrência de reação sem autopropagação.

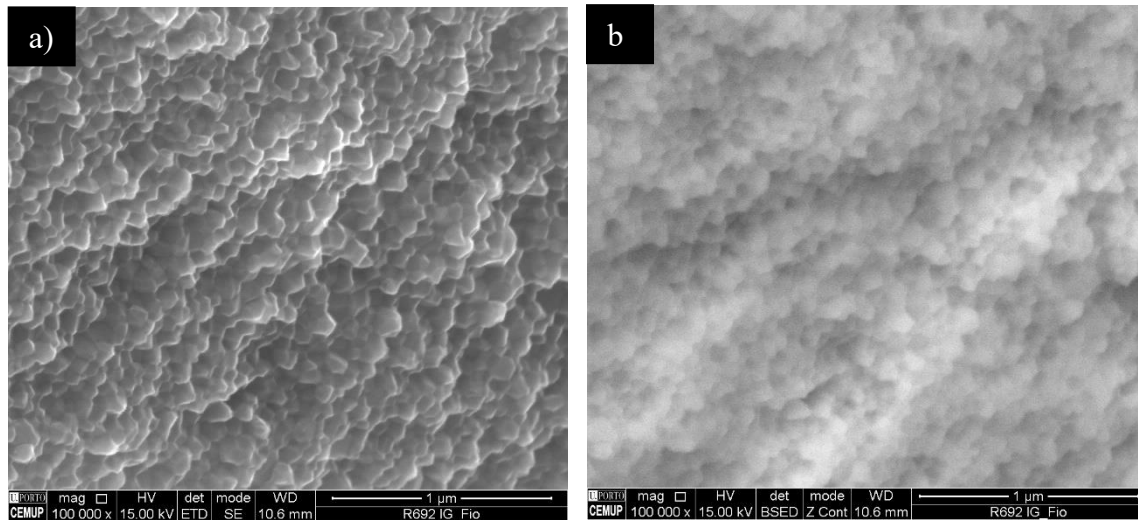


Figura 3.12. Imagens SEM a) SE e b) BSE do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_II após ignição.

A microestrutura do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_II foi observada em maior detalhe por TEM, permitindo confirmar de forma inequívoca a ocorrência de reação. Na Figura 3.13 são apresentadas imagens TEM a diferentes ampliações, nas quais é possível observar uma ligeira variação do tamanho de grão ao longo da espessura do revestimento. Nas imagens de maior ampliação é possível encontrar grãos cujo tamanho varia entre 100 – 200 nm. Apesar de não ter ocorrido autopropagação, este resultado sugere que a temperatura atingida durante a reação foi elevada o suficiente para promover o crescimento de grão. De notar que o tamanho de grão após deposição é limitado pela espessura das camadas individuais, que para uma multicamada com $\Lambda \approx 25$ nm é da ordem de 10 - 15 nm. No caso da aplicação em reparação de fissuras, atendendo à entalpia da reação $\text{Al} + \text{Pd} \rightarrow \text{AlPd}$ (-100 kJmol^{-1} [1]), a temperatura pode, eventualmente, ser suficiente para fundir um material reparador de baixo ponto de fusão.

Na imagem de menor ampliação da Figura 3.13, é notório o destacamento parcial do filme, o que revela falta de adesão entre o filme multicamada e o substrato de tungsténio. Num filme idêntico (Al/Pd_0,2_25_I), não foram observados destacamentos do filme após deposição (cf. Figura 3.3), pelo que a falta de adesão pode estar relacionada com a ignição.

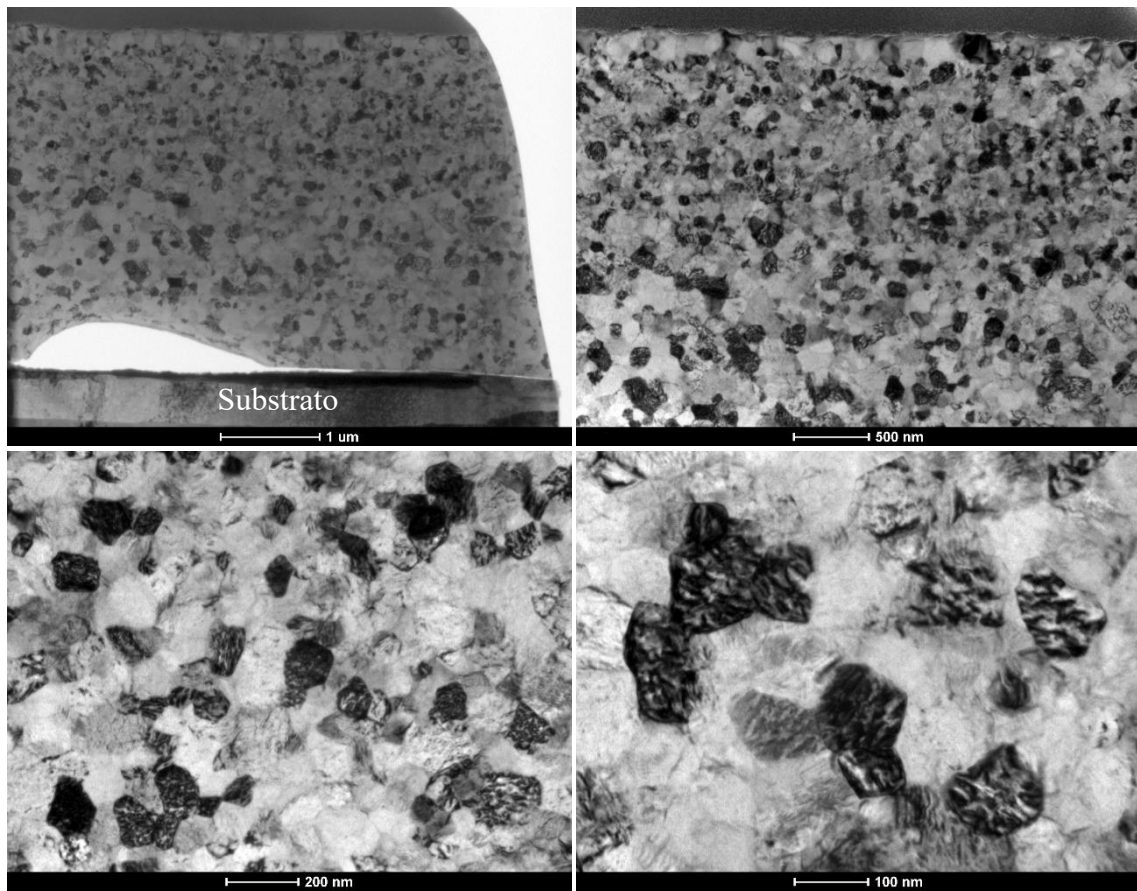


Figura 3.13. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_II após ignição.

Na imagem STEM¹¹ da figura 3.14 estão assinalados, a vermelho, quatro pontos onde foi realizada análise de composição química por EDS. Os resultados de EDS são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química dos pontos assinalados na figura 3.14.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
Al (at. %)	49,8	54,8	53,7	53,4
Pd (at. %)	50,2	45,2	46,3	46,6

¹¹ Do inglês, *Scanning Transmission Electron Microscopy*.

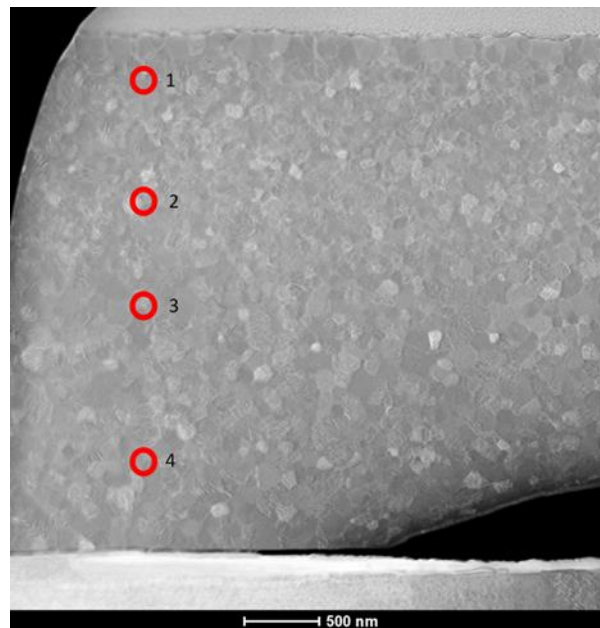


Figura 3.14. Imagem STEM do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_II.

Tal como referido, para cada sistema, as potências associadas a cada um dos alvos foram ajustadas por forma a obter nos filmes multicamada uma composição química global equiatômica. De acordo com os resultados de EDS, próximo da superfície os teores de Al e Pd são idênticos (ponto 1), mas o restante filme é ligeiramente rico em Al. O decréscimo do teor de Al com a espessura pode dever-se a um aumento gradual da voltagem associada ao alvo Al, e conseqüente decréscimo da corrente, no decurso da deposição, o que se traduz por um decréscimo da ejeção de átomos de Al. Apesar de um ligeiro enriquecimento em Al, os grãos resultantes da ignição correspondem à fase intermetálica pretendida, AlPd, como comprovado pela indexação do padrão de difração da Figura 3.15. A coloração acobreada é característica desta fase intermetálica.

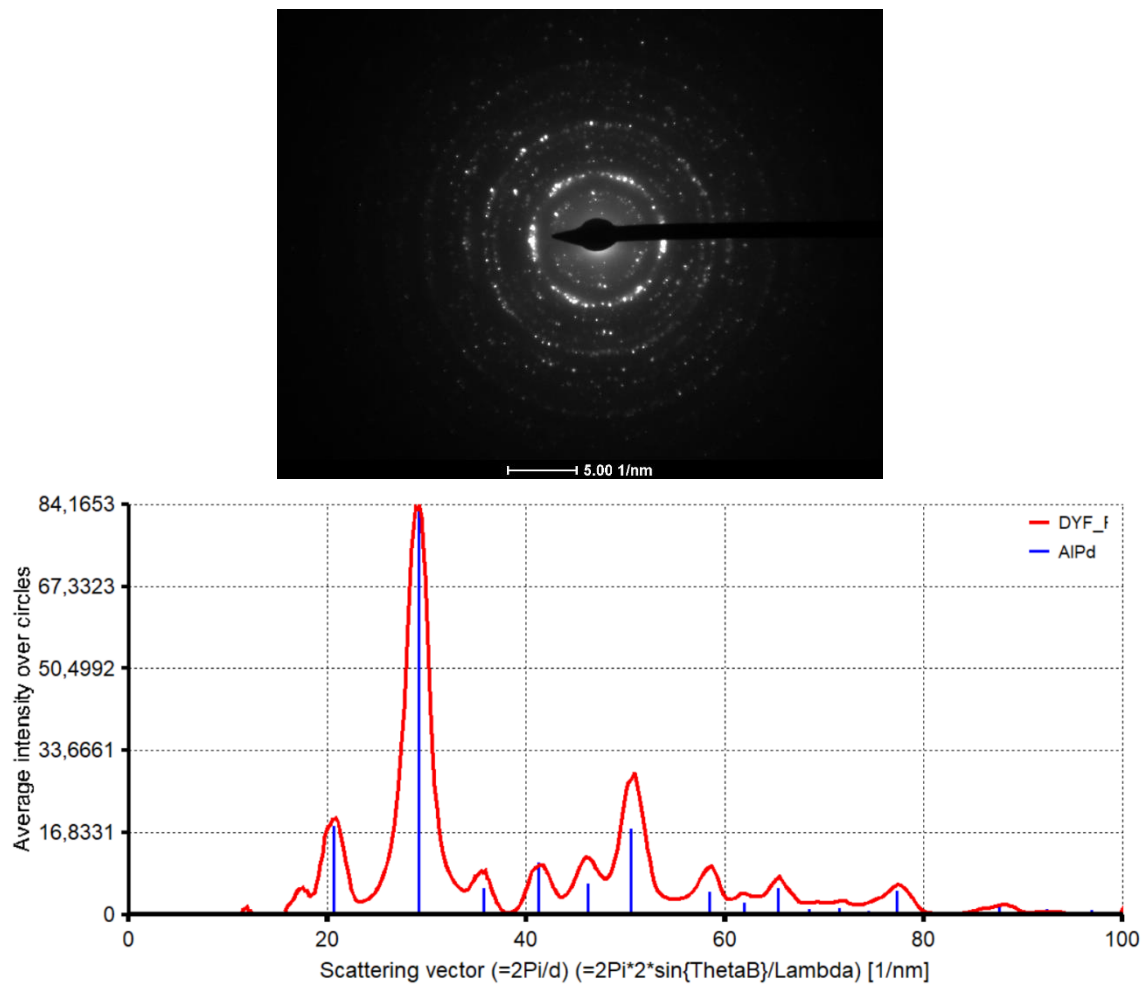


Figura 3.15. Padrão SAED do filme multicamada Al/Pd_0,2_25_II após ignição e respetiva indexação.

Na Figura 3.16 são apresentadas imagens SEM da secção transversal de um filme Al/Pd ($\phi = 0,20$ mm) com período nominal de ≈ 50 nm e sujeito a ignição pelo modo I. À semelhança do observado na Figura 3.12, também parece ter ocorrido fratura intergranular, cujo grão apresenta sensivelmente as mesmas dimensões. Contudo, a Figura 3.12 corresponde a um filme com cerca de 25 nm de período após ignição pelo modo II, enquanto o filme com maior período foi sujeito a ignição pelo modo I. Ao contrário do expectável, após ignição local (modo I) de um filme de menor período (25 nm) a estrutura multicamada não desapareceu (cf. Figura 3.11). Este resultado pode dever-se à zona do fio revestido analisada por SEM estar mais ou menos afastada da zona em que foi efetuada a ignição. Quanto ao filme com ≈ 50 nm de período, de acordo com a análise por SEM, a ignição local parece ter promovido a reação entre Al e Pd (Figura 3.16). No entanto, na parte superior do

filme são perceptíveis vestígios da estrutura multicamada, mais notórios na imagem BSE (Figura 3.16 b)).

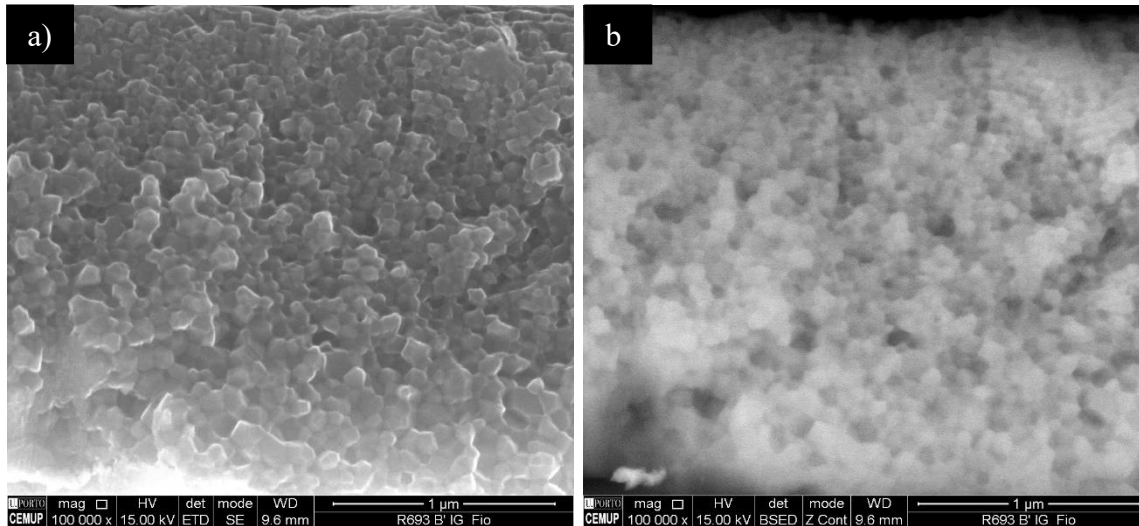


Figura 3.16. Imagens SEM a) SE e b) BSE do filme multicamada Al/Pd_0,2_50_I após ignição.

Foi ainda analisado um filme de Al/Pd (Al/Pd_0,05_25_II) depositado sobre fio de W ($\phi = 0,05$ mm) com período ≈ 25 nm e sujeito a ignição modo II. O resultado obtido após caracterização por SEM é apresentado na Figura Ap.1. do Apêndice A. Os grãos que se observam na imagem apresentam dimensões compreendidas entre 400-600 nm aproximadamente. No entanto, a não observação de um *flash* durante a ignição do filme levanta dúvidas relativamente à ocorrência de autopropagação.

3.2.2. Filmes multicamada Al/Ni

À semelhança do sucedido com os filmes Al/Pd, a ignição pelo modo I de um filme multicamada Al/Ni com período ≈ 25 nm depositado sobre fio de W ($\phi = 0,20$ mm) não promoveu a ocorrência de reação com formação de fase(s) intermetálica(s). Com efeito, nas imagens SEM da Figura 3.17 distinguem-se camadas alternadas ricas em Al e ricas em Ni ao longo da espessura do revestimento, tal como num filme após deposição. Até a presença de pequenos defeitos, sobretudo junto à superfície do filme, é semelhante ao observado em filmes Al/Ni depositados utilizando o porta-substratos em cobre especialmente desenvolvido para o revestimento de fios [21].

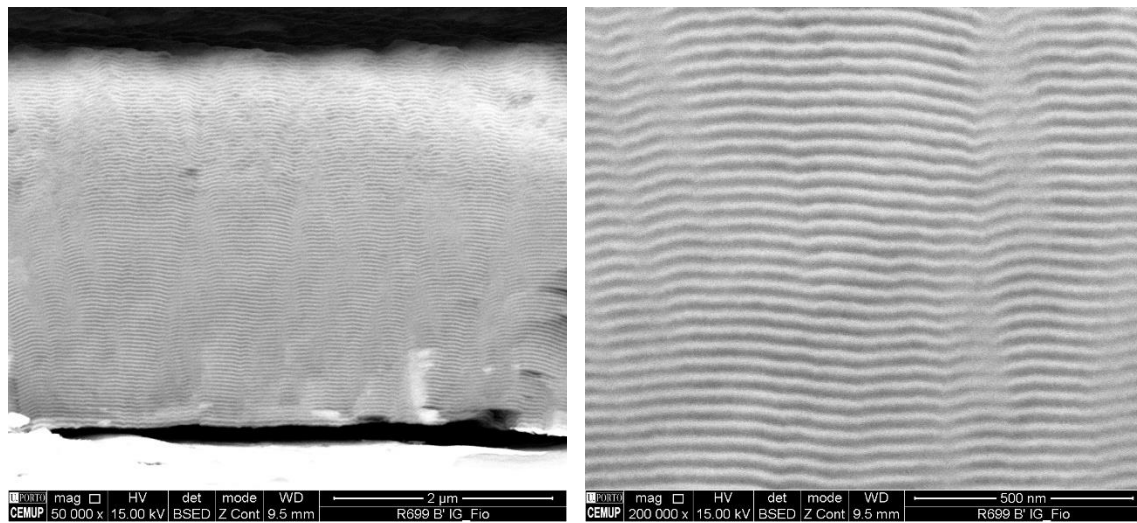


Figura 3.17. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_I após ignição.

A ignição de um filme idêntico, mas pelo modo II, promoveu o desaparecimento da estrutura multicamada, como se pode confirmar pelas imagens SEM da Figura 3.18. No entanto, tal como se verificou para os filmes Al/Pd, ocorreu reação, mas sem autopropagação. O filme do sistema Al-Ni apresenta tamanho de grão inferior ao filme Al/Pd (Figura 3.12 versus Figura 3.18). O aumento de temperatura resultante da passagem de corrente através do fio de tungstênio é suficiente para que ocorra reação entre Al e Ni. De notar que as temperaturas de reação no caso do sistema Al-Ni são relativamente baixas, inferiores a 300°C [12].

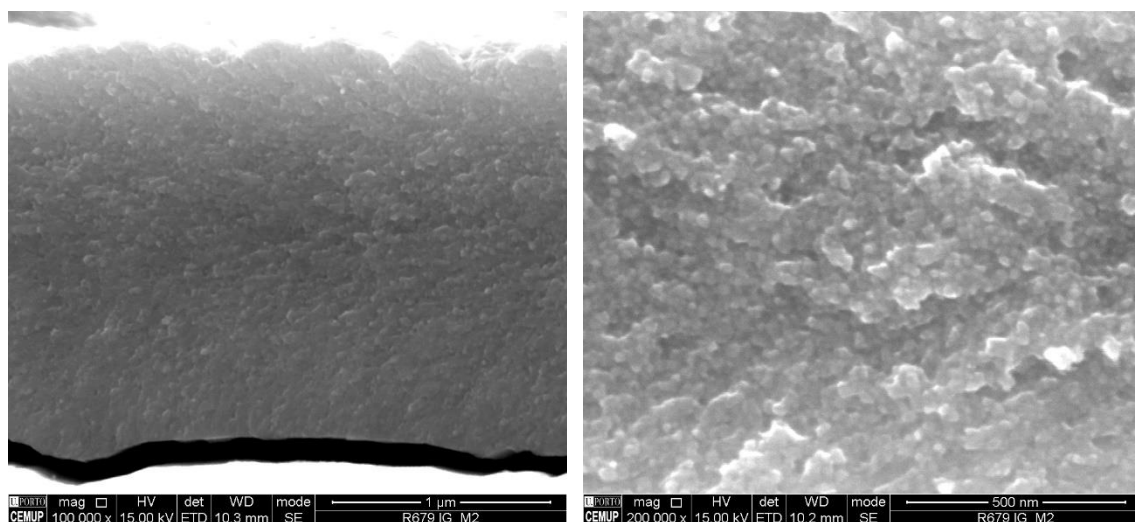


Figura 3.18. Imagens SEM SE do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_II após ignição.

O filme Al/Ni_0,2_25_II foi observado por TEM (Figura 3.19), o que permitiu verificar que a reação ocorreu sem autopropagação, pois os grãos formados apresentam dimensões de apenas alguns nanômetros (< 50 nm). Este resultado é consentâneo com a não observação de um “flash” durante a ignição.

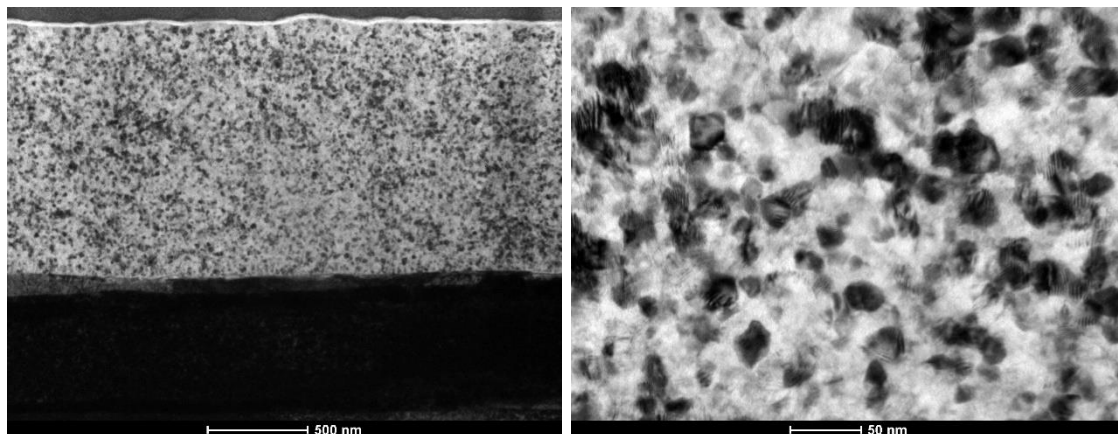


Figura 3.19. Imagens TEM do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_II.

Com o intuito de compreender a ocorrência de reação ao fazer passar corrente através dos fios revestidos, a deposição sobre fio de W ($\phi = 0,20$ mm) de um filme Al/Ni com 25 nm de período nominal foi repetida. O fio revestido com o filme Al/Ni_0,2_25_II_rep foi sujeito a ignição pelo modo II aplicando 9 V, mas aumentando a intensidade de corrente. Na Figura 3.20 são apresentadas as imagens SEM deste filme.

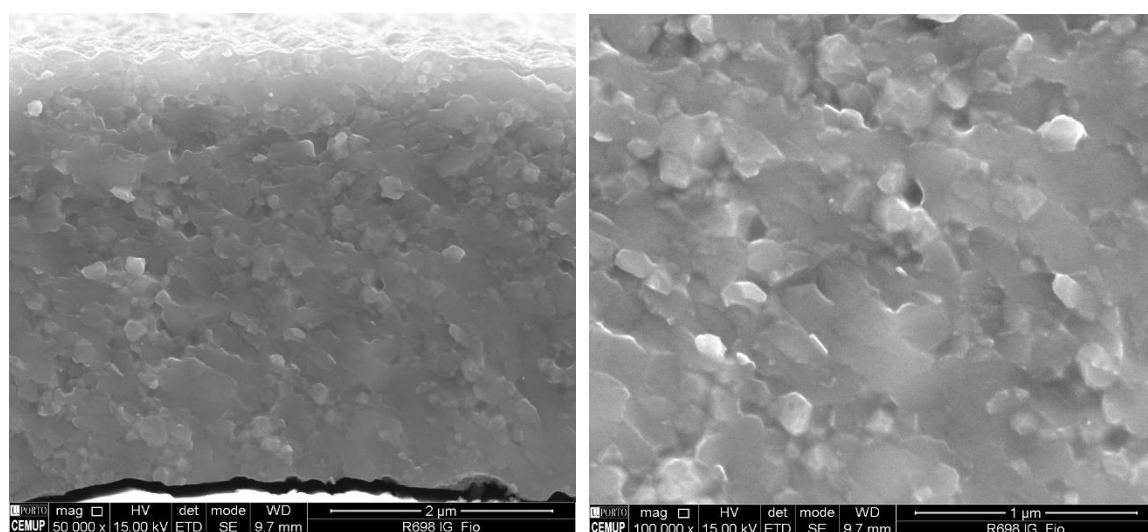


Figura 3.20. Imagens SEM do filme multicamada Al/Ni_0,2_25_II_rep após ignição.

Tal como no filme apresentado na Figura 3.18, é possível observar uma fratura intergranular. No entanto, de acordo com as imagens SEM apresentadas, o tamanho de grão é maior ao aumentar a intensidade de corrente durante a ignição. Ao aumentar a corrente, aumenta a temperatura, o que justifica o crescimento do grão. Na imagem da direita da Figura 3.20, cuja ampliação é a mesma da imagem da esquerda da Figura 3.18, são perceptíveis grãos com tamanhos até cerca de 250 nm.

Como referido, foram depositados sobre fios com 0,20 mm de diâmetro, filmes Al/Ni com período ≈ 12 nm, pois tinham permitido assistir com sucesso o processo de ligação por difusão. A análise SEM deste filme após ignição pelo modo II (Figura 3.21) revelou uma espessura significativamente inferior à observada num filme depositado em condições idênticas e cujas imagens após deposição foram apresentadas na secção 3.1 (Figura 3.10).

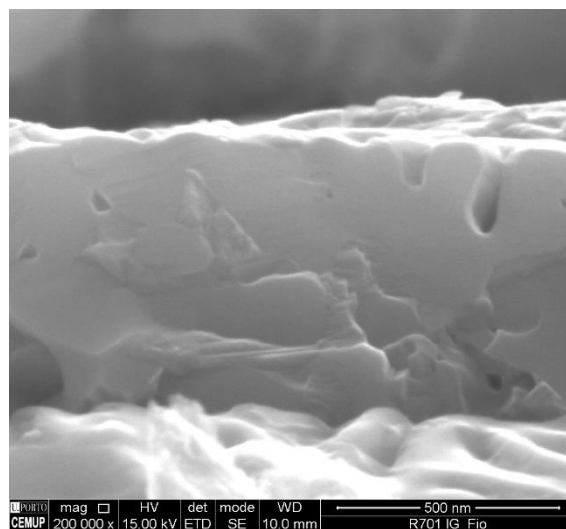


Figura 3.21. Imagem SEM do filme multicamada Al/Ni_0,2_12_II após ignição.

Também a análise por TEM (Figura 3.22) revelou um filme com uma espessura reduzida, da ordem de 500 nm, e uma microestrutura distinta das até então observadas, constituída por vários grãos de grande dimensão.



Figura 3.22. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Ni_0,2_12_II após ignição.

Por forma a esclarecer os resultados do filme Al/Ni_0,2_12_II, foi realizada, no TEM, uma análise EDS pontual para determinar a composição química dos grãos observados. Os resultados demonstraram que o filme era rico em tungstênio e oxigênio, revelando a formação de óxido de tungstênio na superfície do fio. A falta de adesão dos filmes após ignição, já mencionada anteriormente, terá levado ao seu destacamento, pelo que não foi possível caracterizar o filme Al/Ni_0,2_12_II após ignição. Já o filme com menor período sujeito a ignição pelo modo I, de acordo com a imagens SEM da Figura 3.23, não reagiu, sendo constituído por camadas alternadas tal como após deposição.

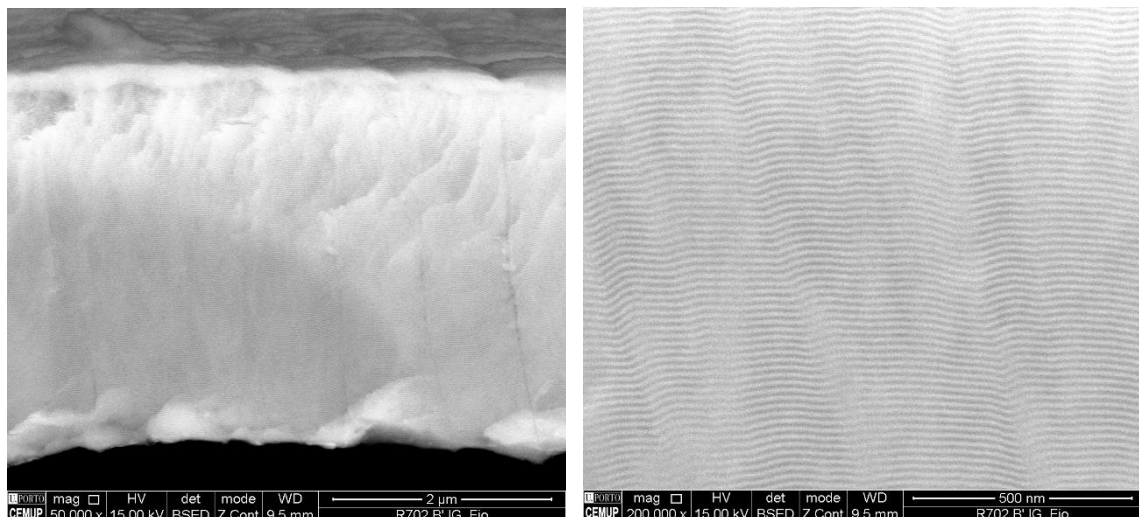


Figura 3.23. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,2_12_I após ignição.

A multicamada Al/Ni com período ≈ 25 nm foi depositada também sobre um fio de W com menor diâmetro ($\phi = 0,05$ mm) de modo a replicar a ocorrência de autopropagação descrita em [21] e [32]. Devido ao reduzido diâmetro, este fio partiu, tendo sido efetuada a ignição pelo modo II nas duas partes, apesar de cada uma apresentar apenas uma extremidade não revestida. Uma das partes foi analisada por SEM e outra por TEM. Na Figura 3.24 são apresentadas as imagens SEM deste filme após a ignição pelo modo II, durante a qual se observou um “flash” não muito intenso. Neste caso, não se distinguem camadas e o tamanho dos grãos observados por SEM é micrométrico, muito superior ao tamanho de grão após deposição que é limitado pela espessura das camadas individuais nanométricas.

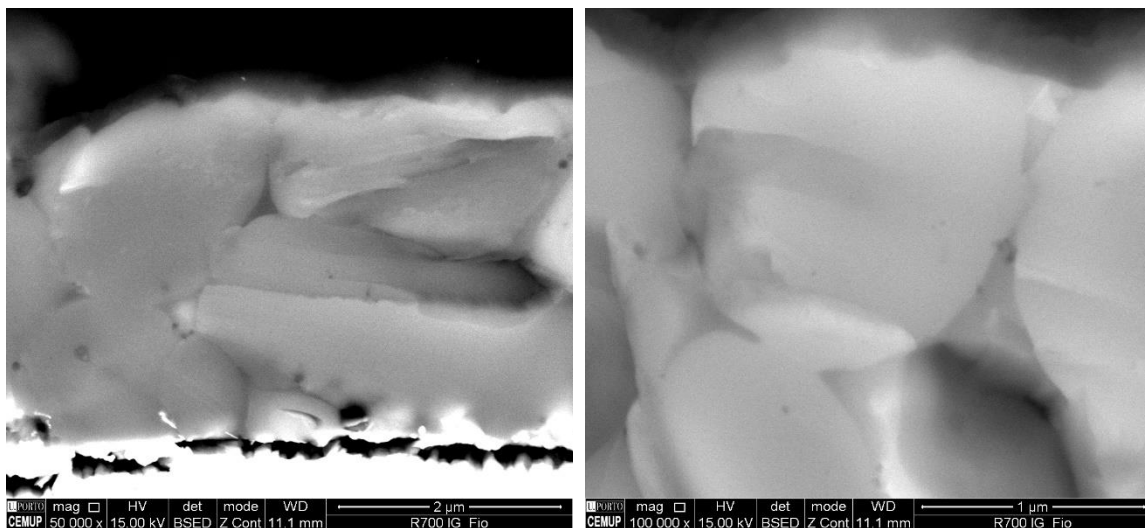


Figura 3.24. Imagens SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,05_25_II após ignição.

De acordo com a análise SEM terá ocorrido autopropagação tal como referido nos trabalhos anteriores. Este resultado confirma o papel determinante do diâmetro dos fios de tungsténio sobre os quais os filmes multicamada são depositados. No entanto, a análise por TEM mostra que a reação ocorreu sem autopropagação, uma vez que na Figura 3.25 são visíveis grãos cujo tamanho é inferior a 100 nm. Mais uma vez a imagem TEM de menor ampliação revela falha de adesão entre o filme e o substrato de W (canto inferior esquerdo).

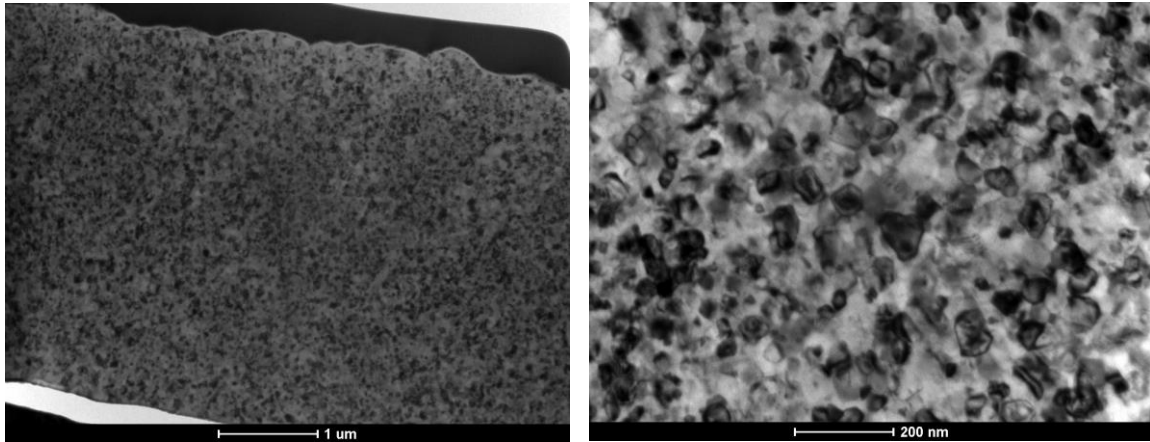


Figura 3.25. Imagens TEM BF do filme multicamada Al/Ni_0,05_25_II após ignição.

A discrepância entre a análise SEM e TEM está relacionada com facto de corresponderem a duas partes do mesmo fio revestido. Como referido, cada uma destas partes tem apenas uma extremidade não revestida, o que dificulta a ignição pelo modo II.

De acordo com o padrão de difração da Figura 3.26 e respetiva indexação, o filme Al/Ni_0,05_25_II corresponde maioritariamente à fase AlNi desejada. A presença da

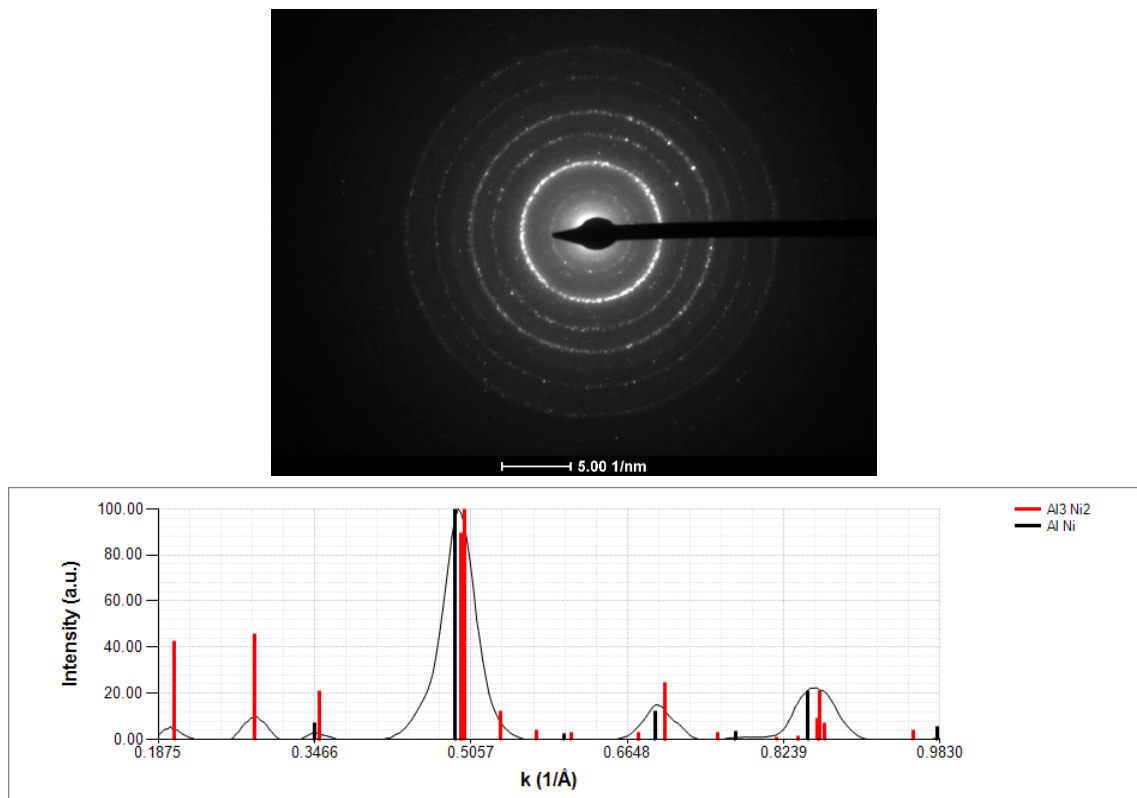


Figura 3.26. Padrão SAED do filme multicamada Al/Ni_0,05_25_II após ignição e respetiva indexação.

fase minoritária Al_3Ni_2 revela um ligeiro enriquecimento em alumínio relativamente à composição química equiatômica pretendida.

Um filme de Al/Ni depositado sobre fio de W ($\phi = 0,05$ mm) com período ≈ 12 nm e sujeito a ignição modo II foi analisado por SEM. As imagens BSE obtidas do filme Al/Ni_0,05_12_II são apresentadas na Figura Ap.2 na qual se observam grãos de dimensão considerável, cujo tamanho varia entre 700 nm e 2 μm , aproximadamente. O tamanho de grão e a observação de um *flash* durante a ignição do filme permitem confirmar a ocorrência de uma reação autopropagável.

3.2.3. Filmes multicamada Ni/Ti

Na Figura 3.27 são apresentadas imagens SEM de um filme multicamada Ni/Ti, depositado sobre um fio de W ($\phi = 0,20$ mm), com período ≈ 25 nm e sujeito a ignição pelo modo II. A ignição, não acompanhada de um “*flash*”, promoveu a reação entre Ni e Ti com o conseqüente desaparecimento da estrutura multicamada. Neste caso, a secção transversal deste filme apresenta “*dimples*”, cuja presença é característica de uma fratura dúctil. Neste tipo de fratura é difícil perceber o tamanho de grão, que por sua vez, permitiria confirmar a ocorrência de reação sem autopropagação.

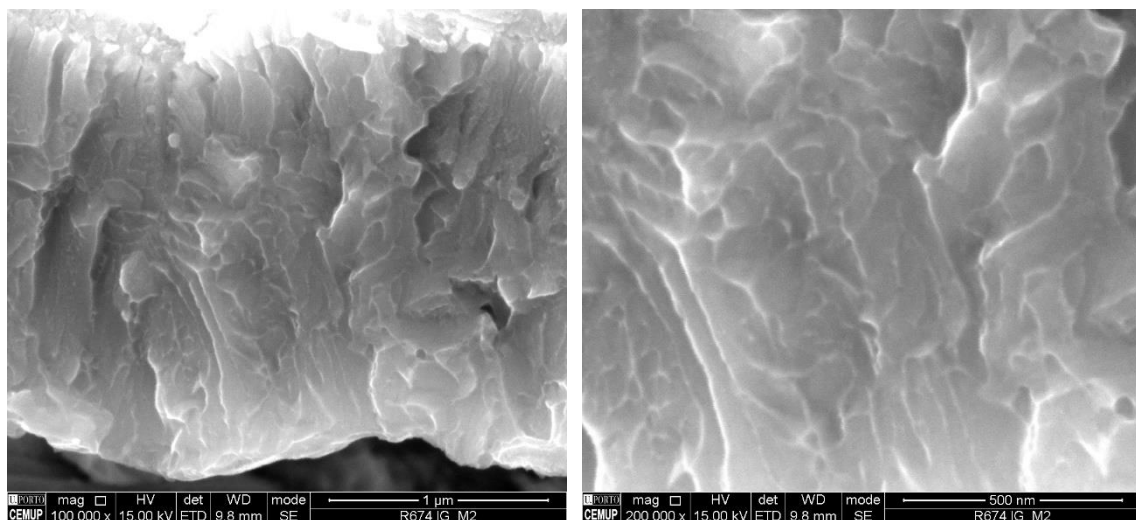


Figura 3.27. Imagens SEM do filme multicamada Ni/Ti_0,2_25_II após ignição.

Com o objetivo de obter uma reação autopropagável num filme do sistema Ni-Ti, menos energético, um filme idêntico, Ni/Ti_0,05_25_II, foi depositado sobre um fio de menor diâmetro ($\phi = 0,05$ mm). Após ignição pelo modo II, o fio foi preparado por FIB para observação em TEM. Contudo, a análise TEM revelou a presença de óxido de tungstênio, ou seja, a ausência do filme em estudo. A falta de adesão conduziu ao destacamento do filme, à semelhança do ocorrido com o filme Al/Ni_0,2_12_II.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve por principal objetivo o desenvolvimento de multicamadas reativas, depositadas sobre fios de tungstênio, a fim de serem utilizadas em atuadores para reparação de fissuras. Para o efeito, fios de W com diâmetros de 0,05 e 0,20 mm foram revestidos com multicamadas Al/Pd, Al/Ni e Ni/Ti, com períodos nominais de 12, 25 e 50 nm.

A análise dos resultados apresentados permitiu concluir que a distância dos substratos aos alvos influencia a taxa de deposição, e consequentemente, o período e a espessura total dos filmes. Deste modo, o silício colocado na face do porta-substratos (20 mm mais próximo dos alvos do que o fio de W) não deve ser utilizado para avaliar a espessura total dos filmes multicamada e estimar o período de modulação.

A utilização de um porta-substratos feito inteiramente em cobre mostrou diminuir consideravelmente os defeitos presentes nas multicamadas Al/Ni, observando-se uma melhoria na qualidade destes filmes. Os filmes Al/Pd, depositados pela primeira vez sobre fios, também não apresentam defeitos ao longo da espessura do revestimento. A observação dos filmes Al/Ni e Al/Pd após deposição permitiu confirmar os períodos de modulação pretendidos.

O sistema Al-Ni, por ser o mais estudado e por já se ter confirmado a ocorrência de autopropagação em fios com $\phi = 0,05$ mm, foi utilizado neste trabalho. Os resultados após ignição mostraram que apenas ocorreu autopropagação na replicação do filme que foi anteriormente bem-sucedido. Os restantes filmes, depositados sobre fios com $\phi = 0,20$ mm, ou não reagiram ou reagiram sem autopropagação, mesmo aumentando a corrente utilizada na ignição. No entanto, como referido, verificou-se uma melhoria no aspeto dos filmes Al/Ni após deposição.

A utilização de um sistema mais energético (Al-Pd) tinha por objetivo alcançar a autopropagação em fios de maior diâmetro (0,20 mm), devido à maior temperatura atingida localmente durante a reação. Este objetivo não foi atingido, uma vez que após ignição alguns filmes não reagiram e, no caso dos filmes multicamada que reagiram, não se observou um

“*flash*” durante a ignição, nem posteriormente se confirmou a ocorrência de autopropagação. No entanto, o tamanho de grão após ignição pelo modo II do filme Al/Pd com 25 nm de período sugere que, mesmo sem autopropagação, a reação entre Al e Pd pode eventualmente atingir temperaturas suficientes para fundir um material reparador de baixo ponto de fusão.

Relativamente ao sistema Ni-Ti, por ser um sistema menos energético e reagir a temperaturas mais elevadas, seria de esperar que ocorresse autopropagação em filmes depositados sobre o fio de menor diâmetro. Contudo, mesmo neste caso, ocorreu reação, mas sem autopropagação.

Os resultados de TEM após ignição mostram zonas em que não há adesão entre os filmes multicamada e os substratos de tungsténio, possivelmente como consequência do processo de ignição. Estas zonas permitem o contacto do substrato com oxigénio, que é responsável pelo aparecimento de óxidos à superfície do fio e pode originar o destacamento total do filme.

TRABALHO FUTURO

Como trabalho futuro, propõe-se a deposição de multicamadas reativas sobre fios com diâmetro $> 0,05$ e $< 0,20$ mm. A utilização de um fio com diâmetro de 0,05 mm mostrou permitir a ocorrência de uma reação autopropagável, no entanto, o manuseamento deste fio é complicado, pelo que neste trabalho foi sobretudo utilizado fio com diâmetro de 0,20 mm. Uma vez que este fio não apresentou os resultados esperados, propõe-se a utilização de um fio de diâmetro intermédio, por exemplo 0,10 mm, como um bom compromisso entre a facilidade de manuseamento e a possibilidade de ocorrência de uma reação autopropagável.

O aparecimento de uma camada de óxido de tungsténio na superfície dos fios após ignição deve-se ao destacamento do filme e à presença de oxigénio no meio envolvente. A camada de óxido de tungsténio que se forma na superfície do fio impede a propagação de calor do fio para o filme multicamada. Assim, de modo a otimizar o processo de ignição, sugere-se a realização da ignição elétrica em atmosfera controlada (e.g. argon ou azoto hidrogenado).

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. P. Wheis, *Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils in Metallic films for electronic, optical and magnetic applications*. Woodhead publishing, 2014.
- [2] A. S. Rogachev, “Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 77, no. 1, pp. 21–37, 2008.
- [3] D. P. Adams, “Reactive multilayers fabricated by vapor deposition : A critical review,” *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 98–128, 2015.
- [4] A. J. Gavens, D. Van Heerden, A. B. Mann, M. E. Reiss, and T. P. Weihs, “Effect of intermixing on self-propagating exothermic reactions in Al/Ni nanolaminate foils,” *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1255–1263, 2000.
- [5] D. P. Adams *et al.*, “Reactive Ni / Ti nanolaminates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 106, pp. 1–8, 2009.
- [6] Ł. Maj, J. Morgiel, M. Szlezzynger, P. Ba, and G. Cios, “Effect of low and high heating rates on reaction path of Ni (V) / Al multilayer,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 193, pp. 244–252, 2017.
- [7] A. S. Ramos, M. T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonka, S. Simões, and M. F. Vieira, “Production of intermetallic compounds from Ti / Al and Ni / Al multilayer thin films — A comparative study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 484, pp. 335–340, 2009.
- [8] A. S. Ramos and M. T. Vieira, “Intermettalic compound formation in Pd/Al multilayer thin films,” *Intermetallics*, vol. 25, pp. 70–74, 2012.
- [9] D. P. Adams *et al.*, “Exothermic reactions in Co/Al nanolaminates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 4, pp. 1–7, 2008.
- [10] T. P. Wheis, *Self-Propagating Reactions in Multilayer Materials in Handook of Thin Film Process Technology*. 1997.
- [11] K. V. Manukyan *et al.*, “Irradiation-enhanced reactivity of multilayer Al/Ni nanomaterials,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11272–11279, 2015.
- [12] A. S. Ramos, A. J. Cavaleiro, M. T. Vieira, J. Morgiel, and G. Safran, “Thermal stability of nanoscale metallic multilayers,” *Thin Solid Films*, vol. 571, pp. 268–274, 2014.
- [13] N. Saoula *et al.*, “Study of the deposition of Ti/TiN multilayers by magnetron sputtering,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1176–1179, 2010.
- [14] Y. Y. Chang, H. Chang, L. J. Jhao, and C. C. Chuang, “Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 350, no. January, pp. 1071–1079, 2018.
- [15] H. Sieber, J. S. Park, J. Weissmüller, and J. H. Perepezko, “Structural evolution and phase formation in cold-rolled aluminum-nickel multilayers,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 7, pp. 1139–1151, 2001.
- [16] O. Emadinia *et al.*, “Cold rolled versus sputtered Ni/Ti multilayers for reaction-assisted diffusion bonding,” *Weld. World*, vol. 60, no. 2, pp. 337–344, 2016.
- [17] A. Cavaleiro and M. T. Vieira, “Engenharia de Superfícies e Degradação e Proteção de Superfícies.” 1995.
- [18] P. J. Kelly and R. D. Arnell, “Magnetron sputtering: A review of recent

- developments and applications,” *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [19] H. M. Urbassek, R. M. Bradley, M. L. Nietiadi, and W. Möller, “Sputter yield of curved surfaces,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 16, pp. 1–9, 2015.
- [20] A. M. Grishin, V. V. Putrolaynen, and M. H. Yuzvyuk, “Ultra-hard amorphous AlMgB14 films RF sputtered onto curved substrates,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 3, pp. 1–9, 2017.
- [21] A. S. Ramos, “Coating of Tungsten Wire with Ni/Al Multilayers for Self-Healing Applications,” *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 574, 2017.
- [22] J. Wang *et al.*, “Room-temperature soldering with nanostructured foils,” *Appl.*, vol. 83, no. 19, pp. 3987–3989, 2003.
- [23] A. Duckham *et al.*, “Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 4, pp. 2336–2342, 2004.
- [24] X. Qiu and J. Wang, “Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils,” *Sensors Actuators A*, vol. 141, pp. 476–481, 2008.
- [25] J. Cao, J. C. Feng, and Z. R. Li, “Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils,” *J. Alloys Compd.*, vol. 466, no. 1–2, pp. 363–367, 2008.
- [26] A. J. Cavaleiro, A. S. Ramos, F. M. B. Fernandes, N. Schell, and M. T. Vieira, “Follow-up structural evolution of Ni / Ti reactive nano and microlayers during diffusion bonding of NiTi to Ti6Al4V in a synchrotron beamline,” *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 275, 2020.
- [27] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.
- [28] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, “Fundamentals of scanning electron microscopy,” *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.*, pp. 1–40, 2007.
- [29] J. Bergström, *Experimental Characterization Techniques*. 2015.
- [30] R. Wirth, “Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale,” *Chem. Geol.*, vol. 261, no. 3–4, pp. 217–229, 2009.
- [31] J. Gachon, A. S. Rogachev, H. E. Grigoryan, E. V. Illarionova, and J. Kuntz, “On the mechanism of heterogeneous reaction and phase formation in Ti / Al multilayer nanofilms,” *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 1225–1231, 2005.
- [32] G. Santos, “Otimização da deposição de filmes multicamada reativos sobre fios de tungstênio,” Universidade de Coimbra, 2019.
- [33] T. B. Massalski, H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Vol. 1, 2 and 3, 1990.

ANEXO A – Diagramas de fase [33]

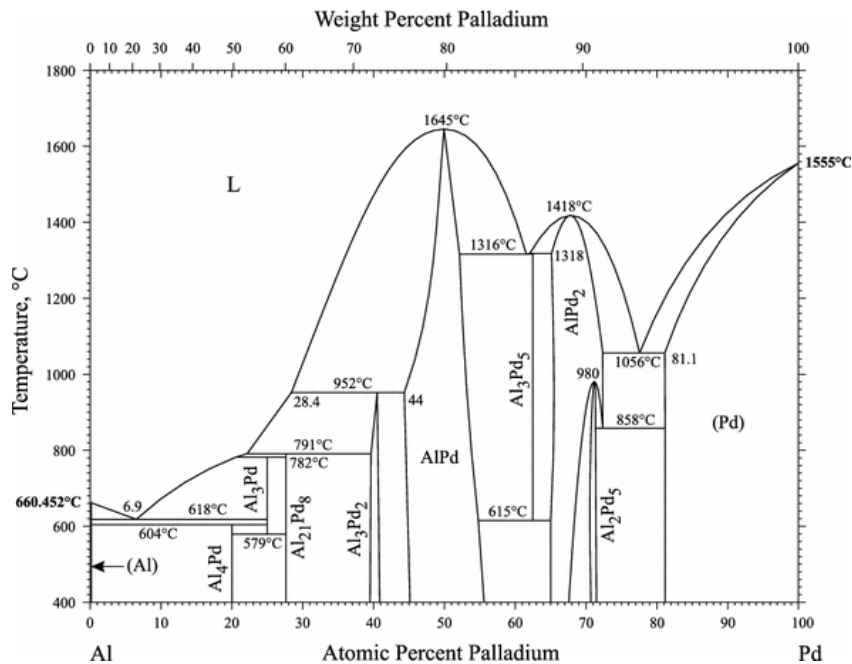


Figura An.1. Diagrama de fase de Al-Pd.

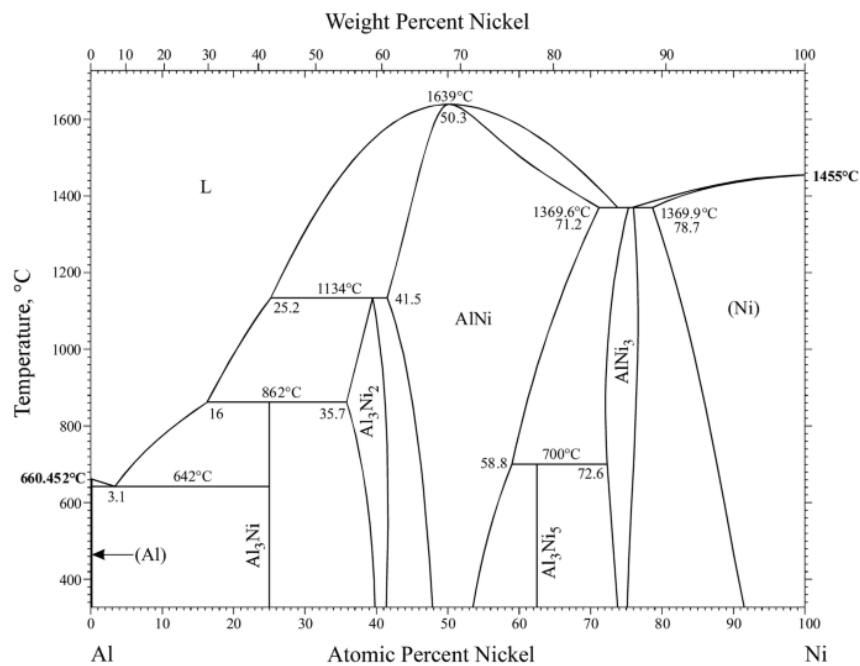


Figura An.2. Diagrama de fase de Al-Ni.

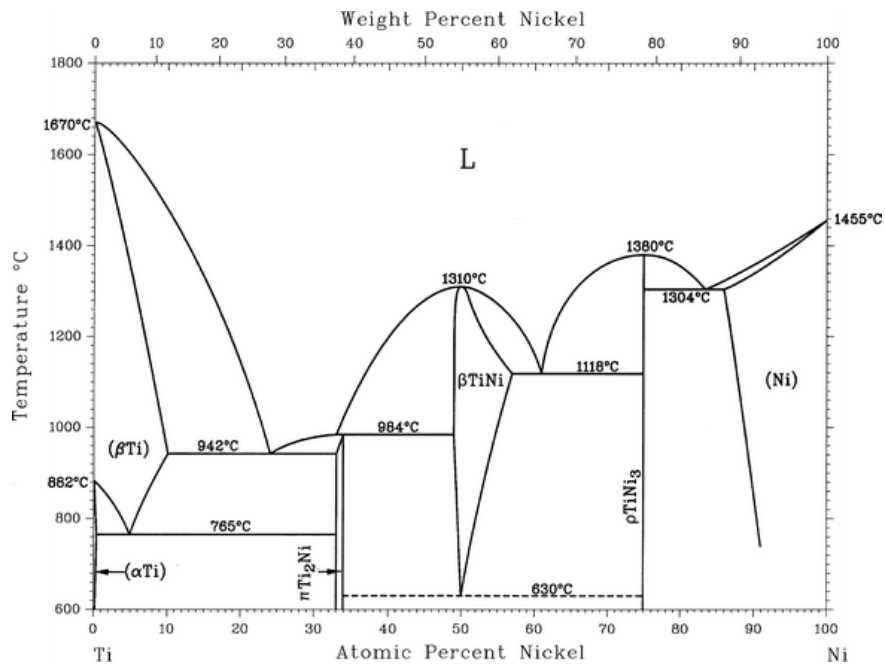


Figura An.3. Diagrama de fase de Ni-Ti.

APÊNDICE A – Imagens SEM adicionais

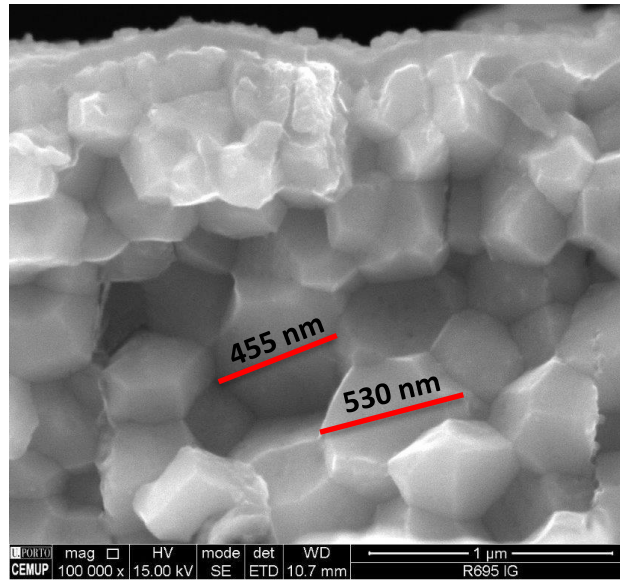


Figura Ap.1. Imagem SEM SE do filme multicamada Al/Pd_0,05_25_II após ignição.

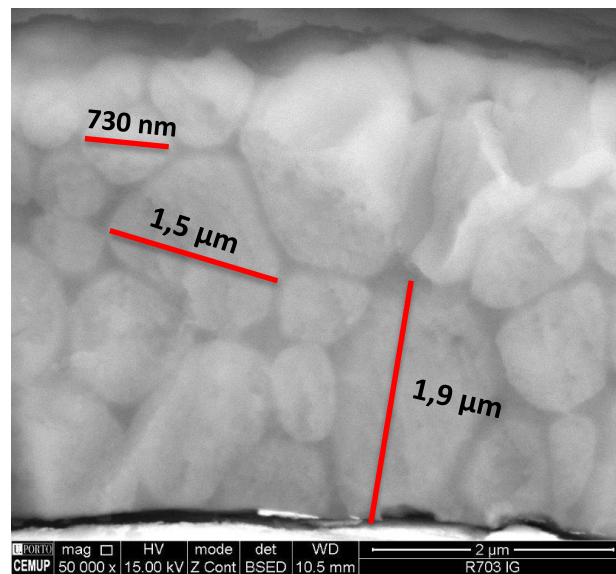


Figura Ap.2. Imagem SEM BSE do filme multicamada Al/Ni_0,05_12_II após ignição.