UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS (P^2CEM)

PEDRO CARDOSO DA SILVA NETO

EFEITO DA ADIÇÃO DE HÁFNIO NA ESTRUTURA, RESISTÊNCIA AO DESGASTE E OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS EM FILMES FINOS DE MoS_2

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO - SE
MAIO DE 2019

EFEITO DA ADIÇÃO DE HÁFNIO NA ESTRUTURA, RESISTÊNCIA AO DESGASTE E OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS EM FILMES FINOS DE MoS_2

Pedro Cardoso da Silva Neto

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO - SE

MAIO DE 2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Silva Neto, Pedro Cardoso da
S586e Efeito da adição de háfnio na estrutura, resistência ao desgaste e oxidação a altas temperaturas em filmes finos de MOS_2 / Pedro Cardoso da Silva Neto ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2019.
109 f. : il.

Dissertação (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Ciência dos materiais. 2. Filmes finos – Propriedades mecânicas. 3. Oxidação. 4. Erosão. I. Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título.

CDU 66.017

"Efeito da adição de háfnio na estrutura, resistência ao desgaste e oxidação a altas temperaturas em filmes finos de MoS_2"

Pedro Cardoso da Silva Neto

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Prof. Dr. Roberto Hübler

Prof. Dr. Rogério Machado

Prof. Dr. Sandro Griza

Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.
Maio/2019

Dedico este trabalho a minha amorosa família.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Tânia e irmã Tamara, pela educação e incentivos durante toda minha vida.

À minha esposa Lílian, pelo apoio e por ter compartilhados comigo os momentos de alegria e dificuldades ao longo destes quatro anos.

Ao meu orientador professor Eduardo Kirinus Tentardini pela paciência, orientações e aconselhamentos.

Aos demais professores e técnicos do DCEM - UFS que contribuíram de alguma forma com minha formação e desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do P2CEM, em especial aos membros do Laboratorio de Filmes Finos, André, Alberto, Daniel, Ediomar, Givanilsom, Ikaro, Renata e Vagner, que contribuíram direta ou indiretamente durante este período.

Agradeço a professora Rosane Oliveira, pelo auxílio com a preparação do erosivo utilizado no ensaio de erosão; ao professor Roberto Hubler e ao GEPSI – PUCRS, pelas análises de nanodureza; ao professor Agenor Hentz do Laboratório de Implantação iônica da UFRGS, pelas análises de RBS e a professora Fabiana Mendes do INT, pelas análises de XPS.

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

EFEITO DA ADIÇÃO DE HÁFNIO NA ESTRUTURA, RESISTÊNCIA AO DESGASTE E OXIDAÇÃO A ALTAS TEMPERATURAS EM FILMES FINOS DE MoS_2

Pedro Cardoso da Silva Neto

Maio de 2019

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Erosão por partícula sólida é comum durante a operação de equipamentos como aerogeradores, turbinas estacionárias, turbinas empregadas na aviação, tubulações de petróleo e vapor, causando falha prematura e prejuízos. Revestimentos protetivos são comumente empregados para reduzir os danos causados por este tipo de desgaste, mas não pôde ser encontrado na literatura relatos do comportamento de filmes finos de lubrificantes sólidos sob estas condições. Por outro lado, são bem conhecidas as vantagens de se utilizar filmes finos lubrificantes de MoS_2 para aumentar a vida útil de superfícies submetidas ao desgaste, o que pode ser um indicativo que estes materiais também tenham bom comportamento quando submetidos a outros tipos de desgaste. Deste modo, este trabalho tem o objetivo de estudar os efeitos da adição de Hf na resistência à oxidação, propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de MoS_2 contendo diferentes quantidades de Hf. Os resultados indicam a presença do composto HfS_3 em filmes praticamente amorfos, enquanto a metodologia de ensaio de erosão proposta foi confrontada com dados da literatura. Resultados de erosão mostram que uma composição equilibrada entre o MoS_2 e Hf favorece a resistência a erosão em ângulos de impacto maiores, enquanto que para ângulos de impactos menores os filmes com mais Hf mostraram ser mais eficazes em resistir a erosão.

Palavras-Chaves: MoS_2; HfS_3; Filme fino; Erosão por partícula sólida.

Abstract of Thesis presented to P^2CEM/UFS as a partial fulfilment of requirements for degree of Doctor in Material Science and Engineering (D.Sc.)

EFFECT OF THE HAFNIUM ADITTION ON STRUCTURE, WEAR RESISTANCE AND OXIDATION AT HIGH TEMPERATURES IN MoS_2 THIN FILMS

Pedro Cardoso da Silva Neto

May 2019

Advisors: D.Sc. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Material Science and Engineering

Solid particle erosion is common during the operation of equipment such as wind turbines, stationary turbines, aviation turbines, oil and steam pipelines, causing premature failure and damage. Protective coatings are commonly employed to reduce the damage caused by this type of wear but reports of the behavior of thin films of solid lubricants under these conditions have not been found in the literature. On the other hand, the advantages of using MoS_2 lubricant thin films to increase the service life of wearable surfaces are well known, which may be indicative that these materials also perform well when subjected to other types of wear. In this way, the propose of this work was study the effects of Hf addition on the oxidation resistance, mechanical and tribological properties of MoS_2 films containing different amounts of Hf. The results indicate the presence of the compound HfS_3 in almost amorphous films, while the proposed erosion test methodology was compared with literature data. The erosion results show that a balanced composition between MoS_2 and Hf favors erosion resistance at higher impact angles, while at the lower impact angles, films with more Hf have been shown to be more effective at resisting erosion.

Keywords: MoS_2; HfS_3; Thin films; Solid particle erosion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 16
1.1 OBJETIVOS GERAIS 19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 19
2 Fundamentação Teórica..... 21
2.2 LUBRIFICANTES SÓLIDOS LAMELARES 26
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS..... 31
2.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)..... 31
2.3.2 Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) 32
2.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS) 37
2.3.4 Ensaio de nanodureza 39
2.4 OXIDAÇÃO DE FILMES FINOS..... 43
2.5 DESGASTE POR EROSÃO..... 44
3 - METODOLOGIA 53
3.1 DEPOSIÇÃO..... 53
3.1.1 Preparação do substrato para a deposição..... 53
3.1.2 Condicionamento da câmara..... 54
3.1.3 Determinação dos parâmetros de deposição 54
3.2 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS) 55
3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM ÂNGULO RAsANTE (GIXRD) 55
3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RaIOS X (XPS) 56
3.5 ENSAIO DE NANODUREZA 56
3.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO..... 56
3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)..... 57
3.8 ENSAIO DE EROSÃO POR PARTÍCULAS SÓLIDAS..... 57
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 61
4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL..... 61
4.1.1 Resultado de RBS 61
4.1.2 GIDRX das amostras como depositadas 66
4.1.3 Resultados de XPS..... 67
4. 2 ENSAIO DE OXIDAÇÃO..... 75
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTO ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS 79
4.4 ENSAIO DE EROSÃO POR PARTÍCULA SÓLIDA 81

5 - CONCLUSÕES 98
5.1 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS..... 99
REFERÊNCIAS..... 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Três regimes de sputtering: a) choque único (baixa energia), b) colisão linear em cascata e c) spike (alta energia). Adaptado de Ohring (2002). 22
Figura 2 – Esquema dos componentes internos de um equipamento de magnetron sputtering. 25
Figura 3 – Estrutura lamelar do MoS_2. Adaptado de Ali (2001). 28
Figura 4 – Difração de raios X por plano de átomos. Adaptado de Callister (1996). 33
Figura 5 – Configuração Bragg-Brentano para ensaio de difração de raios X. 34
Figura 6 - Difratograma de raios X de nanopartículas de α-Fe_2O_3. Adaptado de Kamali (2014)..... 35
Figura 7 – Difratograma de raios X de amostra de opala obtido pela técnica de GIXRD e DRX. (HINRICHS, 2014). 36
Figura 8 – Processo de fotoemissão (MENDES, 2011). 38
Figura 9 – Ferro fundido nodular. 40
Figura 10 – Esquema de um ensaio de nanodureza. 41
Figura 11 - Comportamento típico do ensaio de nanodureza, no qual é indicado: (a) pile-up, (b) não há pile-up ou sink-in, (c) sink-in e d) sink-in excessivo. 43
Figura 12 – Comportamento da partícula durante o contato com a superfície de ensaio: a) partícula frágil e b) partícula tenaz. Adaptado de Kleis e Kulu (2007). 45
Figura 13 – Processo de penetração de uma partícula rígida em uma superfície plana de um material plasticamente deformável em um ângulo de incidência normal. O contato inicial ocorre em t = 0 e a partícula penetra na superfície até o t = T. Adaptado de Hutchings e Shipway (2017). 46
Figura 14 – Comportamento do desgaste erosivo para materiais frágeis e dúcteis em função do ângulo de impacto. Adaptado de Hutchings (1992). 49
Figura 15 – Representação esquemática do equipamento de ensaio de erosão por partículas sólidas..... 50
Figura 16 – Exemplo de perfil de cratera para o aço 1020 erodido por partículas de alumina a 70m/s durante 16 min. Adaptado de ASTM G76 (2000)..... 50
Figura 17 – Equipamento de ensaio de erosão por partículas sólidas desenvolvido segundo a norma ASTM G76. 58
Figura 18 - Resultados experimentais e simulados das análises de RBS realizadas nas amostras contendo MoS_2 puro e MoS_2 com adição de Hf. 61

Figura 19 – Ampliação da região do oxigênio na amostra contendo MoS2 e Hf, apresentada na Figura 18. 64
Figura 20 – Difratograma de raios X das amostras na condição CD. 66
Figura 21 – Espectro de XPS da amostra Hf na região Hf 4f. 68
Figura 22 - Espectro de XPS da amostra MoS2_Hf_12 nas regiões Hf 4f e S 3s. 69
Figura 23 - Espectro de XPS da amostra MoS2 nas regiões Mo 3d, Hf 4d e S 2s. 70
Figura 24 - Espectro de XPS da amostra MoS2_Hf_12 nas regiões Mo 3d, Hf 4d e S 2s. 71
Figura 25 - Espectro de XPS das amostras MoS2 na região S 2p. 72
Figura 26 – Diagrama de fase a baixa pressão do enxofre. Legenda: T – temperatura, p pressão, T1/T2/T3 - ponto triplo, C – ponto crítico, sm - enxofre monoclínico, sr – enxofre romboédrico, l – fase líquida e g fase gasosa. Adaptado de Ferreira e Lobo (2011). 73
Figura 27 - Espectro de XPS das amostras MoS2_Hf_12 na região S 2p. 74
Figura 28 - Difratograma de raios X do filme MoS_2 puro nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C. 75
Figura 29 - Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_3 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C. 76
Figura 30 – Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_12 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500° 77
Figura 31 - Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_17 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C. 78
Figura 32 – Resultados de nanodureza dos filmes de MoS_2 e Hf puros e nas composições estudadas. 80
Figura 33 – Módulo de elasticidade dos filmes de MoS_2 e Hf puros e nas composições estudadas. 81
Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura do erosivo utilizado no ensaio SPE. .. 82
Figura 35 – Etapas do processamento das imagens durante o ensaio SPE realizado com 90° de ângulo de impacto para uma mesma imagem da amostra MoS2_Hf_12. Em a) mostra-se a imagem obtida da câmera em truecolor de 24 bits, b) imagens de 8 bits, c) imagem de 1 bit após limiarização e d) contorno da área medida. 83
Figura 36 – Raio (r) da impressão deixada no ensaio de erosão em função da massa (m) de erosivo utilizada para o ângulo de impacto de 90°. 84
Figura 37 – Resultado do raio (r) e da área (A) da impressão deixada no ensaio de erosão em função massa de erodente utilizada. 86

Figura 38 – Formato típico das impressões deixadas após o ensaio SPE realizado com ângulo de impacto de 60° (a) e 30° (b). 88
Figura 39 – Efeito do ângulo de impacto na pluma e na impressão deixada no ensaio de erosão por partícula sólida 91
Figura 40 – Área da impressão deixada no ensaio de erosão em função da massa (m) de erosivo utilizada para os ângulos de impacto de 30°, 60° e 90°. 92
Figura 41 – Desgaste erosivo em função da massa de abrasivo utilizada para as amostras MoS2_Hf_3, MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17 94
Figura 42 - Comportamento típico de erosão por partícula sólida do aço AISI 1020. Adaptado de ASTM G76 (1995) 95
Figura 43 – Tempo de vida e Qc para os ângulos de 30°, 60° e 90. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sputtering yield para metais e semicondutores. 24
Tabela 2 – Estudos realizados com a utilização do MoS_2 codepositado com pequenas quantidades de um segundo material. 30
Tabela 3 – Resultados de RBS dos filmes depositados para os parâmetros de deposição estudados. 62
Tabela 4 - Resultados de RBS dos filmes depositados variando a fração (f) do período de 30 s de deposição. 63
Tabela 5 – Nomenclatura das amostras e composições escolhidas com base nos resultados de RBS. 64
Tabela 6 – Coeficiente de foco (β), dose crítica (Qc) e coeficiente de determinação do ajuste nos dados experimentais para os ensaios realizados com o ângulo de impacto de 90° 85
Tabela 7 - Coeficiente de foco para a área (βA), dose crítica (Qc), coeficiente de determinação do ajuste nos dados experimentais e tempo de vida ($tvida$) para os ensaios realizados com os ângulos de impacto (θ) de 30°, 60° e 90° 89

LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS

A área da impressão deixada no ensaio de erosão

Ar Argônio

CD como depositado

CVD *Chemical Vapor Deposition*

DC corrente contínua

DRX difração de raios X

E módulo de elasticidade

EDS espectroscopia por energia dispersiva

E_R erosão padronizada

E_v erosão volumétrica

eV elétron-volt

fa taxa de alimentação de erosivo

fps quadros por segundo

GIXRD difração de raios X com ângulo rasante

h distância bocal-amostra

H dureza

Hf háfnio

HSM usinagem em alta velocidade

MoS_2 dissulfeto de molibdênio

N_a número de átomos removidos da superfície

N_i número de partículas incididas

Pa pascal

PE polietileno

PVD *Physical Vapor Deposition*

Q vazão de ar comprimido

Qc dose crítica

r raio da impressão deixada no ensaio de erosão

R^2 coeficiente de determinação

RBS retroespalhamento Rutherford

RF rádio frequência

S *sputtering yield*

SPE *solid particle erosion*

TiN	nitreto de titânio
t_{vida}	tempo de vida do filme fino no ensaio de erosão
XPS	espetroscopia de fotoelétrons excitado por raios X
β	coeficiente de foco
β_A	coeficiente de foco para a área
μ	coeficiente de atrito
θ	ângulo de impacto

1 INTRODUÇÃO

O início do uso de materiais naturais para redução do atrito e desgaste remonta ao princípio da civilização. O sebo de carneiro ou de boi já eram utilizados como lubrificantes em mancais de veículos puxados por animais na Antiguidade.

Um dos primeiros vestígios do uso desses materiais foi encontrado nas rodas do trenó pertencente a Ra-Em-Ka (Rei do Egito), por volta do ano 2006 a. C. Também há relatos do uso de gordura animal como meio de melhorar o desempenho das bigas de corrida utilizadas nos primeiros Jogos Olímpicos, realizados na Grécia a partir de 776 a. C., sendo também utilizada pelos romanos até o século XV. Contudo, foi com o início do processo de industrialização, durante o século XVIII, que o uso dos lubrificantes teve seu maior crescimento, impulsionado pela mecanização dos processos produtivos e dos transportes.

Em 1859, iniciou-se a exploração do primeiro campo petrolífero e os lubrificantes à base de petróleo passaram a substituir os de outros tipos, sendo de fundamental importância no desenvolvimento dos diversos setores industriais.

Os lubrificantes podem ser gases, líquidos ou sólidos interpostos entre superfícies em movimento relativo para reduzir a resistência ao cisalhamento e promover redução de desgaste e movimentação suave. Embora não haja restrições quanto ao tipo de material necessário para formar um filme lubrificante, o tipo de material influencia na sua eficácia (BHUSHAN, 2013).

Nessa perspectiva, a lubrificação líquida é um incômodo tecnológico, uma vez que filtros, bombas e sistemas de refrigeração são necessários para manter o desempenho do lubrificante durante seu uso. As principais limitações dos lubrificantes líquidos são a perda de capacidade de carga à alta temperatura e a degradação em serviço. Há também questões ambientais associadas ao descarte desses lubrificantes usados. Desse modo, a lubrificação sólida e o uso de revestimentos lubrificantes são objetos de intensa pesquisa nos dias atuais (STACHOWIAK e BATCHELOR, 2014).

Em algumas condições extremas, como temperaturas altas ou muito baixas, em ambiente de vácuo ou condições de extrema pressão de contato, o uso de lubrificantes líquidos ou graxas não é apropriado (ALI, 2001). Isso ocorre porque esses materiais não se mantêm na fase líquida ou por não serem capazes de evitar o desgaste entre as superfícies nas condições impostas. Por outro lado, lubrificantes sólidos têm se mostrado adequados nesses ambientes, tendo em vista que foram aplicados com êxito em missões

espaciais (VIERNEUSEL *et al*, 2013) e dispersos na matriz ou revestimento de ferramentas de corte (MUTHURAJA e SENTHILVELAN, 2015, RENEVIER *et al*, 2003).

Os dicalcogenetos de metais de transição apresentam a fórmula do tipo MX_2, em que M representa um metal, geralmente tungstênio (W), molibdênio (Mo), nióbio (Nb) ou tântalo (Ta) e x é atribuído a um calcogênio, como enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te). Esses materiais são usados como lubrificantes sólidos na indústria, devido às suas excelentes propriedades lubrificantes promovidas por sua estrutura lamelar (YANG, 2012).

Dentre esses materiais, o mais estudado é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) que, além de ser encontrado naturalmente (ALI, 2001), lidera os lubrificantes sólidos no que diz respeito a suas propriedades antifricção, possuindo coeficiente de atrito (μ) quando em contato com materiais ferrosos entre 0,002-0,25 (ALI, 2001). Esses valores são muito inferiores aos encontrados para revestimento de nitreto de titânio (TiN), comumente empregado em ferramentas de corte, que varia entre 0,6 e 0,7 (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014) e até menor do que o coeficiente de atrito encontrado em filmes de grafite, um dos lubrificantes sólidos mais conhecidos, com μ variando entre 0,07 e 0,5.

Desde os estudos pioneiros realizados por Spalvins (1971), os filmes finos de MoS_2 vem sendo estudados e utilizados com sucesso em ambientes de vácuo (VIERNEUSEL *et al*, 2013). Apesar de suas excelentes características em ambientes de vácuo, várias pesquisas mostraram que na presença de umidade ou oxigênio associado a temperaturas elevadas, os filmes finos de MoS_2 oxidam e perdem suas propriedades lubrificantes (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014, DING *et al*, 2010, EFEOGLU *et al*, 2008, LIU *et al*, 2013, SLINEY, 1982, SIMMONDS *et al*, 2000, VIERNEUSEL *et al*, 2013, YANG, 2012).

Há pelo menos duas décadas, estudos têm sido realizados em relação ao uso de MoS_2 em condições ambientes, em processos de usinagem e conformação ou em elementos de máquinas, como cames e guias (DING *et al*, 2010, EFEOGLU *et al*, 2008, SIMMONDS *et al*, 2000).

Paralelamente, estudos (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014, DING *et al*, 2010, EFEOGLU *et al*, LINCE, 2004, 2008, LIU *et al*, 2013, SIMMONDS *et al*, 2000) têm sido feitos para melhorar a resistência à oxidação de filmes finos formados por MoS_2, através da sua codeposição com metais, como: Ti, Cr, Mo, W, Au, Pb, entre outros.

Outros benefícios da utilização dos metais codepositados com os lubrificantes incluem a melhoria na resistência ao desgaste, maior adesão do filme ao substrato e aumento da sua dureza (DING *et al*, 2010, EFEOGLU *et al*, 2008, LIU *et al*, 2013, VIERNEUSEL *et al*, 2013). Além disso, há evidências de que as melhores composições, no que diz respeito a propriedades mecânicas e tribológicas foram encontradas em filmes finos de MoS_2, acrescidas de aproximadamente 15%at de algum metal (ARSLAN *et al*, 2005, EFEOGLU *et al*, 2008, RENEVIER *et al*, 2000a, RENEVIER *et al*, 2000b, RENEVIER *et al*, 2001, RENEVIER *et al*, 2003, SIMMONDS *et al*, 2000).

O uso de filmes finos como revestimento protetivo em superfícies sujeitas à erosão é vantajoso, já que possibilita o uso de materiais resistentes ao desgaste na superfície afetada, enquanto mantém o núcleo do componente ou equipamento constituído de materiais adequados à função estrutural.

A erosão por partícula sólida ou *solid particle erosion* (SPE) é definida como a perda de material de uma superfície, causada por impactos repetidos de partículas sólidas (EICHNER *et al*, 2018). Este tipo de desgaste é comum durante a operação de equipamentos, como aerogeradores, turbinas estacionárias, turbinas empregadas na aviação, tubulações de petróleo e vapor, causando falha prematura e prejuízos.

O ensaio de erosão por partícula sólida usando jato de gás é largamente utilizado para avaliação de material em *bulk*. Nesse ensaio, o material é submetido a um jato de erosivo propelido por ar comprimido e o desgaste é medido com base na massa de material removido.

Esse ensaio também tem sido utilizado para avaliação do comportamento de filmes finos sob erosão. Alguns trabalhos reportam o comportamento de filme de TiN (LAGUNA-CAMACHO *et al*, 2014, SHIPWAY e HUTCHINGS, 1995, SUE e TROUE, 1991), diamante (WANG *et al*, 2017), Cr_2AlN (EICHNER *et al*, 2018) e TiAlN (LAGUNA-CAMACHO *et al*, 2012). No entanto, devido ao perfil da cratera obtida no ensaio e à pequena espessura do revestimento, característica essencial dos filmes finos, se obtém uma mínima perda de massa durante o ensaio, que compromete a caracterização deste tipo de material. Além disso, o avanço do desgaste em direção ao substrato durante o ensaio é contabilizado como perda de massa da amostra e compromete a avaliação do filme.

Ao comparar os estudos realizados por Sue e Troue (1991) e Laguna-Camacho *et al* (2014) percebe-se indícios do comprometimento da avaliação do revestimento pelo substrato. Esses autores realizaram estudos em revestimentos de TiN sobre substrato com

comportamento dúctil e espessura de 26 µm e 4 µm, respectivamente. Os revestimentos de maior espessura e, portanto, menos sujeitos à influência do substrato, indicaram comportamento frágil, já os resultados dos revestimentos de menor espessura apontaram um comportamento dúctil. Esses fatos evidenciam a necessidade de melhoria nos métodos de ensaio de erosão existentes para sua adequação às análises em filmes finos.

Apesar do amplo conhecimento e uso do MoS_2 depositado conjuntamente com metais, não pôde ser encontrado na literatura relatos da codeposição dele com o háfnio (Hf) ou da performance de filmes finos deste lubrificante sólido ao desgaste erosivo e oxidação em temperaturas elevadas. Contudo, seu estudo nas condições citadas pode preencher uma lacuna no conhecimento atual sobre esses materiais e ajudar a aumentar seu campo de aplicação. Além disso, o desenvolvimento de métodos de ensaios de erosão mais apropriados a filmes finos pode ajudar a dar novas soluções para enfrentar esse tipo de desgaste.

Neste trabalho, foram depositados filmes finos de MoS_2 puros e com 3,0%at., 12,0%at. e 17,0%at. de Hf e avaliada sua composição química, estrutural, resistência à oxidação, propriedades mecânicas e tribológicas. Adicionalmente, nova metodologia de ensaio de desgaste erosivo e um modelo matemático do seu comportamento foram propostos.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar os efeitos da adição de 3 a 17%at de Hf na resistência à oxidação, nas propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de MoS_2.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Determinação dos parâmetros de deposição;
b) Caracterização dos filmes finos produzidos quanto as suas propriedades químicas;
c) Caracterização dos filmes finos produzidos quanto a sua estrutura cristalina;
d) Caracterização dos filmes finos produzidos quanto a sua resistência a oxidação a elevadas temperaturas;
e) Caracterização dos filmes finos produzidos quanto as suas propriedades mecânicas

f) Desenvolvimento de uma nova metodologia de ensaio de erosão aplicado ao estudo em filmes finos
g) Caracterização dos filmes finos produzidos quanto a sua resistência ao desgaste erosivo através da metodologia de ensaio desenvolvida.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, são apresentados tópicos essenciais de revisão da literatura, que dão suporte à aplicação das metodologias utilizadas e sustentam as discussões desenvolvidas em capítulos posteriores.

2.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS POR MAGNETRON SPUTTERING

Filmes finos são películas com espessura desde algumas camadas atômicas até algumas dezenas de micrometros, com elevada razão entre sua área superficial e seu volume, que são geralmente utilizados para modificar propriedades físicas, químicas e tribológicas da superfície do substrato onde está depositado (BUNSHAH, 1982, MARTIN, 2010).

Nos filmes finos, a razão entre a área de sua superfície e seu volume é tão grande que as propriedades de superfície se tornam importantes. Dessa forma, as propriedades como resistência à corrosão, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito são associados às propriedades do filme e não ao substrato.

Os filmes finos podem ser depositados por diversas técnicas, que são classicamente agrupadas em deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD) ou deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD). A técnica de PVD é realizada utilizando-se de câmara de vácuo, onde o material que irá formar o filme fino é levado desde a fonte até o substrato. Nesta técnica, o vácuo é necessário para reduzir o livre caminho médio no interior da câmara de deposição e permitir que o material removido da fonte viaje até o substrato sem colidir com outras partículas no seu trajeto. Já na técnica de CVD, o filme é formado por reações químicas entre precursores dos filmes finos nas imediações do substrato (SCHUEGRAF, 1988).

O *sputtering* é uma técnica de PVD amplamente utilizada na deposição de filmes finos aplicada em ferramentas de corte, moldes, dispositivos ópticos e eletrônicos. Durante o processo de *sputtering,* o material da superfície do alvo é removido em direção ao substrato, na forma de átomos ou aglomerado de átomos denominado *cluster*, pelo impacto de partículas energéticas. Estes átomos ou *clusters* são depositados individualmente no substrato e formam núcleos, que crescem e coalescem até formarem filmes contínuos.

A colisão de íons, átomos ou moléculas com a superfície de um sólido pode dar origem a diversos fenômenos, dependendo da natureza dos átomos do sólido, da massa, da carga e, principalmente, da energia cinética da partícula incidente. Dessa forma, o choque de partículas com energia entre 50 eV e 100 keV pode gerar um efeito em cadeia que ocasiona a emissão de material da superfície, promovendo o *sputtering* (WASA, 2012). As colisões de partículas nesta faixa de energia também podem ocasionar a produção de fótons e remoção de elétrons da superfície.

A Figura 1 ilustra três regimes de *sputtering* que ocorrem na superfície incidida a depender da energia cinética da partícula incidente.

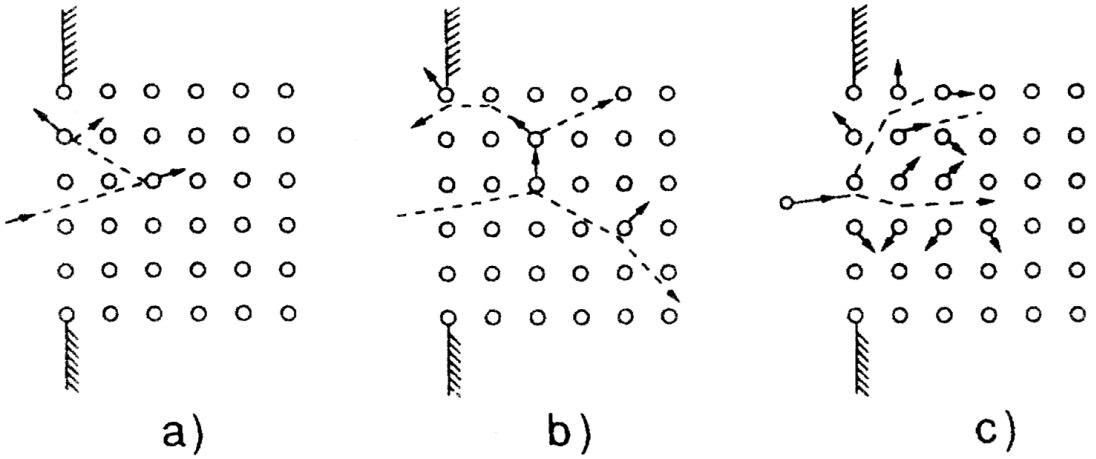

Figura 1 – Três regimes de *sputtering*: a) choque único (baixa energia), b) colisão linear em cascata e c) *spike* (alta energia). Adaptado de Ohring (2002).

Na Figura 1 a), o choque de uma partícula causa o deslocamento de um átomo interno, que se choca com um átomo da superfície e o ejeta. Esta situação corresponde à colisão de partícula com energia próxima à mínima requerida para a ejeção do átomo da superfície (*threshold energy*). Na Figura 1 b), a interação da partícula incidente causa uma serie de colisões em cadeia, que ocasiona o choque com um átomo da superfície que é ejetado. No regime representado na Figura 1 c), a energia da partícula incidente é suficientemente elevada para realizar interação com múltiplos átomos da superfície e provocar o *sputtering.*

Para evitar a reação da partícula incidente com a superfície do alvo são utilizados comumente no processo íons de gases nobres.

A eficiência no *sputtering*, ou *sputtering yield* (S) pode ser avaliada pela razão entre o número de átomos removidos da superfície (N_a) e o número de partículas incididas (N_i), ou seja:

$$S = \frac{N_a}{N_i} \tag{2.1}$$

O momento linear da partícula incidente desempenha papel importante no *sputtering yield*, pois partículas com a mesma energia cinética, mas com massas atômicas muito baixas, como o hélio (He) ou partículas com massa elevada, como o xenônio (Xe), podem apresentar menor eficiência que partículas com massa intermediária. Por ter massa adequada e ser um gás nobre, o argônio (Ar) é geralmente utilizado no processo de deposição de filmes finos por *sputtering*.

A Tabela 1 apresenta valores do sputtering yield para metais e semicondutores, utilizando diversos gases nobres como partículas incidentes.

Tabela 1 – *Sputtering yield* para metais e semicondutores.

Sputtering gas energy (keV) →	He 0.5	Ne 0.5	Ar 0.5	Kr 0.5	Xe 0.5	Ar 1.0
Ag	0.20	1.77	3.12	3.27	3.32	3.8
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82	1.0
Au	0.07	1.08	2.40	3.06	3.01	3.6
C	0.07	—	0.12	0.13	0.17	
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08	
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05	2.85
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.0	1.3
Ge	0.08	0.68	1.1	1.12	1.04	
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87	1.13
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22	2.2
Pt	0.03	0.63	1.40	1.82	1.93	
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42	0.6
Ta	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88	
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43	
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01	
GaAs		0.10	0.83			1.52
InP			1.00			1.4
GaP			0.87			
SiC		0.13	0.40			
InSb			0.50			

Adaptado de Ohring (2002).

Nota-se, na Tabela 1, que o *sputtering yield* pode aumentar mais de 15 vezes, quando se utiliza Ar ao invés de He em filmes de prata (Ag).

Com o avanço no desenvolvimento dessa técnica, diversas variações do processo foram criadas, entre elas:

a) DC *sputtering*;
b) *Sputtering* reativo;
c) *Bias sputtering*;
d) *Magnetron sputtering*.

A Figura 2 apresenta de forma esquemática o equipamento de *magnetron sputtering.*

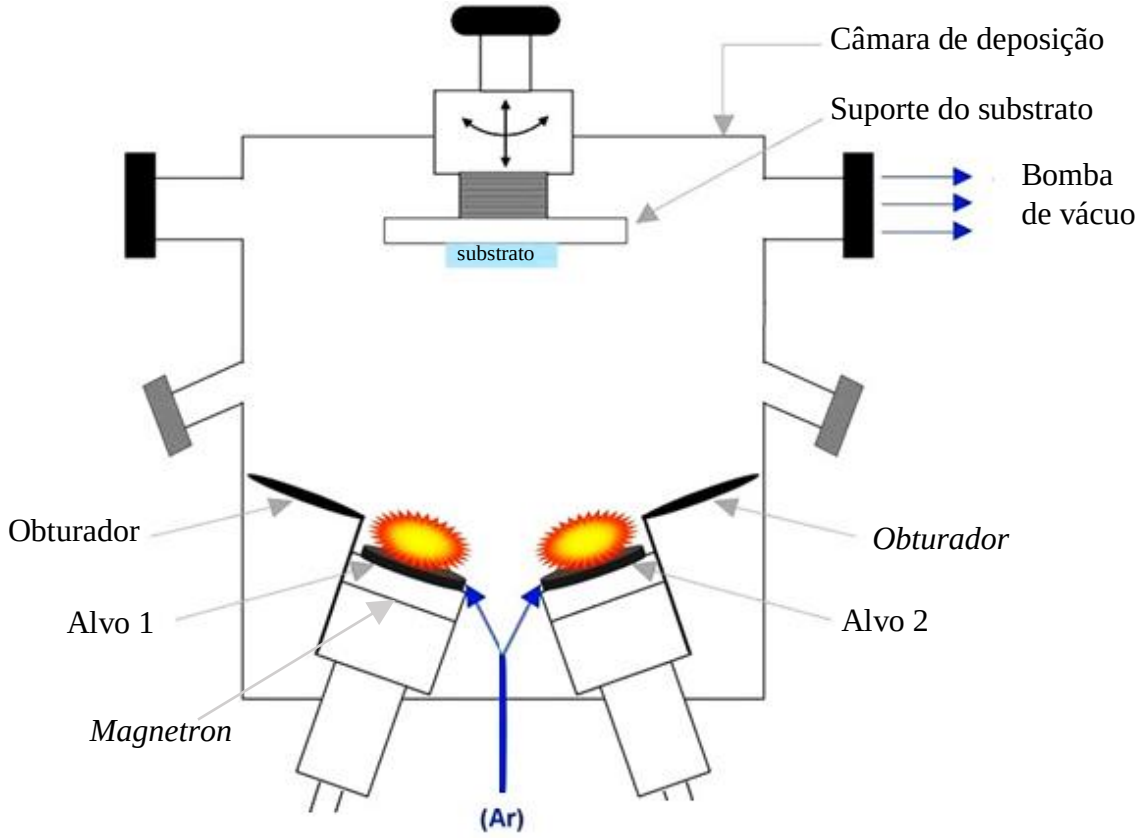

Figura 2 – Esquema dos componentes internos de um equipamento de *magnetron sputtering*.

Nota-se, na Figura 2, que o Ar é injetado por um orifício na câmara e os alvos de onde os átomos são removidos durante o *sputtering*, podem ser cobertos pelo obturador. O obturador pode ser utilizado para impedir que os átomos ejetados do alvo atinjam o substrato, como por exemplo, durante a limpeza dos alvos antes que se inicie a deposição dos filmes finos ou durante o aquecimento e resfriamento de alvos frágeis.

O processo de *sputtering* se inicia quando é aplicado um potencial negativo no alvo em relação às paredes da câmara de deposição. Neste momento, os elétrons livres na atmosfera residual da câmara são acelerados para longe do alvo e promovem a ionização dos átomos de Ar adicionados na câmara. Como os íons de Ar possuem carga positiva

(Ar^+), eles são acelerados em direção ao alvo. Durante o choque com o alvo, ocorre o *sputterings* e a ejeção de elétrons e fótons da superfície. Estes elétrons removidos irão ionizar outros átomos de Ar que darão continuidade ao processo, tornando-o autossustentável.

Ainda, na Figura 2, observa-se, logo abaixo dos alvos, o *magnetron* que é formado por imãs permanentes. O campo magnético formado por imãs permanentes ajuda a manter os elétrons confinados no plasma próximo à superfície do alvo e aumenta a probabilidade de colisão entre o elétron e o argônio adicionado na câmara, aumentando a eficiência do processo.

Em alvos condutores, como os metais, é possível usar fontes de corrente contínua (DC) para realizar as deposições. Se um alvo isolante for ligado a uma fonte DC, ele é carregado positivamente pelo choque dos íons Ar^+. Neste caso, a atração eletrostática promovida pela fonte é anulada pela repulsão provocada pela superfície do alvo e rapidamente o processo *sputtering* é interrompido. Para deposição de filmes finos de materiais isolantes, é necessária a utilização de fonte de corrente alternada que opere em rádio frequência (RF). Desta forma, o *sputtering* é realizado com o carregamento da superfície do alvo no semiciclo negativo e o descarregamento da superfície do alvo durante o semiciclo positivo.

A consequência desta inversão de polaridade durante a deposição com fonte RF é a redução de sua taxa de *sputtering*, quando comparada à deposição em fonte DC, operando a mesma potência, já que durante o semiciclo positivo não é realizado o *sputtering*.

2.2 LUBRIFICANTES SÓLIDOS LAMELARES

Na atmosfera terrestre e em temperaturas próximas à ambiente, os lubrificantes líquidos ou graxas são efetivos em promover a redução do atrito e do desgaste entre superfícies em contato e que apresentam movimento relativo entre si. Desta forma, estes lubrificantes são amplamente utilizados em motores, engrenagem, fusos, guias e mancais para aumentar sua vida útil e redução do atrito.

Por outro lado, em ambiente de alto vácuo como ocorre no espaço, esses lubrificantes perdem suas propriedades, uma vez que evaporam em pressões baixas mesmo em temperatura ambiente, por possuírem pressão de vapor alta. Em outras condições severas, como temperaturas muito altas ou baixas, radiação e extrema pressão

de contato, os lubrificantes sólidos podem ser a única escolha para reduzir os efeitos do atrito e desgaste (ALI, 2001, CHHOWALLA e AMARATUNGA, 2000).

A incapacidade dos lubrificantes comuns de atuar em ambientes extremos, juntamente com a necessidade de lubrificação em mecanismos utilizados no espaço, motivaram estudos de lubrificantes sólidos capazes de suportar as condições severas encontradas fora da terra. Estes materiais foram testados com sucesso em missões espaciais (VIERNEUSEL, 2013).

Os lubrificantes sólidos também são incorporados aos lubrificantes líquidos e graxas, com o objetivo de melhorar suas propriedades e reduzir o desgaste das superfícies onde são aplicados (ALI, 2001).

Vários tipos de materiais diferentes podem ser classificados como lubrificantes sólidos por promoverem a redução do coeficiente de atrito entre duas superfícies. Entre eles, estão os sólidos lamelares, metais macios, politetrafluoretileno (PTFE), poliamida, alguns tipos de óxidos, fulerenos, diamantes e carbono como diamante. Alguns dos menores coeficientes de atrito encontrados em materiais estão nos sólidos lamelares, como grafite, carbono como diamante (amorfo), MoS_2 e WS_2 (ALI, 2001, CHHOWALLA e AMARATUNGA, 2000, SLINEY, 1982). As suas propriedades são decorrentes de sua estrutura.

Uma representação da estrutura do MoS_2 é mostrada na Figura 3, na qual se pode notar que a rede cristalina se forma através de um arranjo de planos do metal entre dois planos de S.

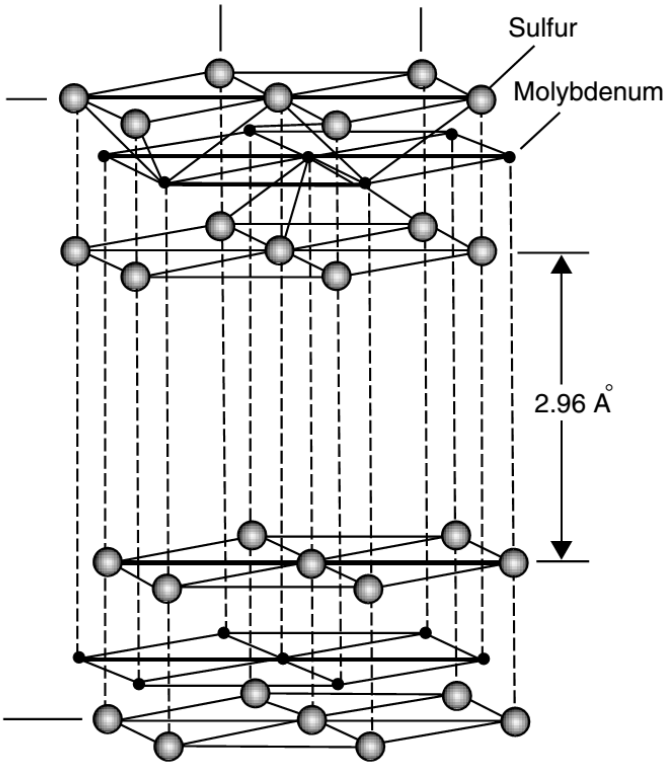

Figura 3 – Estrutura lamelar do MoS_2. Adaptado de Ali (2001).

Percebe-se que tanto o metal como o enxofre fazem ligações covalentes na forma de hexágonos apenas na direção do plano, enquanto que interações de van der Waals mantêm os planos e lamelas ligadas entre si (ALI, 2001, SLINEY, 1982, YANG *et al*, 2012). Em condições de serviço, durante o deslocamento das superfícies em contato revestidas com lubrificantes sólidos lamelares, as lamelas se alinham paralelamente à direção do movimento relativo, promovendo o deslizamento dos planos do lubrificante uns sobre os outros (ALI, 2001). Dessa forma, as fortes ligações covalentes mantêm os planos íntegros, enquanto que as fracas interações de van der Waals permitem que os planos deslizem facilmente uns sobre os outros, promovendo a lubrificação (CHHOWALLA e AMARATUNGA, 2000).

Os dicalcogenetos de metais de transição como o MoS_2 apresentam excelentes propriedades em ambiente de alto vácuo e em atmosfera inerte. No entanto, vários estudos (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014, DING *et al*, 2010, EFEOGLU, 2008, RENEVIER *et al*, 2000a) mostram que, na presença de oxigênio e umidade, estes materiais oxidam e perdem suas características lubrificantes.

Com o intuito de poder utilizar as vantagens que o baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste que estes materiais apresentam em vácuo em ambientes que

contêm oxigênio e umidade, algumas pesquisas (GILMORE *et al*, 1998, YANG *et al*, 2012, SLINEY, 1982 LIU *et al*, 2013, SIMMONDS *et al*, 2000) foram realizadas adicionando metais de transição durante a formação de filmes finos destes materiais (codeposição) pelo processo de deposição física de vapor (PVD) *magnetron sputtering*. Alguns dos metais utilizados foram: Ti, Cr, Nb, Ta, Zr, Au, Pb, W e Mo. Foi constatado que além de melhorar as propriedades lubrificantes destes materiais, a codeposição destes metais com os lubrificantes sólidos em questão melhora sua dureza e adesão ao substrato (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014, DING *et al*, 2010, EFEOGLU *et al*, 2008, LIU *et al*, 2013, SIMMONDS *et al*, 2000). Além disso, a codeposição pode fazer com que o filme fino resultante seja amorfo (BANERJEE e CHATTOPADHYAY, 2014).

Algumas aplicações do MoS_2 codepositado com 10 a 20 % de Ti como revestimento de ferramentas de corte têm sido feitas (RENEVIER *et al*, 2003, RENEVIER *et al*, 2000b). Estes estudos mostram que a utilização deste lubrificante sólido confere maior vida útil às ferramentas de corte, quando empregadas em velocidades de corte convencionais. No entanto, quando estas ferramentas são empregadas em velocidades de corte elevadas como nos processos de usinagem em alta velocidade (HSM), as vantagens do emprego do revestimento com lubrificante sólido são reduzidas pelos altos valores de temperatura de corte atingidos (RENEVIER *et al*, 2003).

A utilização de MoS_2 codepositado com W pode produzir filmes finos com coeficiente de fricção menores e resistência ao desgaste de cerca duas ordens de grandeza superior, para diferentes condições de tensão de contato do que o encontrado para filmes finos de MoS_2 puro (RENEVIER *et al*, 2000a). Estes resultados superam os encontrados para filmes finos de MoS_2 codepositados com Ti, Zr e Cr.

Não é bem conhecido o destino dos átomos dos metais após a codeposição. Estimam-se (RENEVIER *et al*, 2000a) três possíveis posições para os átomos de Ti codepositado com MoS_2: o Ti substituindo o Mo na matriz do MoS_2, o Ti faz solução sólida intersticial na rede hexagonal do MoS_2 ao longo do parâmetro de rede ‘a’ ou o Ti faz solução sólida intersticial na rede hexagonal do MoS_2 ao longo do parâmetro de rede ‘c’.

A Tabela 2 lista alguns trabalhos consultados que utilizaram MoS_2 com adição de pequenas quantidades de diversos materiais, com o intuito de melhorar as propriedades do filme.

Tabela 2 – Estudos realizados com a utilização do MoS_2 codepositado com pequenas quantidades de um segundo material.

Autor	**Ano**	**Substrato**	**Técnica de deposição**	C_D	**Dopante**	**Método de análise**	P_{trab} **(Pa)**	**I (mW/mm²)**
Arslan *et al*	2005	Si e aço	CFUBMS	12-31	Ti	EDS	0,26	-
Arslan *et al*	2008	Aço	CFUBMS	-	Nb	-	0,4	-
Arslan *et al*	2012	Aço	CFUBMS	13-47	Ti	EDS	0,26	-
Gu *et al*	2015	Si e aço	DCMS	40-70	C	XPS	0,27	3,8
Ding *et al*	2010	Aço	MS	16,6	Cr	EDS	0,15	4,6
Ding *et al*	2010	Aço	MS	15,2	Ti	EDS	0,15	1,1
Efeoglu *et al*	2008	Aço	CFUBMS	10,8	Nb	EDS	0,33	-
Holbery *et al*	2003	Aço	MS	-	Al	WDX	0,16	-
Holbery *et al*	2003	Aço	MS	10	Au	WDX	2,7	-
Hui *et al*	2011	Si e aço	CFUBSIP	0-15	Ti	EDS	0,5	-
Li *et al*	2016	Si	CFUBMSIP	21,8	Ti			
Lince	2004	Aço	UBMS	42	Au	RBS	4	10
Liu *et al*	2013	Aço	MS	20,2	Ta	EDS	0,06	10
Plocar, Cavalero	2011	Aço	MS	55	C	EDS	-	-
Renevier *et al*	2000a	Aço	CFUBMSIP	5-20	Ti	RBS	-	-
Renevier *et al*	2001	-	CFUBMSIP	5-15	Ti	RBS	-	-
Renevier *et al*	2003	Co-WC	CFUBMSIP	15-20	Ti	EDS	-	-
Simmonds *et al*	2000	Aço	MS	0-53	Au	EDS	50	-
Simmonds *et al*	2000	Aço	MS	0-21	Cr	EDS	50	-
Simmonds *et al*	2000	Aço	MS	0-11	Ti	EDS	50	-
Ye *et al*	2016	Si	CFUBMSIP	9,8	Zr	EDS	0,1	-
Zhang *et al*	2016	Si e aço	MS	21,8	Ti	EDS	1,1	-

Legenda: C_D = composição do segundo material em peso; EDS = Espetroscopia por energia dispersiva; XPS = espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, I = densidade de corrente aplicada ao alvo.

A maioria dos estudos (ARSLAN *et al*, 2005, EFEOGLU *et al*, 2008, RENEVIER *et al*, 2000 a-b, RENEVIER *et al*, 2001, RENEVIER *et al*, 2003, SIMMONDS *et al*, 2000) mostram que a composição ótima do elemento depositado, juntamente com o MoS_2 varia de um material para o outro.

É possível notar a partir das informações da Tabela 2 que os estudos que utilizaram metais se restringiram a composições menores que 20%at. e as pressões de trabalho variaram entre 0,1 e 1 Pa.

Liu *et al* (2013) realizaram estudos em filmes de MoS_2 com adição de tântalo (Ta) acima de 20%at e encontraram coeficiente de atrito instável e baixa adesão ao substrato, quando comparado ao filme do lubrificante puro. Ding *et al* (2010) mostraram que filmes de MoS_2, contendo teores inferiores a 17%at. de cromo e titânio, conservaram o menor coeficiente de atrito, enquanto mantiveram as menores taxas de desgaste abrasivo.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

Nesta seção, são apresentados alguns aspectos das técnicas de caracterização de filmes finos utilizadas no desenvolvimento do trabalho.

2.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é um método que fornece a composição ou perfil elementar de um material, da superfície até algumas centenas de nm (MATTOX, 1994). Deste modo, esta técnica é bastante adequada para o estudo de filmes finos.

No ensaio utiliza-se feixes monoenergéticos de H^+, He^+ ou He^{++}, com energia conhecida, de alguns milhares de keV, incidente sobre a amostra. Parte dos íons retroespalhados pelos átomos do material a ser analisado são contados e tem sua energia medida pelo detector. Desta forma, este método é capaz de identificar todos os elementos da tabela periódica, exceto o H e o He.

No momento da colisão, os íons incidentes perdem energia por colisões com os átomos do material. A taxa de redução de energia da partícula retroespalhada depende da razão da massa da partícula incidente e do átomo do material a ser analisado. Isto permite identificar qual a massa dos átomos do material a ser analisado e, dessa forma, de qual elemento químico se trata.

Quando íons incidentes penetram na amostra, parte de sua energia é perdida por colisões com elétrons da amostra. Dessa forma, a distância percorrida pelo íon antes de colidir e ser retroespalhado pode ser inferido pela redução de energia sofrida.

A energia do íon incidente ($\boldsymbol{E_0}$) e a do íon retroespalhado ($\boldsymbol{E_1}$) estão relacionadas pelo fator cinemático (k), que representa a variação de energia sofrida pela partícula. Ele é expresso por (2.2):

$$\mathbf{k} = \frac{\mathbf{E_0}}{\mathbf{E_1}} \qquad (\mathbf{2.2})$$

Este fator pode ser calculado através da conservação de energia na colisão elástica entre partículas. Considerando a massa da partícula incidente ($\mathbf{M_0}$), a massa do núcleo do átomo da amostra ($\mathbf{M_1}$) e o ângulo de espalhamento (θ), o fator pode ser expresso por (2.3) (BUNSHAH, 1994):

$$\mathbf{k} = \left[\frac{\left(\mathbf{M_1^2} - \mathbf{M_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} + \mathbf{M_0}\cos\boldsymbol{\theta}}{\mathbf{M_0} + \mathbf{M_1}}\right]^{\mathbf{2}} \qquad (\mathbf{2.3})$$

Uma vez que a energia e a massa do íon incidente, o ângulo de espalhamento e a energia dos íons retroespalhados são conhecidos, a massa do núcleo dos átomos da amostra pode ser determinada.

2.3.2 Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD)

Quando uma onda encontra uma serie de obstáculos capazes de dispersá-la e com espaçamento regular de magnitude compatível com o comprimento da onda (λ), ocorre a difração. A depender da relação entre as fases de duas ou mais ondas que foram dispersas pela superfície pode-se ter interferência construtiva ou destrutiva. Quando duas ou mais ondas difratadas estão em fase, ocorre uma interferência construtiva perfeita e, como consequência, tem-se uma onda resultante com o dobro da amplitude e mesmo comprimento. À medida que ocorre uma diferença entre as fases dos feixes difratados, ocorre a redução da amplitude da onda resultante, até que esta onda seja extinta com uma diferença de fase de 180°.

Os átomos da superfície de um cristal podem atuar como obstáculos capazes de dispersar ondas eletromagnéticas incididas sobre ele. Os espaçamentos entres os átomos dos materiais têm magnitude de cerca de um angstrom (Å), que é compatível com o

comprimento de onda dos raios X. Dessa forma, os raios X sofrem difração, quando incidido na superfície dos materiais.

A Figura 4 mostra o caminho óptico percorrido por dois feixes de raios X, que incidem em fase na superfície de um cristal em um ângulo θ.

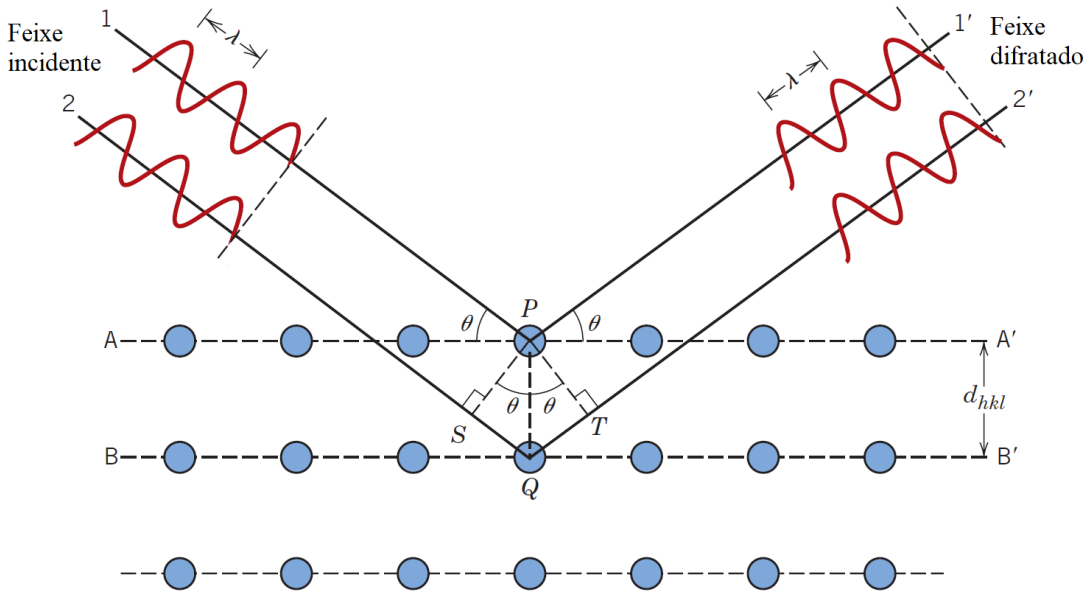

Figura 4 – Difração de raios X por plano de átomos. Adaptado de Callister (1996).

Nota-se que o feixe 1 é espalhado pelo átomo em P, da camada A, enquanto o feixe 2 é espalhado pelo átomo em Q, da camada B. Portanto, os dois feixes percorrem caminhos ópticos diferentes. Os planos A e B estão separados pela distância d_{hkl}.

Os feixes 1 e 2, após serem espalhados, dão origem aos feixes difratados 1’ e 2’, respectivamente. Assim, para que ocorra uma interferência construtiva perfeita entre os feixes 1’ e 2’ é necessário que a diferença entre os caminhos ópticos percorridos pelos dois feixes seja um múltiplo (n) do seu comprimento de onda, para que desta forma estejam em fase. Assim:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \tag{2.4}$$

As distâncias percorridas pelo feixe 2 no interior do cristal pode ser definida em função do ângulo de incidência θ e do espaçamento d_{hkl}, da seguinte forma:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \tag{2.5}$$

A equação (2.5) é conhecida como lei de Bragg e relaciona o comprimento de onda de raios X e o espaçamento interatômico com o ângulo de incidência. Se a lei de Bragg não for satisfeita, a interferência gerada será de natureza não construtiva e o feixe resultante terá intensidade baixa ou nula.

Para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras, utiliza-se o aparelho chamado difratômetro.

A Figura 5 mostra o diagrama esquemático de um difratômetro de raios X montado na configuração Bragg-Brentano.

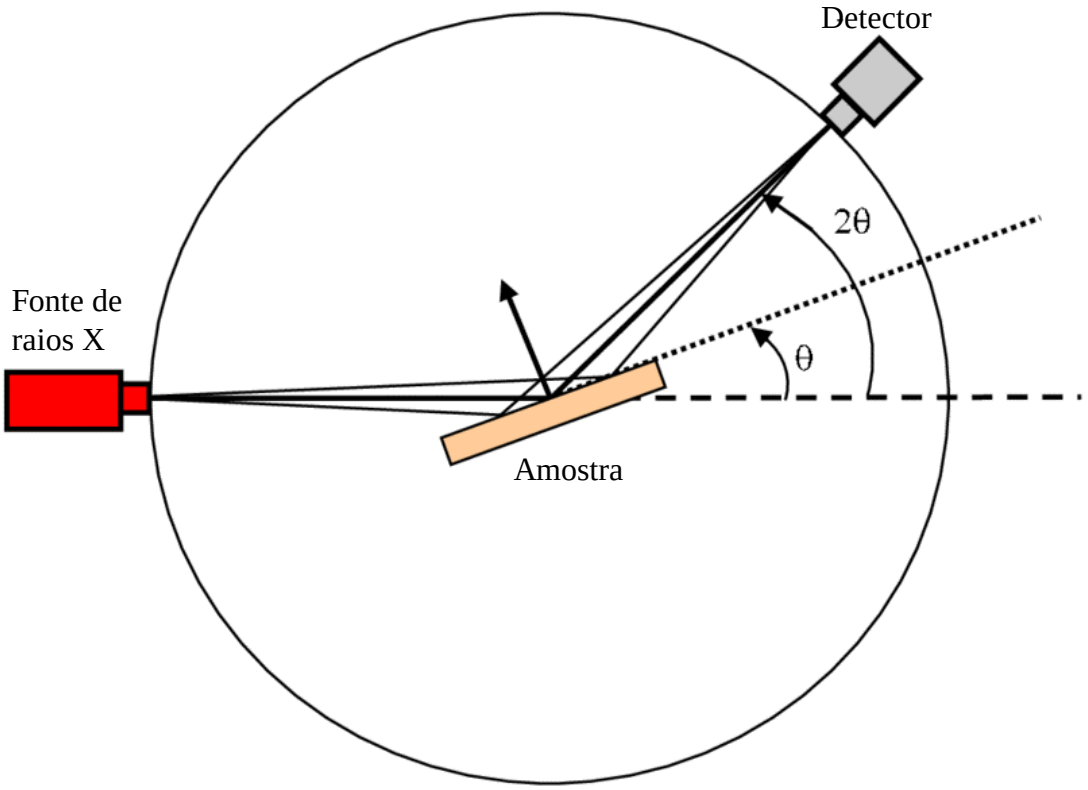

Figura 5 – Configuração Bragg-Brentano para ensaio de difração de raios X.

Neste equipamento, uma fonte de raios X, geralmente estacionária, emite um feixe monocromático em direção à superfície da amostra posicionada de forma que seja possível sua rotação em torno de um eixo paralelo a sua superfície. Um detector é posicionado de forma que seja possível sua rotação em torno do mesmo eixo que passa pela superfície da amostra.

O ângulo de incidência (θ) é formado entre a superfície da amostra e o feixe de raios X incidente, e o ângulo de difração (2θ) é formado entre o detector e o feixe de raios X como mostrado na Figura 5.

Durante o ensaio, registra-se a intensidade do feixe difratado, ou seja, o número de contagens de fótons que atingem o detector em função do ângulo de difração.

A Figura 6 mostra o difratograma de raios X do α-Fe_2O_3 obtido com difratômetro nesta configuração.

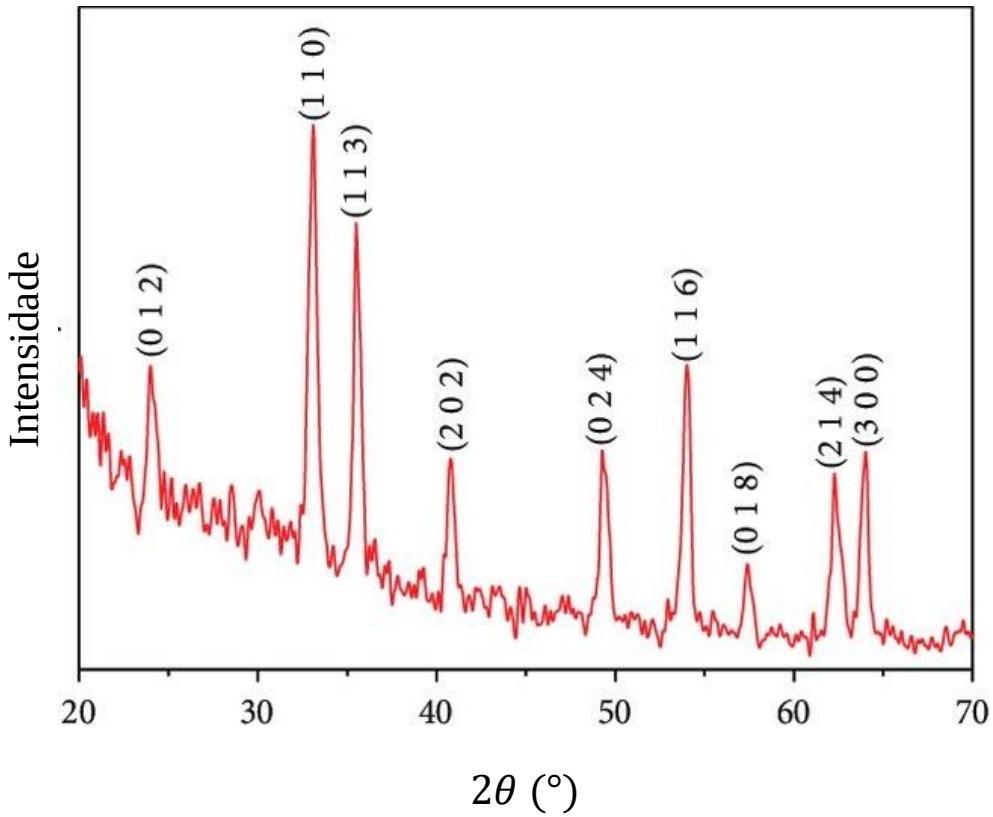

Figura 6 - Difratograma de raios X de nanopartículas de α-Fe_2O_3. Adaptado de Kamali (2014).

É possível perceber, ao analisar o difratograma apresentado na Figura 6, que ocorrem picos de intensidade do feixe difratado em certos ângulos de difração. Estes picos podem ser atribuídos aos diversos espaçamentos existentes entre os planos formados pela rede cristalina do material da amostra. Como estes espaçamentos variam em função do arranjo cristalino e dos elementos que compõem a amostra, pode-se identificar a estrutura e o material que compõem a amostra.

Em difratômetro com geometria Bragg-Brentano, o ângulo de difração é mantido como sendo o dobro do ângulo de incidência através da rotação sincronizada do detector

e da amostra. Dessa forma, para que a lei de Bragg seja satisfeita é necessário que os planos que se quer determinar o espaçamento estejam paralelos à superfície da amostra, sendo necessário assim que a amostra seja composta por um pó com grãos orientados aleatoriamente, ou seja formada por sólido policristalino isotrópico. Além destes aspectos, a área iluminada pelo feixe e a profundidade de penetração serão diferentes para baixos e altos ângulos.

Pode ser utilizada uma variação desta técnica, em que o ângulo de incidência é mantido fixo durante o ensaio, denominado *Grazing Incidence X-ray Diffraction* (GIXRD). Nesta técnica, o ângulo de incidência é mantido entre 0,5° e 5° e possibilita que planos que não estão paralelos à superfície consigam contribuir para a formação do perfil de difração.

A Figura 7 mostra o difratogramas da mesma amostra ensaiada por GIXRD e DRX.

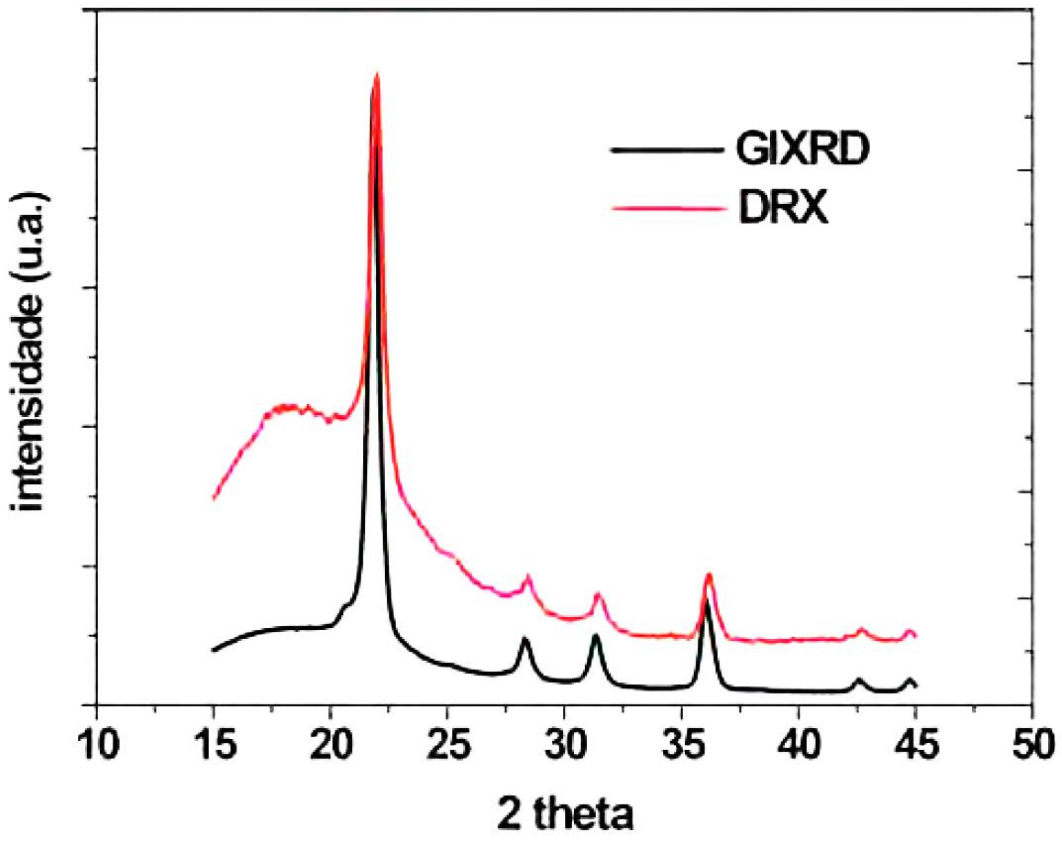

Figura 7 – Difratograma de raios X de amostra de opala obtido pela técnica de GIXRD e DRX. (HINRICHS, 2014).

Caso a amostra da Figura 7 fosse monocristalina e apenas o plano associado ao pico mais intenso do difratograma mostrado estivesse paralelo à superfície, apareceria apenas este pico na análise de DRX. Por outro lado, os resultados GIXRD indicaria a presença também de outros picos, enquanto poderia omitir outros.

Outra consequência do uso de pequenos ângulos de incidência é a redução da penetração do feixe na amostra, sendo que, quanto mais rasante for o ângulo de incidência menor será a profundidade alcançada (BIRKHOLZ, 2005). Assim, à medida que atravessa o material da amostra os raios X são absorvidos, o que resulta em perda de intensidade dos picos formados. Desse modo, o GIXRD produz picos em ângulos elevados com maior intensidade, por não terem caminhos de absorção tão longos quanto os obtidos no DRX, resultando em uma relação *background*/intensidade dos picos mais favoráveis (HINRICHS, 2014). Na Figura 7 este efeito pode ser observado.

2.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica por raios X (XPS)

A técnica de XPS aplica-se em diversos campos de pesquisa, entre eles podem ser citados: microeletrônica, metalurgia, catálise, tecnologia de polímeros e corrosão (MENDES, 2011). Os fundamentos que tornaram possível a utilização dessa técnica estão diretamente ligados ao desenvolvimento da teoria da dualidade onda-partícula e nas investigações do efeito fotoelétrico. A melhor compreensão destes fundamentos, juntamente com a evolução tecnológica dos equipamentos que operam segundo estes fenômenos, possibilitaram o desenvolvimento da nanotecnologia (MENDES, 2011)

A análise de superfície por XPS é feita pela irradiação da amostra com raios X monoenergético e a análise da energia dos elétrons emitidos (WAGNER *et al*, 1979). Nesta técnica, raios X MgKα ou AlKα são comumente utilizados e seus fótons tem poder de penetração limitado.

Quando um fóton de raios X atinge um átomo da amostra podem ocorrer três fenômenos diferentes: o fóton passa sem sofrer nenhuma alteração; o fóton é espalhado por elétrons de um orbital atômico da amostra, acarretando em perda parcial de energia ou o fóton é completamente absorvido após ter interagido com um elétron de um orbital atômico, causando a transferência total de energia para o elétron e acarretando a emissão de um elétron do átomo. Neste último caso, ocorre o efeito fotoelétron e o elétron emitido passa a ser chamado de fotoelétron. Para este efeito ocorrer, é necessário que toda a energia do fóton seja cedida para um elétron que recebe energia de apenas um fóton,

levando ao desaparecimento do fóton. Esses efeitos da fotoemissão podem ser verificados na Figura 8:

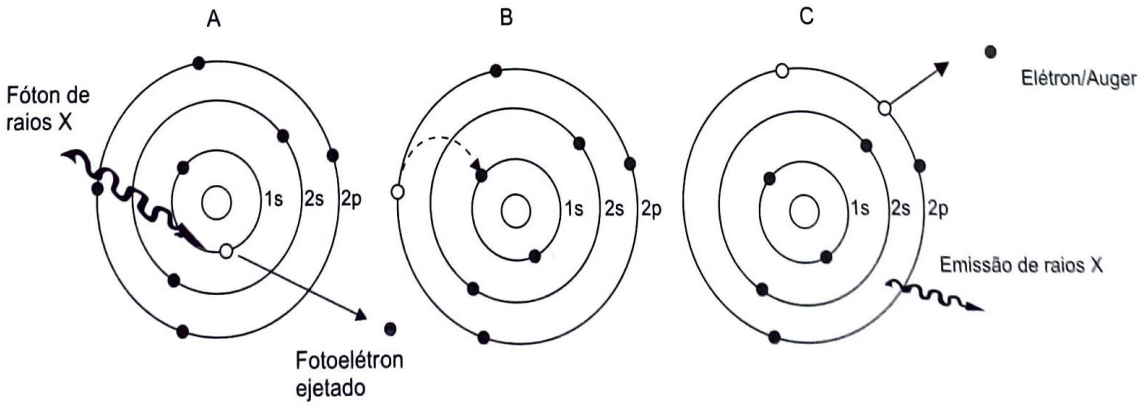

Figura 8 – Processo de fotoemissão (MENDES, 2011).

A interação também promove a formação de uma vacância em uma das camadas do átomo que foi atingido, conforme Figura 8 - B. Quando esta vacância ocorre em uma camada interna do átomo, ocorre o rearranjo dos elétrons para que um elétron de uma camada mais externa preencha a vacância formada e a energia excedente é liberada como fóton de raios X característico do átomo atingido ou como um elétron, através do efeito Auger (Figura 8 C).

Para que o fotoelétron seja emitido, a energia do fóton incidente deve ser maior que a energia de ligação do elétron com o átomo. Após ser quebrada a ligação com o átomo, o fotoelétron é ejetado com alguma velocidade e desta forma possui energia cinética. Dessa forma, a energia do fóton incidente, dada pelo produto de sua frequência (v) pela constante de Planck (h), é utilizada para vencer a energia de ligação (BE) do elétron com o átomo e o restante é convertida em energia cinética (KE) do fotoelétron. Ou seja:

$$hv = KE + BE \tag{2.6}$$

Esta expressão é conhecida como equação fotoeletrônica de Einstein, graças aos seus estudos do efeito fotoelétrico, que lhe renderam o prêmio Nobel de física em 1921.

A frequência de raios X utilizada é conhecida, o que possibilita saber a energia do fóton incidente, permitindo determinar a energia de ligação através da medida da energia cinética do fotoelétron emitido.

O número de fotoelétrons emitidos em função de sua energia cinética pode ser medido por um analisador eletrônico adequado e, assim, um espetro fotoeletrônico pode ser obtido.

A energia de ligação depende da estrutura eletrônica do átomo que emitiu o fotoelétron e é influenciada por seu ambiente químico. Assim, pode ser determinado a composição química e os compostos químicos que compõem a amostra.

2.3.4 Ensaio de nanodureza

A dureza de um material relaciona-se com sua capacidade de deforma-lo plástica e elasticamente ao ser penetrado. Esta propriedade é inversamente proporcional à profundidade de penetração e às dimensões da impressão deixada por um indentador na superfície da amostra. Dessa forma, pode-se relacionar a profundidade alcançada ou o tamanho da impressão residual, para uma determinada carga aplicada pelo indentador, com a dureza do material através de escalas de dureza. Diversas escalas foram propostas para esta finalidade, como: Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop, Berkovich Martens e Shore.

No ensaio de dureza, a deformação é localizada e a impressão tem dimensões reduzidas, permitindo que não se danifique a peça a ser analisada. Em alguns casos, pode ser necessária a determinação da dureza de pequenas áreas do corpo de prova, como a medida do gradiente de dureza em superfícies cimentadas ou a dureza de um microconstituinte individual (GARCIA *et al*, 2012).

A Figura 9 mostra a impressão obtida através da medida da dureza individual de uma das fases presente em uma amostra de ferro fundido nodular.

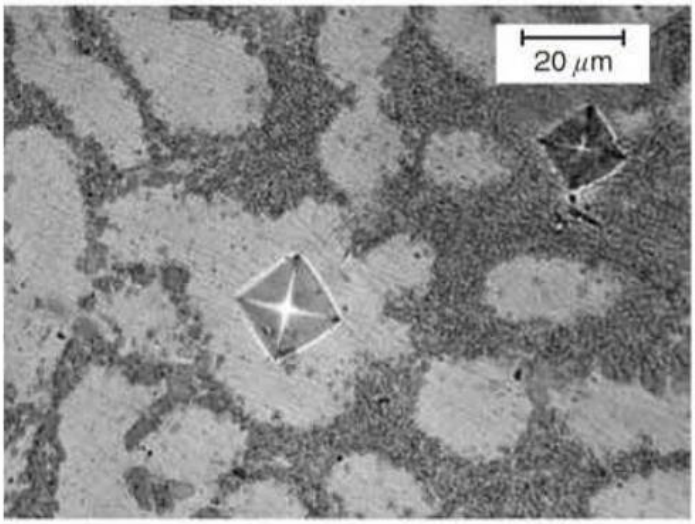

Figura 9 – Ferro fundido nodular.
Fonte: Garcia *et al* (2012).

No ensaio de dureza convencional, um penetrador com elevada dureza, geralmente feito de diamante, aplica uma carga conhecida na superfície do material que se deseja analisar. Durante a penetração, a superfície da amostra sofre deformação elástica e plástica. Como resultado da deformação plástica, após a penetração, uma impressão proporcional à dureza e à carga aplicada é deixada na superfície estudada. Medindo-se a área da impressão e sabendo a carga aplicada é possível estimar a dureza da amostra.

A área da impressão deixada na amostra após o ensaio deve ser medida e, em alguns tipos de ensaios, como o ensaio vickers, é necessário utilizar o microscópio óptico para permitir a medição, devido ao reduzido tamanho da área deformada. Em materiais com dureza muito elevada, o tamanho da indentação pode não ser percebido com cargas convencionais ou rachaduras podem surgir mediante o aumento da carga do penetrador (LEVASHOV *et al*, 2010), impossibilitando a determinação da dureza por métodos convencionais.

Com o avanço dos sistemas de medição de carga e deslocamento associados ao controle computadorizado, foi possível desenvolver ensaio de dureza dinâmico. Este ensaio é conhecido por *Instrumented Hardness test* e avalia o módulo de elasticidade, além da dureza, desde a escala macroscópica à escala nanométrica (VAN MEERBEEK *et al*., 1993). Nele, a dureza e o módulo de elasticidade são avaliados pelo deslocamento do indentador em função da carga aplicada durante um ciclo de carga e descarga. (OLIVER e PHARR, 1992)

Neste ensaio, o indentador penetra na superfície da amostra, aplicando cargas progressivas e o deslocamento do indentador para cada valor de carga aplicada é registrado. Como não há a necessidade de se medir a área deixada pela impressão residual, uma amostra com dimensões mínimas pode ser medida, tornando esta técnica extremamente importante para o estudo de filmes finos.

O ensaio de nanodureza é um caso particular do IIT, em que a carga aplicada é de alguns poucos milinewtons e a penetração do indentador alcança algumas dezenas de nanômetros (LEVASHOV *et al*, 2010).

A análise do teste de nanodureza pode ser dividida em duas partes. A primeira parte refere-se à determinação da curva carga-deslocamento, em que os dados obtidos são tratados para compensar os efeitos do equipamento e do ambiente no ensaio. Na segunda parte, avaliam-se as propriedades do material, como módulo de elasticidade e dureza (HEY, 2009).

A Figura 10 mostra de forma esquemática o ensaio de nanodureza, no qual é possível notar algumas características do ensaio explicadas a seguir.

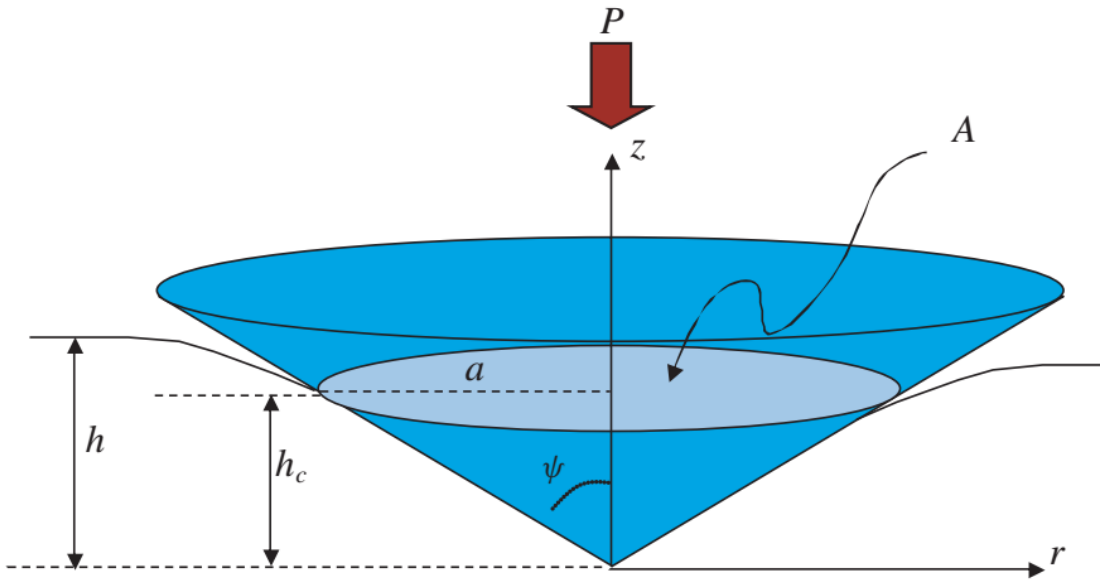

Figura 10 – Esquema de um ensaio de nanodureza.

Fonte: Adaptado de Hey (2009).

A dureza (H) pode ser determinada dividindo-se a força de contato (P) pela área de contato, como é mostrado em (2.7):

$$\boldsymbol{H = \frac{P}{A}} \qquad (\mathbf{2.7})$$

O módulo de elasticidade (E) pode ser determinado por (2.8), que leva em conta a deformação do indentador.

$$\boldsymbol{E = (1 - \nu^2)\left[\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right]^{-1}} \qquad (\mathbf{2.8})$$

Onde: $\boldsymbol{\nu}$ e $\boldsymbol{\nu_i}$ são o módulo de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente. $\boldsymbol{E_i}$ é o módulo de elasticidade do indentador. $\boldsymbol{E_r}$ é o módulo de elasticidade reduzido.

$\boldsymbol{E_r}$ é o módulo de elasticidade desconsiderando a deformação do indentador para uma amostra perfeitamente isotrópica. Ele pode ser determinado por (2.9) (OLIVER e PHARR, 1992).

$$\boldsymbol{E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}}} \qquad (\mathbf{2.9})$$

S é a rigidez de contato, que representa a razão entre o deslocamento do indentador (h) e p, quando a resposta da amostra é inteiramente elástica.

A área de contato (A) é determinada como uma função da penetração do indentador e relaciona-se com a geometria do indentador através da função de área (HEY, 2009). Já o indentador do tipo Berkovich pode ser determinado por (2.10).

$$\boldsymbol{A = 24,56h_c^2 + Ch_c} \qquad (\mathbf{2.10})$$

C é uma constante determinada empiricamente durante uma etapa de calibração e é igual a zero para valores de h maiores que 2 µm $\boldsymbol{h_c}$ é a profundidade de contato que pode ser calculado através de (2.11).

$$\boldsymbol{h_c = h - 0,75\,{}^{P}/_{S}} \qquad (\mathbf{2.11})$$

A expressão (2.11) é de extrema importância na técnica IIT. Ela foi proposta por Olivier e Pharr (1992) e é conhecida como modelo de Olivier-Pharr (HEY, 2009). Em alguns materiais, como em materiais macios, a penetração prevista pelo modelo de Olivier-Pharr pode ser menor do que a penetração real, nestes casos ocorre o fenômeno chamado de *pile-up*. Em outros materiais pode ser que a penetração prevista por (2.11) seja maior do que a penetração real e neste caso ocorre o *sink-in.* Enquanto que no *pile-up* o módulo de elasticidade e a dureza são superestimados, no *sink-in* há uma tendência em mostrar valores de dureza e módulo de elasticidade menores que o real.

A Figura 11 mostra o comportamento típico da impressão deixada no ensaio de nanodureza utilizando o indentador Berkovich.

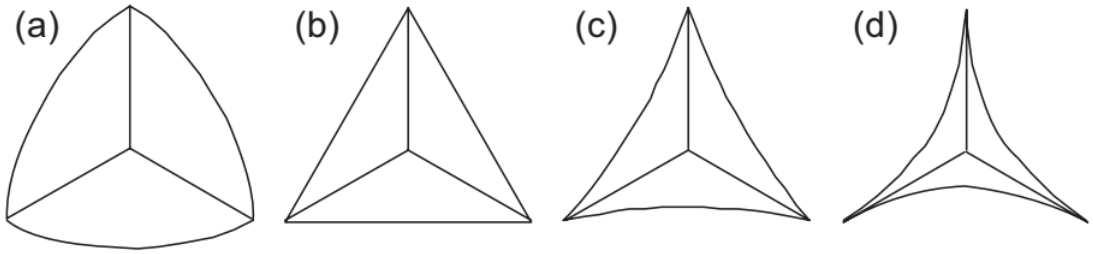

Figura 11 - Comportamento típico do ensaio de nanodureza, no qual é indicado: (a) *pile-up*, (b) não há *pile-up* ou *sink-in*, (c) *sink-in* e d) *sink-in* excessivo.

Fonte: Hey (2009).

Na Figura 11(a), temos *pile-up*, já na Figura 11(d) temos excessivo *sink-in*. Nestes dois casos, a expressão (2.11) falha em prever a penetração.

2.4 OXIDAÇÃO DE FILMES FINOS

Uma das formas de filmes finos expostos a ambiente atmosférico se degradarem é através da oxidação.

Em aplicações que estes filmes estão expostos a elevadas temperaturas, como revestimentos de ferramentas de corte, matrizes de estampagem e moldes de injeção, esta deterioração é bastante intensificada (WILLMANN *et al*, 2006). Contudo, é desejável que os filmes protetivos mantenham seu desempenho com manutenção de propriedades satisfatórias à sua função pelo máximo de tempo, fazendo com que a ferramenta ou peça

onde foi depositada tenha a maior vida útil possível. Para tanto, devem ser aplicadas estratégias que impeçam ou limitem a reação deste filme com o oxigênio atmosférico.

Uma destas estratégias é o uso de filmes finos de materiais que formam óxidos estáveis e bem aderidos ao filme (BANAKH *et al*, 2003, OHNUMA, 2004). Um exemplo da aplicação deste mecanismo é visto na aplicação de filmes finos de TiAlN, onde ao ser exposto a altas temperaturas em meio oxidante, as primeiras camadas do filme se degradam, formando Al_2O_3 que se mantém aderido ao filme e protege o mesmo contra o avanço da oxidação (WUHRER, 1996). Comportamento semelhante pode ser observado em filmes finos de CrAlN (CHIN *et al, 2009).*

A avaliação da resistência à oxidação pode ser realizada em laboratório pelo ensaio de oxidação (HOFMANN e HERMANN, 1988). Durante esse ensaio, o filme fino é exposto a uma atmosfera oxidante sob elevada temperatura. O ensaio pode ser realizado em forno aberto e à temperatura constante, seguindo procedimento estabelecido pela norma ASTM G54 (1996). Após o ensaio, é necessário que seja feito a caracterização do filme para verificar os efeitos da oxidação no filme, como: produtos de oxidação, bolhas e delaminações (FRANS *et al*, 2010). Para tanto, é comum a utilização de técnicas como MEV, DRX e XPS (CHIN *et al, 2009,* HOFER *et al*, 2016).

2.5 DESGASTE POR EROSÃO

A erosão pode ser definida como uma progressiva perda de material da superfície, devido à interação mecânica entre superfície e um líquido, um fluido multicomponente (multifase), ou colisão de líquido ou de partícula sólida (ASTM G40, ASTM G76). Este efeito pode ser aplicado como processo de fabricação no equipamento de corte a jato d'agua, mas constitui um sério problema em muitos sistemas de engenharia, incluído linhas de vapor e petróleo, turbinas hidráulicas, eólica e a jato (LAGUNA-CAMACHO *et al*, 2014).

Durante o processo de erosão, a velocidade da partícula no momento do impacto com a superfície alvo tem grande influência na taxa de erosão (KLEIS e KULU, 2007). A taxa de erosão normalizada (E_R) definida como sendo a razão entre o volume de material removido da amostra e o volume de partícula utilizada no ensaio de erosão (ASTM G76, 1995), pode ser determinada em função da velocidade da partícula no

momento do impacto (V_0) através de uma lei de potência como mostra em (2.12) (ASM INTERNATIONAL, 2014).

$$E_R = kV_0{}^n \tag{2.12}$$

Onde: k é uma constante que depende do material atingido, ângulo de impacto e propriedade da partícula utilizada, o expoente n varia de 2 a 2,5 para materiais metálicos e 2,5 a 3 para materiais cerâmicos.

A explicação, para a variação no expoente n, está no comportamento da partícula ao atingir a superfície, conforme a Figura 12.

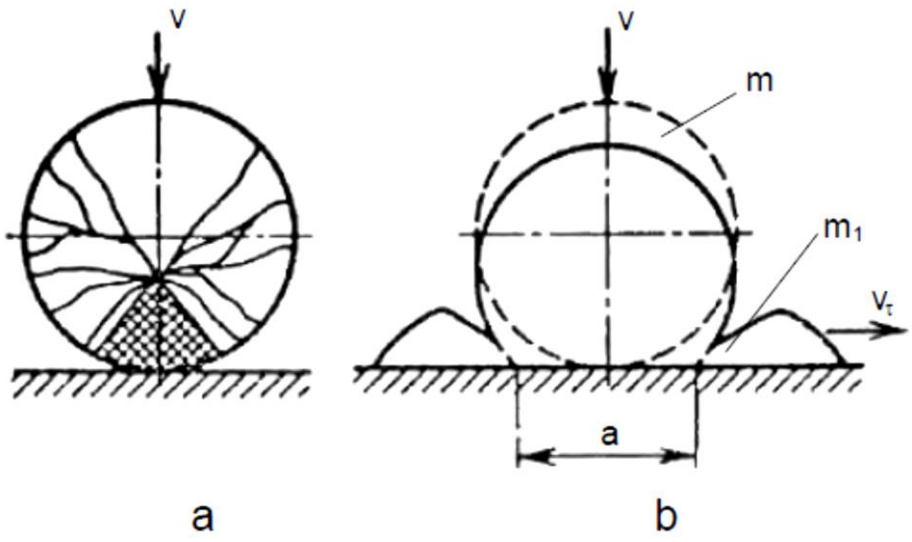

Figura 12 – Comportamento da partícula durante o contato com a superfície de ensaio: a) partícula frágil e b) partícula tenaz. Adaptado de Kleis e Kulu (2007).

Para partículas frágeis, parte da sua energia cinética é utilizada para provocar sua fragmentação (Figura 12- a)), enquanto que a deformação plástica na superfície erodida provoca uma distribuição da tensão causado pelo impacto e parte da energia cinética da partícula é utilizada para deslocar a massa do entorno do impacto (indicado por m1 na Figura 12 – b). Além disso, pode-se notar que a área afetada pela partícula na Figura 12 – a) é menor que a área afetada pela partícula da Figura 12 – b).

Assim, o efeito mostrado na Figura 12 afeta de forma significativa o comportamento do desgaste erosivo em diferentes ângulos de impacto.

Considerando que durante o impacto de uma partícula rígida, de massa m e que não se deforme como a mostrada na Figura 12 a), com uma superfície sujeita a deformações puramente plásticas, a única força atuante neste sistema é a força de contato exercida pelas superfícies, caso seja negligenciado os efeitos dinâmicos do choque. Considerando ainda que a pressão de indentação seja constante durante a penetração da partícula e igual a H, em um tempo t, após o contato, a partícula terá penetrado a superfície até uma profundidade x, como mostra a Figura 13:

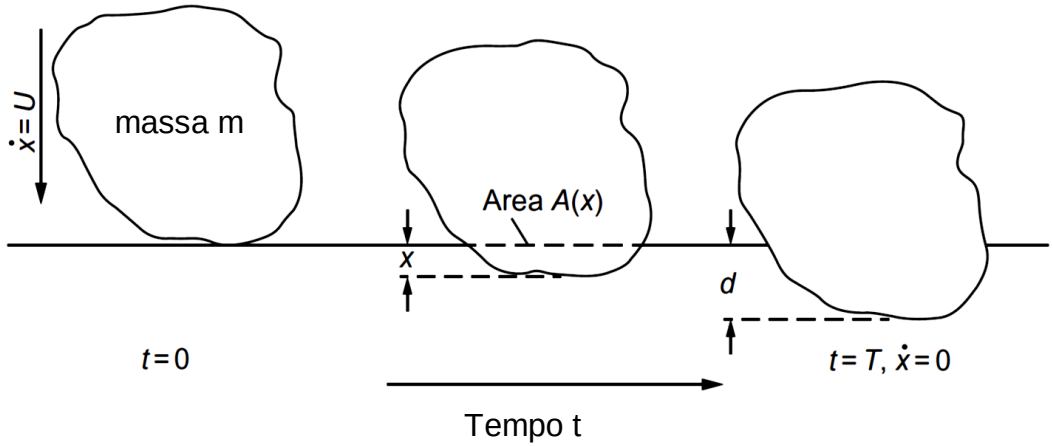

Figura 13 – Processo de penetração de uma partícula rígida em uma superfície plana de um material plasticamente deformável em um ângulo de incidência normal. O contato inicial ocorre em t = 0 e a partícula penetra na superfície até o t = T. Adaptado de Hutchings e Shipway (2017).

Nesse sentido, a área deformada pela partícula durante a penetração será A(x), que é determinada pelo formato da partícula. A força que atua desacelerando a partícula é aquela decorrente do fluxo plástico atuante sobre a área A(x). Desta forma, a equação do movimento da partícula pode ser escrita como:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -HA(x) \qquad (2.13)$$

Deste modo, o trabalho realizado pela força de retardamento será igual à energia cinética inicial da partícula, ou seja:

$$\int_0^d HA(x)dx = \frac{1}{2}mU^2 \qquad (2.14)$$

Sendo U a velocidade inicial da partícula. O volume final da indentação pode ser dado por:

$$V = \int_0^d A(x)dx = \frac{m_s}{\rho} \qquad (2.15)$$

Sendo m_s a massa da superfície deslocada pela indentação e ρ a massa específica do material da superfície.

O H pode ser removido da integral de (2.14), já que é constante. Substituindo (2.15) em (2.14) resulta em:

$$\frac{m_s}{\rho} = \frac{mU^2}{2H} \qquad (2.16)$$

Entre os vários destinos possíveis para o material deslocado pelo impacto, pode-se dizer que ele pode ser acomodado pela deformação plástica em algum lugar afastado da endentação, pode formar um aro de material plasticamente deformado ao redor da impressão ou pode ser removido da superfície na forma de detritos de desgaste. Assumindo que só uma parcela k do material deslocado pelas endentações poderá ser removida da superfície e considerando $E_m = \frac{m_s}{m}$, tem-se:

$$E_m = \frac{k\rho U^2}{2H} \qquad (2.17)$$

Esta expressão é discutida por Hutchings (1992) e estima a erosão decorrente de deformação plástica do material da superfície. Nota-se que E_m é proporcional à velocidade da partícula no instante em que entra em contato com a superfície e a massa específica do material, que constitui a superfície e inversamente proporcional a H, que representa a dureza da superfície.

Diferente do que é observado no mecanismo de desgaste por deformação plástica, o impacto de uma partícula sólida pode causar a fratura frágil da superfície, na forma de

fragmentos causados pela fissuração da superfície (HUTCHINGS e SHIPWAY, 2017). Isto é notado principalmente quando o material da superfície é homogêneo e a partícula é suficientemente dura.

Mesmo que o mecanismo responsável pelo desgaste seja fratura frágil, também haverá um fluxo plástico de material em torno da região do impacto da partícula. Partículas arredondadas ou macias tendem a causar deformações puramente elásticas e fratura hertzianas cônicas. Em todo caso, a extensão da fissuração devido ao impacto da partícula é mais severa quando a direção de impacto é normal à superfície e a erosão nestas condições é mais rápida.

Segundo discutido na literatura (HUTCHINGS, 1992, BHUSHAN, 2013), modelos para erosão por fratura frágil foram, portanto, desenvolvidos principalmente para impacto na incidência normal. A maioria desses modelos levam a expressões da forma:

$$\boldsymbol{E_f \propto r^m U^n} \qquad (\mathbf{2.18})$$

Sendo U a energia de impacto e r o raio da partícula erosiva.

Modelos para partículas angulares são mais comumente encontrados na prática. O modelo semiempírico para prever o volume de material removido por um único impacto, predizendo a erosão volumétrica, apresentado por Hutchings (1992), é dado por:

$$\boldsymbol{E_f = \rho\, r^{0,9} U^{2,8} \frac{\sigma^{0,4} H^{0,5}}{k_c^{1,9}}} \qquad (\mathbf{2.19})$$

A propriedade material mais importante que determina a resistência à erosão é vista como tenacidade à fratura (kc), com dureza (H) sendo muito menos significativa. Em contraste com os modelos para erosão por deformação plástica, há uma dependência expressiva do tamanho da partícula nas estimativas de erosão por fratura frágil, representado por r na equação (2.19).

A Figura 14 mostra o comportamento de desgaste erosivo para materiais frágeis e dúcteis:

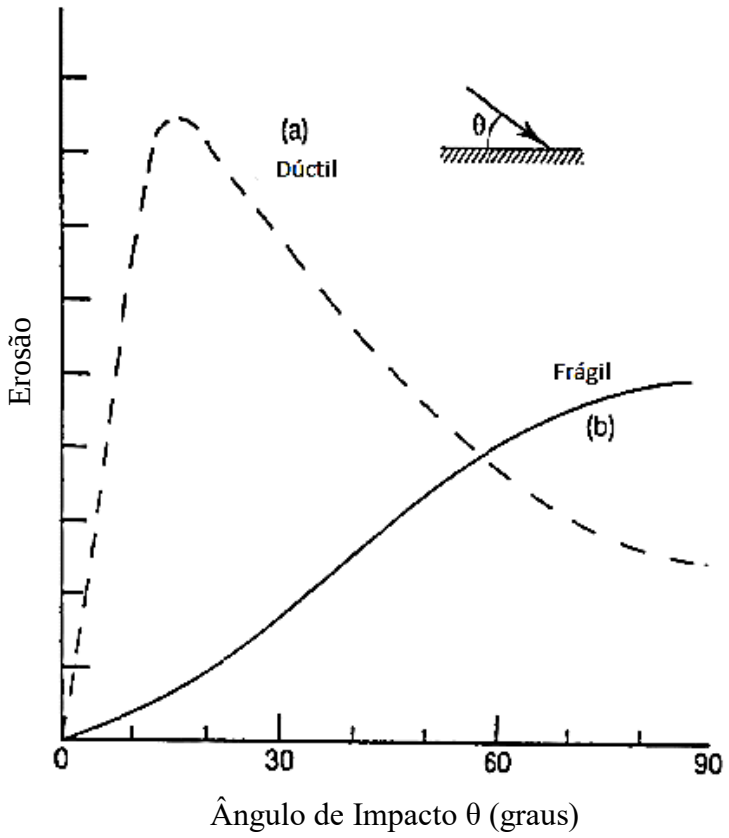

Figura 14 – Comportamento do desgaste erosivo para materiais frágeis e dúcteis em função do ângulo de impacto. Adaptado de Hutchings (1992).

Da Figura 14, percebe-se que, enquanto que para materiais frágeis, a erosão máxima ocorre com o feixe de partículas incidente a um ângulo reto, os materiais dúcteis apresentam uma maior susceptibilidade à erosão em ângulos de impacto pequenos. Percebe-se que a erosão de materiais com comportamento frágil cai suavemente com o afastamento do ângulo de impacto de 90° (curva b), em contraste com o comportamento, quando o desgaste ocorre por deformação plástica (curva a).

O ensaio de erosão por partícula solida é padronizado pela norma ASTM G76 – 1995 *Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets*. Neste ensaio, são obtidos os valores de erosão, definido como sendo o volume de material removido da amostra dividido pela massa de erosivo utilizada, e a taxa de erosão padronizada, que representa a razão entre o valor de erosão da amostra e o valor de erosão do material de referência, ambos obtidos por medidas gravimétricas.

O aparato necessário para a realização do ensaio apresenta-se na Figura 15.

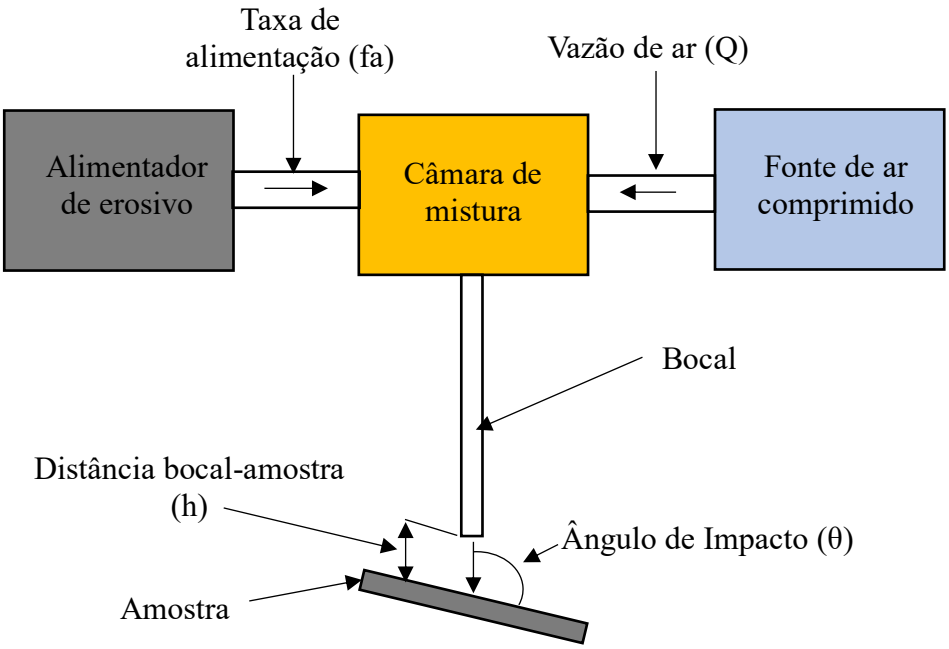

Figura 15 – Representação esquemática do equipamento de ensaio de erosão por partículas sólidas.

Os principais parâmetros a serem controlados durante o ensaio são: distância bocal-amostra (h), ângulo de impacto (θ), taxa de alimentação de erosiva (fa), vazão (Q) e diâmetro do bocal. Estes parâmetros estão apresentados na Figura 15.

A Figura 16 mostra o perfil da cratera obtida no ensaio de erosão por partículas sólidas em aço 1020.

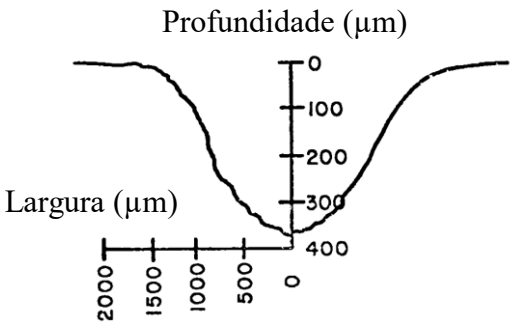

Figura 16 – Exemplo de perfil de cratera para o aço 1020 erodido por partículas de alumina a 70m/s durante 16 min. Adaptado de ASTM G76 (2000).

O revestimento de superfícies submetidas à erosão constitui um método efetivo de aumentar sua durabilidade (LAGUNA-CAMACHO *et al*, 2014). Contudo, observando a profundidade da cratera mostrada na Figura 16, percebe-se que as especificações dadas

pela norma G76 são voltadas para análise de materiais em "bulk". Considerando uma impressão de cerca de 3mm de diâmetro, que remova todo o filme de TiN de 2µm de espessura da área erodida, tem-se uma redução de apenas 0,08 mg na massa da amostra. Nestas condições, seria impossível medir a variação da massa da amostra até mesmo com uma balança analítica (resolução de 0,1mg).

Laguna-Camacho *et al* (2014) realizaram estudos sobre desgaste erosivo provocado por partículas sólidas em vários ângulos de incidência em filme fino de TiN depositado sobre aço AISI 4140, utilizando a metodologia gravimétrica especificada pela norma G76. No entanto, encontraram um comportamento sob erosão semelhante ao encontrado para materiais dúcteis, provavelmente explicado pelo comportamento do substrato e não do filme.

Durante o processo de desgaste no ensaio de erosão, a proporção de massa do erodente que atinge a amostra reduz com o raio da impressão deixada (r). Deste modo, podemos definir P(r) como sendo a proporção da massa de erodente utilizado que atinge a amostra no arco formado entre r e r + dr ($m_{r,r+dr}$) e a massa total de erodente (m).

Segundo Shipway e Hutchings (1993), P(r) se relaciona com r através da expressão (2.20).

$$P(r) = \alpha^2 r e^{-\alpha r} \tag{2.20}$$

Sendo α uma constante que depende, entre outros fatores, da natureza do bocal usado no ensaio e de h. Definindo Qc como sendo a massa de erodente por unidade de área necessária para remover o filme na fronteira da impressão deixada pelo desgaste, ou seja:

$$Q_c = \frac{m_{r,r+dr}}{2\pi r} \tag{2.21}$$

E considerando $\frac{h}{\beta} = \frac{1}{\alpha}$, tem-se a expressão (2.22).

$$r = \frac{h}{\beta}\ln(m) - \frac{h}{\beta}\ln\left(\frac{2\pi Q_c}{\alpha^2}\right) \tag{2.22}$$

β é denominado apropriadamente de coeficiente de foco.

A expressão (2.22), proposta por Shipway e Hutchings (1993), dispõe de uma forma prática de se avaliar o foco da pluma de erodente produzida durante o ensaio, que afeta significativamente os resultados obtidos.

3 - METODOLOGIA

Nesta seção, são apresentados os procedimentos utilizados para a deposição e caracterização química, estrutural, mecânica e tribológica dos filmes finos em estudo.

3.1 DEPOSIÇÃO

Para realização deste estudo foi escolhida a técnica de deposição de filmes finos *magnetron sputtering*, que é amplamente utilizada em estudos com MoS_2 e se caracteriza por apresentar elevada versatilidade e qualidade dos filmes depositados. A seguir são detalhadas as etapas de preparação das amostras e do equipamento para as deposições.

3.1.1 Preparação do substrato para a deposição

Os substratos foram escolhidos levando-se em consideração o tipo de análise a ser feita posteriormente. Desta forma, foram depositados filmes finos sobre polietileno (PE) para análise por RBS, substrato de silício monocristalino para as análises de XPS, GIXRD, ensaio de oxidação e nanodureza e vidro para os ensaios tribológicos de erosão por partícula sólida.

A limpeza dos substratos de PE foi feita lavando amostras quadradas de aproximadamente 8 mm de aresta em álcool isopropílico e secagem com ar quente. Do mesmo modo, realizou-se a limpeza dos substratos de vidro.

A limpeza dos substratos de silício consistiu em três etapas: remoção de gordura com detergente, limpeza do detergente e remoção da camada de óxido em solução ácida. Para tanto foram executadas as seguintes etapas:

a) Os substratos foram presos em um suporte, de modo a limpar ambas superfícies, imersos em água destilada com duas gotas de detergente e colocados durante 15 min em limpador ultrassônico;
b) A água com detergente foi trocada por água destilada, levando novamente ao limpador ultrassônico por 5 min. Esse processo foi repetido três vezes;
c) A água destilada foi substituída por álcool isopropílico e levou-se ao limpador ultrassônico durante 15 min;

d) A remoção da camada de óxido na superfície do substrato foi realizada retirando-o do álcool isopropílico e lavou-se em água destilada. Em seguida, o substrato foi colocado em solução de 4% de ácido fluorídrico em água até que se obteve uma película única sobre a superfície e para então remover o resíduo de ácido em água destilada. A manipulação do ácido fluorídrico foi feita em capela e utilizando luvas e jaleco;
e) Imediatamente após a remoção da camada de óxido, o substrato foi seco com ar quente e levado para a câmara de vácuo onde foi depositado o filme.

3.1.2 Condicionamento da câmara

Antes de serem iniciadas as deposições dos filmes finos, foi necessário realizar o condicionamento da câmara de vácuo do equipamento. Deste modo, as paredes internas da câmara foram lixadas para remoção de restos das deposições anteriores, para então ser limpa com álcool etílico e papel toalha. Na sequência, a câmara foi mantida em vácuo por no mínimo 24h, realizando-se ciclos de aquecimento e resfriamento entre a temperatura ambiente e 200 °C.

3.1.3 Determinação dos parâmetros de deposição

As deposições foram realizadas no equipamento AJA, modelo Orion 5-HV *Sputtering Systems*, utilizando alvos de 50,8 mm de diâmetro. Utilizou-se fluxo de argônio de 20 sccm e pressão de trabalho de 0,4 Pa em todas as deposições. Os substratos foram mantidos na temperatura ambiente e a uma distância de 100 mm dos alvos. Para manter a homogeneidade dos filmes, manteve-se a rotação do porta amostras em 20 rpm durante as deposições. Os alvos de MoS_2 foram conectados a uma fonte de potência de rádio frequência (RF), enquanto o alvo do Hf foi conectado à fonte de corrente contínua (DC).

Na busca por determinar os parâmetros de deposição adequados para atingir os objetivos deste trabalho, tomou-se como base estudos da literatura com filmes finos de MoS_2, utilizando a técnica *magnetron sputtering*. Alguns dos trabalhos mais relevantes encontrados estão listados na Tabela 2, que, em sua maioria, estudaram filmes de MoS_2 com até 20%at. de metal adicionado. Os melhores comportamentos, no que diz respeito

as propriedades mecânicas e tribológicas foram encontrados em filmes com composição próxima a 15%at (ARSLAN *et al*, 2005, EFEOGLU *et al*, 2008, RENEVIER *et al*, 2000a, RENEVIER *et al*, 2000b, RENEVIER *et al*, 2001, RENEVIER *et al*, 2003, SIMMONDS *et al*, 2000). Dessa forma, decidiu-se adotar três níveis de composição de até 17%at. de Hf nos filmes estudados neste trabalho.

O processo de deposição foi automatizado para permitir maior reprodutibilidade dos resultados. Dessa forma, o controle da potência aplicada em cada alvo, a pressão da câmara, a vazão de gás de trabalho e a rotação do porta-amostra foram definidos em um programa e seguidos pelo computador do equipamento durante as deposições.

Após a deposição, os filmes foram mantidos na câmara de deposição por 10 min a 4 Pa para que resfriassem antes que pudessem ser retirados.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

As análises de Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) dos filmes foram feitas utilizando partículas alfas com 2,8 MeV e detector à base de silício, posicionado a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. Foi utilizado o equipamento 3 MV Tandetron, pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LII - UFRGS), com uma resolução de aproximadamente 12 keV nos ensaios. Os dados experimentais foram confrontados com simulações numéricas realizadas no software Rump. Esta técnica forneceu a composição química e espessura dos filmes finos.

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X COM ÂNGULO RASANTE (GIXRD)

As análises de difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) foram feitas com varredura 2Θ de 10° a 80°, com passo de 0,02°, velocidade de 1°/min, e ângulo de incidência de 1º nos equipamentos LabX XRD-6000 da Shimadzu do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM/UFS). Utilizou-se radiação Cu-Kα de λ= 1,54 Å, tensão de 30 kV e corrente de 30 mA.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS X (XPS)

A caracterização dos filmes com a técnica de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizados em um espectrômetro hemisférico, modelo PHOIBOS 150 – SPECS, utilizando radiação Al-Kα (fonte de 1486,6 eV) e pressão de base da câmara mantida durante as análises em níveis inferiores a $10\ x\ 10^{-10}$mbar. Para o espectro no modo *survey*, o analisador foi operado a um passo constante de energia de 50 eV e de 4 eV para o espectro detalhado (C1s, O1s, S2p, Mo3d e Hf4f).

O deslocamento dos picos de energia de ligação do espectro foi corrigido, utilizando como base o pico padrão do C1s (284,6 eV). Estas caracterizações foram realizadas em equipamento pertencente ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT).

A análise e deconvolução dos espectros de XPS foram realizadas utilizando o software CasaXPS. Esta técnica foi empregada para determinar os compostos químicos constituintes do filme fino.

3.5 ENSAIO DE NANODUREZA

Os ensaios de nanodureza dos filmes foram realizados no equipamento de IHT Fisherscope HV 100, com indentador Berkovich e penetração máxima de 40 nm. Este equipamento pertence ao Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN), da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).

3.6 ENSAIO DE OXIDAÇÃO

Os ensaios de oxidação foram realizados em forno tipo mufla. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e os filmes permaneceram expostos a estas temperaturas por 30 minutos. As amostras foram expostas ao ambiente atmosférico durante os ensaios.

Procedimento semelhante foi reportado por Franz *et al* (2010), Hofmann e Hermann (1988) e Kim e Kim (1997). Foram realizados ensaio nas temperaturas de 350°C e 400 °C, 450 °C, 500 °C e 550 °C para as amostras de MoS_2 puro e nas temperaturas 400 °C, 500 °C e 550 °C para as amostras codepositadas. Os filmes foram resfriados ao ar até a temperatura ambiente logo após 30 min de ensaio.

3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas através do microscópio eletrônico de varredura JCM 5700 da JEOL para garantir que o erosivo utilizado possua formato angular. Para tanto, uma porção deste material foi misturada com acetona. Em seguida, uma gota desta mistura foi colocada em um substrato metálico e seco ao ar. O substrato metálico juntamente com o erosivo foi usado para analisar o formato das partículas utilizadas no ensaio erosão por partículas sólidas.

3.8 ENSAIO DE EROSÃO POR PARTÍCULAS SÓLIDAS

Os ensaios de erosão por partícula sólida foram realizados em equipamento desenvolvido segundo a norma ASTM G76, conforme Figura 17.

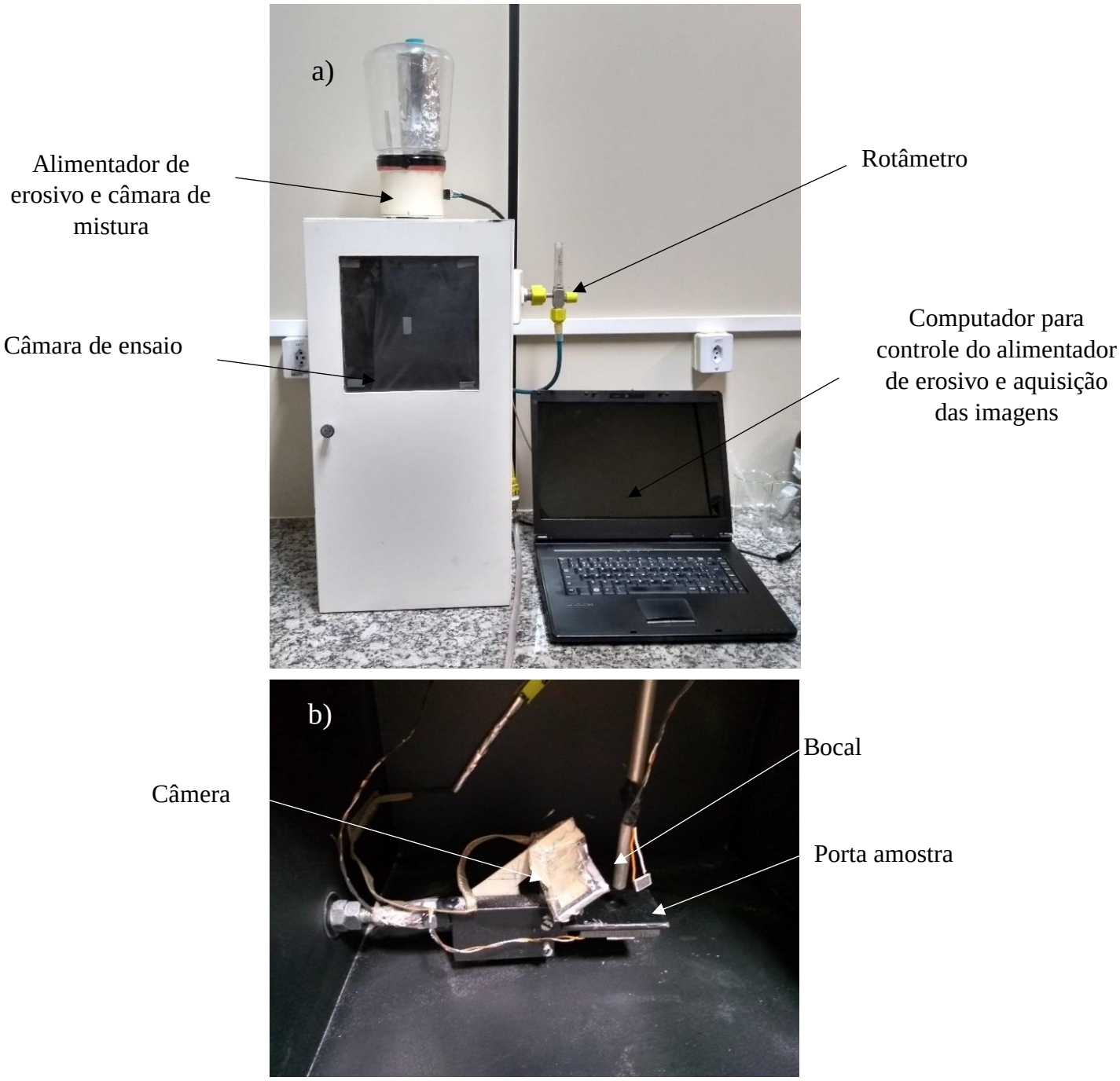

Figura 17 – Equipamento de ensaio de erosão por partículas sólidas desenvolvido segundo a norma ASTM G76.

Na Figura 17 a) está apresentado os principais componentes do equipamento, enquanto na Figura 17 b) são mostrados os detalhes do interior da câmara de ensaio.

Para certificar-se que tais especificações foram seguidas, antes de iniciar os ensaios, realizou-se o peneiramento do abrasivo e calibração do alimentador de abrasivo.

Seguindo especificações desta norma, utilizou-se alumina (Al_2O_3) angular com granulometria mais próximo possível de 50 µm. Devido à dificuldade em se obter

fornecedores para este material nas dimensões corretas, foi necessário realizar o peneiramento de alumina AISI mesh 220, que é encontrada comercialmente. O peneiramento foi realizado em torre de peneiras e somente o material retido entre as peneiras com abertura de 75 µm e 45 µm foi utilizado no ensaio.

A calibração do alimentador de abrasivo foi realizada através da medição da massa liberada pelo equipamento após intervalos de 10 minutos, utilizando-se balança com resolução de 1 mg. O valor da massa obtido foi dividido por 10 para obter o valor da alimentação em g/min. Este procedimento foi repetido diversas vezes antes que os ensaios fossem realizados. Como a taxa de alimentação de abrasivo de $fa = (2{,}00 \pm 0{,}50)\ g/min$, especificada pela norma, mostrou-se ser muito intensa para testes em filmes finos, optou-se por utilizar $fa = (1{,}50 \pm 0{,}20)\ g/min$. Esta alimentação corresponde a uma concentração de $7{,}61\ 10^{-3}\%$ em volume. A velocidade da partícula durante o ensaio foi estimada através da expressão (3.1).

$$v = \frac{4Q}{\pi d^2} \tag{3.1}$$

Sendo d o diâmetro interno do bocal.

O bocal utilizado possui d = 3,2 mm e a vazão pode ser medida com o uso de um rotâmetro. Desta forma, a vazão 4,75 l/min foi necessária para se atingir a velocidade requerida de 10 m/s.

As medidas da taxa de crescimento da impressão deixada durante o ensaio foram realizadas através de recursos de visão computacional, utilizando-se as imagens de uma câmera com seu foco posicionado a 25 mm das amostras. As imagens foram analisadas pelas técnicas de segmentação, rastreamento e extração de atributos através do software Imagej.

A câmera utilizada possui resolução de 640x480 pixel, calibrada utilizando medidas realizadas no papel milimetrado, colocada no porta amostras. Utilizando um tempo de ensaio de 120s e uma taxa de amostragem (fps) de 24 quadros por segundo, foram geradas 2880 imagens, o que totaliza cerca de 885 MB de dados por amostra.

Semelhante ao utilizado por Eichner *et al* (2018), adotou-se como critério de fim de vida do filme, o aparecimento de uma cratera perceptível. Para tal, utilizou-se o tempo de ensaio em que uma impressão de área igual a 0,3 mm² pudesse ser registrada como sendo o tempo de vida do filme. Este valor corresponde à área de um quadrado de 0,5

mm de aresta, que é cerca de 17 vezes a resolução de detecção da câmera. As medidas da área da impressão em função da massa de erosivo utilizado foram realizadas após o critério de fim de vida ser atingido.

Os resultados obtidos com o processamento das imagens foram tratados em um programa escrito na linguagem Octave (compatível com Matlab) para obtenção do comportamento médio das três repetições: cálculo do raio equivalente, coeficiente de foco (β) e dose crítica (Qc).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os conteúdos apresentados neste capítulo foram divididos em quatro partes: caracterização química e estrutural, ensaio de oxidação, caracterização quanto às propriedades mecânicas e ensaio de erosão por partícula sólida.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL

Após terem sidos depositados com sucesso, os filmes foram caracterizados por RBS, DRX e XPS. Os resultados são discutidos a seguir.

4.1.1 Resultado de RBS

A Figura 18 mostra os resultados experimentais e simulados das análises de RBS realizadas nas amostras com MoS_2 puro e de uma amostra de MoS_2 com adição de 17%at. Hf.

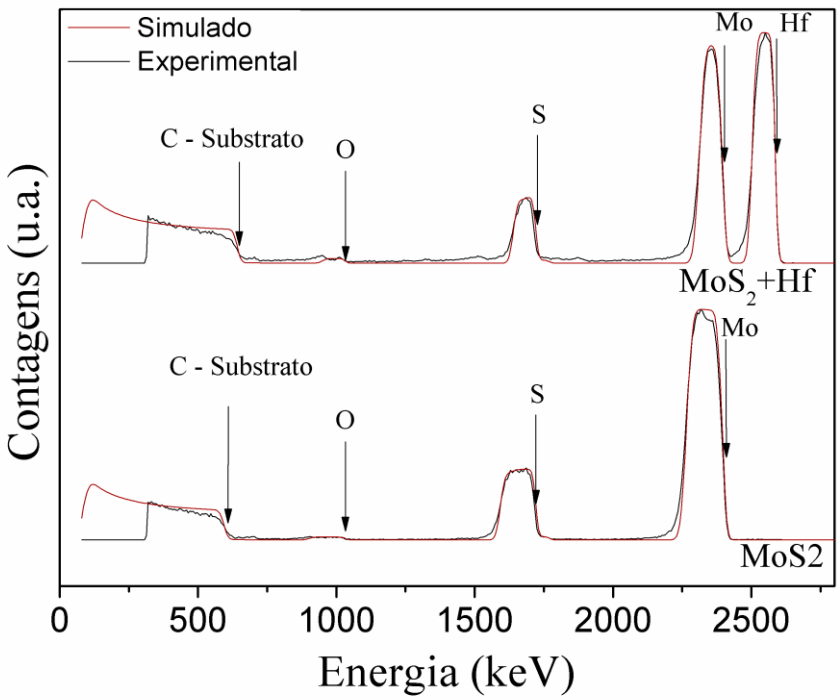

Figura 18 - Resultados experimentais e simulados das análises de RBS realizadas nas amostras contendo MoS_2 puro e MoS_2 com adição de Hf.

Na Figura 18, é possível verificar a presença dos picos referentes ao oxigênio, nitrogênio, háfnio, enxofre e molibdênio, provenientes dos filmes finos, e carbono (PE) do substrato. Todas as amostras depositadas apresentaram gráficos com picos semelhantes aos encontrados na Figura 18 e, por este motivo, não foram mostrados neste trabalho.

É possível verificar que o pico do Hf está presente apenas na amostra que contém Hf. É mostrado o pico relativo ao carbono pertencente ao substrato, já que este é constituído de polietileno. A separação correta dos picos, pequeno "background", a similaridade dos resultados experimentais e simulações destas análises facilitam a interpretação e permitem uma avaliação mais precisa dos dados.

Como as taxas de deposições dos alvos utilizados eram desconhecidas, diversos filmes finos foram depositados com diferentes parâmetros de deposição. Estes filmes foram analisados por RBS para identificar os revestimentos que possuíam os percentuais de háfnio desejados para este trabalho.

A Tabela 3 mostra os resultados de RBS obtidos com os diversos parâmetros de deposição utilizados.

Tabela 3 – Resultados de RBS dos filmes depositados para os parâmetros de deposição estudados.

Parâmetro de deposição			**Composição do filme (RBS)**		
-	**P-MoS2(W)**	**P-Hf(W)**	**Mo(%at.)**	**Hf(%at.)**	**MoS_2-Hf(%at.)***
1	150	0	33,3	0	0
2	0	20	0	100	100
3	80	60	16	84	64
4	80	40	23	77	53
5	150	20	29	71	44

*Valores obtidos considerando o MoS_2 estequiométrico.

Os parâmetros 1 e 2 foram utilizados para depositar os filmes que continham apenas MoS_2 e Hf, respectivamente.

A fonte RF, utilizada nas deposições, tem a capacidade de fornecer uma potência de 150 W sem que haja algum risco de danificar o equipamento. Com base em testes feitos e em conhecimento obtido em deposições realizadas em outros estudos neste

mesmo equipamento, decidiu-se adotar 20W como a potência mínima por permitir que o plasma se mantivesse estável.

Nota-se da Tabela 3 que mesmo utilizando os parâmetros limites do equipamento, ou seja, a maior potência possível para o alvo do MoS_2 e a menor potência possível para o alvo do Hf, ainda se obteve um percentual elevado de Hf. Este fato está associado ao elevado *sputtering yield* do Hf quando comparado ao do MoS_2, como discutido no item 2.1.

A solução encontrada para este problema foi depositar os filmes variando-se o tempo que o alvo do Hf esteve bloqueado pelo obturador do alvo, mantendo-se as demais configurações como as utilizadas no parâmetro de deposição 5. Desta forma, enquanto o alvo de MoS_2 deposita continuamente, o alvo de Hf deposita uma fração (f) do período de 30 s sobre o substrato e o restante do tempo fica coberto pelo obturador.

Detalhes sobre a localização e o funcionamento do obturador no equipamento de deposição de filmes finos por *sputtering* estão apresentados na Figura 2 no item 2.1.

A Tabela 4 mostra os resultados de RBS obtidos variando a fração (f) do período de 30 s de deposição.

Tabela 4 - Resultados de RBS dos filmes depositados variando a fração (f) do período de 30 s de deposição.

Parâmetro de deposição				**Composição do filme (RBS)**		
-	**f**	**P-MoS2(W)**	**P-Hf(W)**	**Mo(%at.)**	**Hf(%at.)**	**MoS_2-Hf(%at.)***
6	12/30	150	20	33	67	40
7	5/25	150	25	34	66	39
8	25/30	150	20	62	38	17
9	20/30	150	20	67	33	14
10	15/30	150	20	71	29	12
11	10/30	150	20	77	23	9
12	5/30	150	20	87	13	5
13	2/30	150	20	92	8	3

*Valores obtidos considerando o MoS_2 estequiométrico

Finalmente, os parâmetros de deposição 8, 10 e 13 foram escolhidos e as amostras passaram a ser denominadas, segundo a Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura das amostras e composições escolhidas com base nos resultados de RBS.

Nome da amostra	MoS_2(%at.)	Hf (%at.)
MoS2	100	0
Hf	0	100
MoS2_Hf_3	97	3
MoS2_Hf_12	88	12
MoS2_Hf_17	83	17

A técnica de RBS também foi utilizada para determinar os teores de oxigênio provenientes de contaminação atmosférica. Os níveis de oxigênio se mantiveram abaixo de 10%at. em todos os filmes analisados.

A Figura 19 mostra a ampliação da região do oxigênio na amostra com MoS_2 e Hf, apresentada na Figura 18.

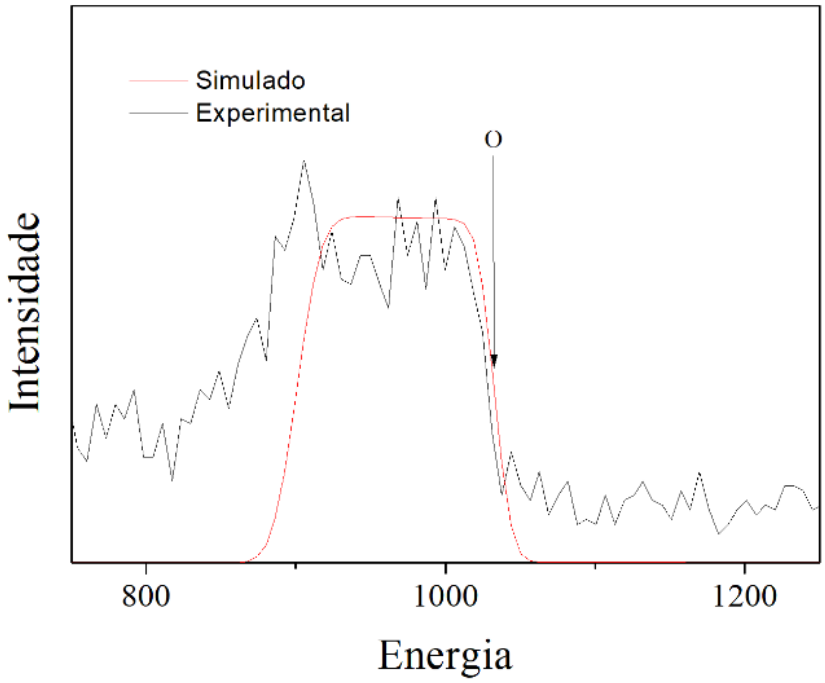

Figura 19 – Ampliação da região do oxigênio na amostra contendo MoS2 e Hf, apresentada na Figura 18.

Nota-se na Figura 19 que a distribuição de oxigênio se manteve uniforme ao longo da espessura do filme.

Outros trabalhos também relatam a contaminação por oxigênio, em diversos níveis, em filmes depositados por *magnetron sputtering* (BUCK, 1986, BUCK, 1991,

MARTIN *et al*, 1993, MOGNE *et al*, 1994, VIERNEUSEL *et al*, 2012, ZABINSKI *et al*, 1992).

Buck (1986) fez um estudo sistemático das origens do oxigênio incorporado em filmes finos de MoS_2. Ele atribui aos resquícios de umidade adsorvidos no interior da câmara de deposição como fonte desta contaminação.

Em estudo recente, Serpini *et al* (2017) assumem a ocorrência de 10 ± 2 % de oxigênio ao longo de toda espessura do filme como contaminação padrão da técnica de deposição por *magnetron sputtering*.

Este tipo de contaminação também pode ser verificado em estudos com outros materiais depositados por esta técnica (ZANG *et al*, 2009, PEDERSEN *et al*, 2012, VEPREK e VEPREK-HEIJMAN, 2012), indicando que a obtenção de filmes finos sem qualquer vestígio de oxigênio constitui um desafio e a maioria das publicações nesta área possui contaminação de oxigênio em maior ou menor grau.

Outros estudos apontam um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da contaminação de oxigênio em filmes finos de MoS_2 (FLEISCHAUER e BAUER, 1988, FLEISCHAUER E LINCE, 1999, MOGNE *et al*, 1994) que pode estar associado à geração de barreiras de energia para o deslizamento entre os planos basais do MoS_2 pela criação de defeitos na estrutura do filme. Por outro lado, existem evidências que mostram que o metal depositado juntamente com o MoS_2 reduz estes efeitos, pela captura do oxigênio (*gettering effect*), formando cristais muito pequenos de óxidos dos metais, que permitem a formação de regiões de MoS_2 puro dentro dos filmes, aumentando a resistência mecânica e reduzindo seu coeficiente de atrito (FLEISCHAUER E LINCE, 1999).

De todo modo, foram realizados esforços para redução da contaminação por oxigênio antes de iniciar as deposições dos filmes que foram estudados neste trabalho. Assim, o condicionamento da câmara foi realizado através da manutenção de vácuo durante 24h seguidas e ciclos de aquecimento a 200 °C, até a obtenção de pressões de base menores que 10^{-6} Pa.

Durante o processo de deposição, ocorre a remoção de material do alvo na forma de moléculas ou até mesmo de *cluster*. Desta forma, seria adequado imaginar a obtenção de filmes estequiométricos depositados sobre o substrato, sendo esperado uma razão de S/Mo no filme de MoS_2 igual a 2. Contudo, diversos estudos (LIU *et al*, 2013, ARSLAN, 2005, GU *et al*, 2015, BANERJEE e CHATTOPADHYAY *et al*, 2014, GUSTAVSSON, 2013) relatam uma menor concentração de enxofre em filme de MoS_2 e WS_2.

Acredita-se (GU *et al*, 2015) que parte das moléculas removidas do alvo sejam quebradas ao passar pelo plasma ou que elas reagem com O_2 e H_2 residual durante o trajeto, fazendo com que uma parcela dos átomos removidos não chegue ao substrato. Arslan *et al* (2012) defendem que a perda de enxofre ocorra devido ao processo de *resputering*. Neste processo, os átomos que darão origem ao filme, ao se chocarem com a superfície, promovem um segundo processo de *sputtering*, causando a remoção de parte do filme já depositado. Nos filmes de MoS_2 e WS_2, o enxofre é mais afetado do que o molibdênio e tungstênio por este processo (GU *et al*, 2015).

Apesar de todos estes casos descritos na literatura, os resultados de RBS indicam filmes estequiométricos, com razão S/Mo de aproximadamente 2,0 para os filmes contendo Hf e uma razão S/Mo de 2,1 para os filmes contendo apenas MoS_2.

4.1.2 GIDRX das amostras como depositadas

A Figura 20 apresenta os padrões de difração de raios X dos filmes na condição como depositado (CD).

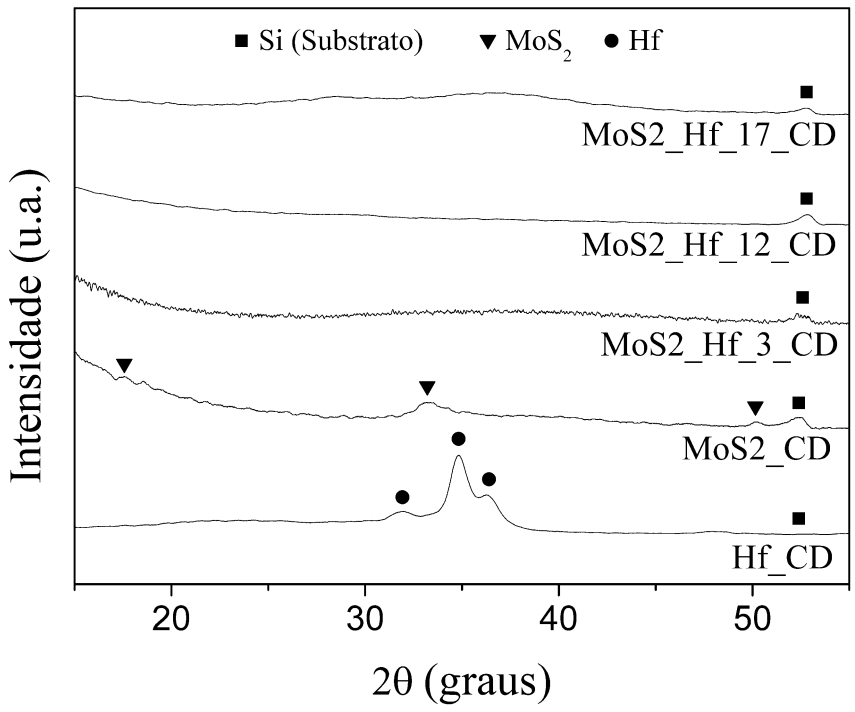

Figura 20 – Difratograma de raios X das amostras na condição CD.

Nota-se na Figura 20 que os picos presentes são largos e apresentam baixa intensidade, indicando que o filme tem baixa cristalinidade e que o pico associado ao substrato (Si) está presente em todas as análises. Esta figura mostra também que o difratograma do MoS_2 puro apresenta três picos associados ao MoS_2 hexagonal (PDF 5-508). O difratograma da amostra Hf apresenta três picos associados à fase hexagonal do Hf (PDF 38-1478).

Também é mostrado que os filmes MoS2_Hf_3 e MoS2_Hf_12 são completamente amorfos, enquanto que MoS2_Hf_17 apresenta halos que não puderam ser atribuídos a nenhuma fase. Esse comportamento indica que tanto o Hf como MoS_2 podem estar alterando a estrutura cristalina um do outro, resultando em uma estrutura final amorfa em uma determinada faixa de composição. Esse fenômeno foi verificado anteriormente em filmes de TiAlN, nos quais, quando se deposita um filme com a composição $Ti_{0,25}Al_{0,25}N_{0,50}$, apresenta estrutura amorfa; com maior concentração de titânio, obtém-se os padrões de DRX do TiN e, com mais alumínio, se observa os picos de AlN (BUJAKA, 2004; CHAKRABATTI, 2002).

4.1.3 Resultados de XPS

XPS é uma técnica de caracterização de superfície sofisticada e bastante sensível, entretanto a utilização deste equipamento é bastante restrita. Assim, neste trabalho, limitou-se o uso desta técnica à apenas aos revestimentos das amostras MoS2, Hf e MoS2_Hf12.

A Figura 21 apresenta o espectro de XPS da amostra Hf na região Hf 4f.

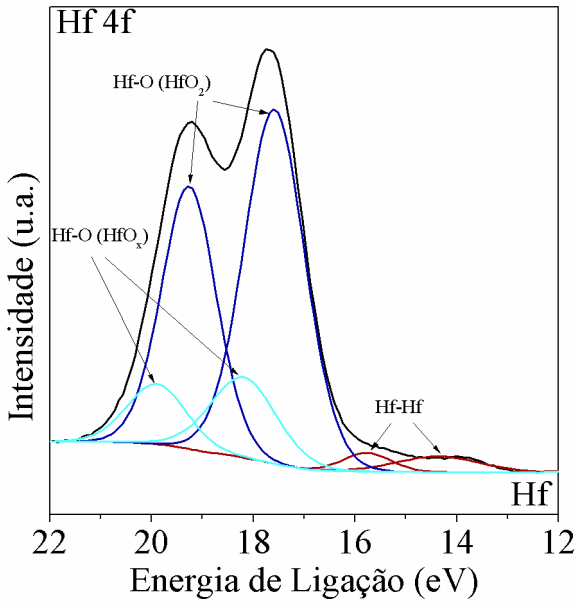

Figura 21 – Espectro de XPS da amostra Hf na região Hf 4f.

Ao analisar a Figura 21 é possível notar o elevado teor de óxido de Hf. Essa elevada presença de óxidos nos resultados de XPS justifica-se pela não utilização do *sputtering* antes da análise, devido à indisponibilidade deste recurso no equipamento utilizado. Contudo, os fótons de raios X da fonte utilizada penetram na amostra de 1 a 10 µm antes de serem absorvidos (WAGNER *et al*, 1979). Porém, esta técnica é sensível a uma profundidade entre 5-50 nm da superfície (MENDES, 2011), por isso, presume-se que o filme de óxido formado devido à exposição com a atmosfera corresponde a uma parcela significativa da espessura do filme que foi analisado.

Por outro lado, os dubletos com energia de ligação 14,4 eV e 15,8 eV, que puderam ser associados ao Hf metálico (MORANT *et al*, 1990), foram encontrados e sua presença indica que é possível obter informações do interior do filme, mesmo sob a camada de óxido.

Percebe-se que a deconvolução do espectro da amostra Hf também é condizente com a presença de óxido de Hf como HfO_x, pela presença de dubletos em 17,6 eV e 19,3 eV, também como HfO_2, pela presença de dubletos em 18,2 eV e 19,9 eV. Esta observação corrobora com os resultados encontrados por Morrant *et al* (1990).

Como mostra a Figura 19, os resultados de RBS apontam que o teor de oxigênio se manteve inferior a 10%at. com distribuição homogênea ao longo da espessura do filme. Este oxigênio é proveniente de contaminação da câmara. Por outro lado, os óxidos apontados pelo resultado de XPS são formados pela oxidação da superfície da amostra

após ser exposta a atmosfera e representam poucas dezenas de camadas atômicas da superfície.

Como a técnica de GIDRX analisa a profundidade de algumas centenas de nm, a presença destes óxidos não é verificada por esta técnica, não apresentando participação significativa na formação do perfil de difração em comparação com o sinal obtido do interior do filme.

A Figura 22 apresenta o espectro de XPS das amostras MoS2_Hf_12 e sua deconvolução nos espectros Hf 4f e S 3s.

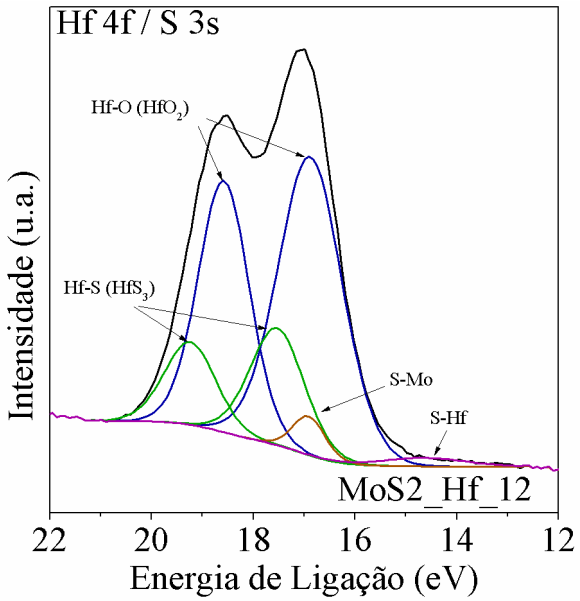

Figura 22 - Espectro de XPS da amostra MoS2_Hf_12 nas regiões Hf 4f e S 3s.

As regiões de interesse para as amostras são Hf 4f e S 3s e, infelizmente, estão sobrepostas, dificultando a interpretação dos espectros.

Diferentemente do encontrado na amostra Hf, o HfO_x, parece não estar presente nesta amostra. Não foi possível também encontrar evidência das ligações Hf-Mo e Mo-Mo.

No espectro desta amostra, pode ser encontrado um pico com energia de ligação 16,9 eV associado à ligação S-Mo do MoS_2. Esta figura também apresenta um pico com energia de ligação 14,6 eV pertencente à linha espectral S 3s provavelmente da ligação S-Hf do HfS_3.

Durante a deposição, porções da superfície do alvo ou *clusters* podem ser removidas em direção ao substrato para formar o filme. Contudo, parte das moléculas

removidas do alvo podem ser quebradas ao passarem pelo plasma adjacente ao alvo e seus componentes podem ser recombinados no substrato ao reagirem com O_2 ou o H_2 da atmosfera residual.

Como os resultados apresentados indicam que o enxofre proveniente do alvo de MoS_2 se apresenta como compostos de háfnio e molibdênio no filme e não parece haver ligações Mo-Mo, Mo-Hf ou Hf-Hf, estes compostos são provavelmente formados por HfS_x e MoS_y, com x e y menores que 3 e 2, respectivamente. Assim, como parte do enxofre que estava ligado ao molibdênio no alvo passa estar ligado ao háfnio no filme, a deficiência de enxofre na fase MoS_2 é mascarada pela presença da fase HfS_3, mantendo uma razão S/Mo próximo a 2 nos resultados de RBS.

A Figura 23 apresenta o espectro de XPS da amostra MoS2 nas regiões de interesse são Mo 3d, Hf 4d e S 2s, que também estão sobrepostas.

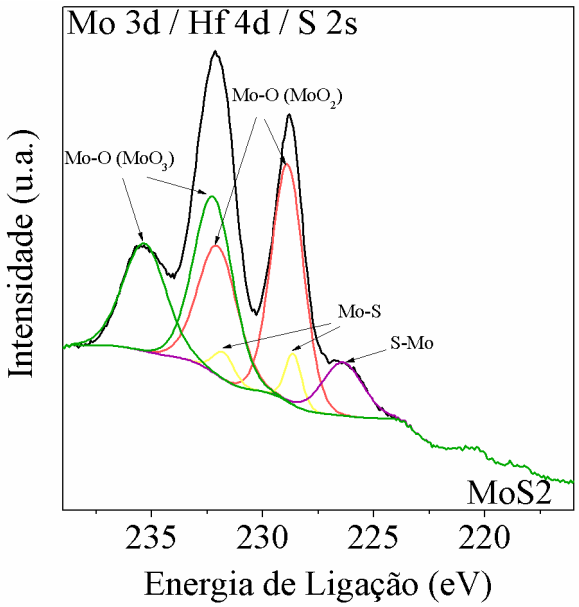

Figura 23 - Espectro de XPS da amostra MoS2 nas regiões Mo 3d, Hf 4d e S 2s.

Nota-se na Figura 23 que o espectro de XPS da amostra MoS2 é consistente com a presença de dubletos com energia de ligação 228,9 eV e 232,0 eV, atribuídos ao óxido MoO_2 (DEVRIES *et al*, 1983, JAHAN e SMITH, 1992). Já os dubletos encontrados em 232,2 eV e 235,3 eV estão associados ao MoO_3 (JONES *et al*, 1987, SHIMODA *et al*, 1989).

Os dubletos com energias de ligação 228,7 eV e 231,8 eV e o pico com energia de ligação 226,4 eV relativos às ligações Mo-S e S-Mo ratificam a presença do MoS_2 apontado pela região S 3s, como mostra a Figura 22.

A Figura 24 apresenta o espectro de XPS da amostra MoS2_Hf_12, com as regiões de interesse Mo 3d, Hf 4d e S 2s em sobreposição.

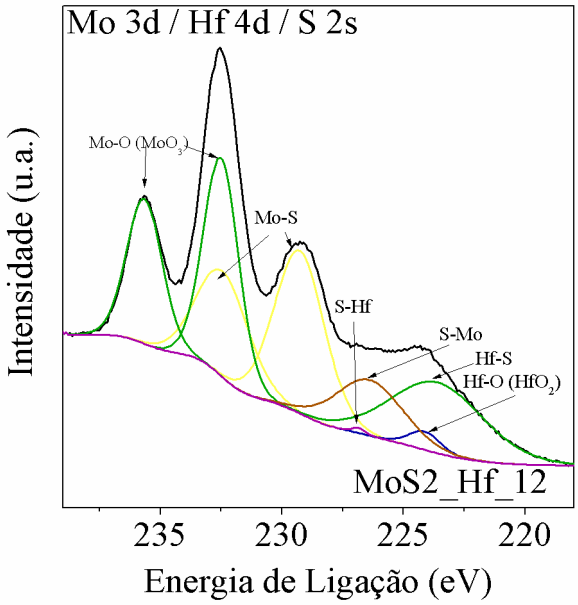

Figura 24 - Espectro de XPS da amostra MoS2_Hf_12 nas regiões Mo 3d, Hf 4d e S 2s.

A presença do HfS_3 confirma-se pelos picos em 223,6 eV e 226,9 eV relativos às linhas espectrais Hf 4d e S 2s, associados às ligações Hf-S e S-Hf, respectivamente.

Na Figura 24, a presença do MoS_2, na amostra MoS2_Hf_12, ratifica-se pela presença dos dubletos com energias de ligação 229,3 eV e 232,4 eV associados à ligação Mo-S, e o pico com energia de ligação 226,4 eV associado à ligação S-Mo. Não se encontrou sinais do MoO_2 nesta amostra.

A Figura 25 apresenta o espectro de XPS das amostras MoS2, bem como a deconvolução dos resultados experimentais nos espectros S 2p.

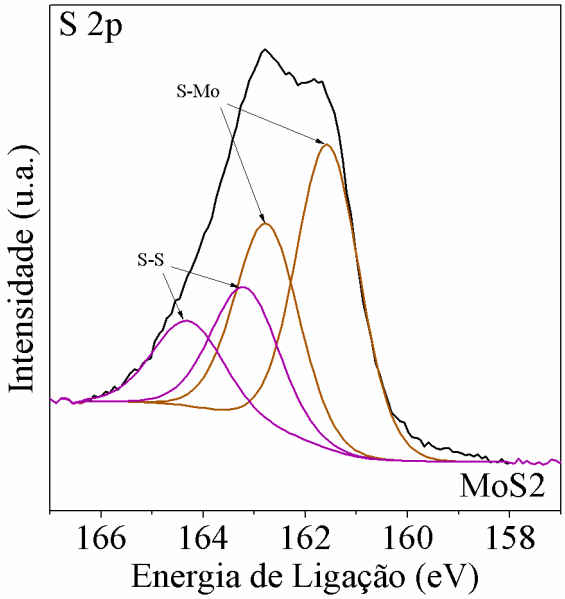

Figura 25 - Espectro de XPS das amostras MoS2 na região S 2p.

Os dubletos com energia de ligação 163,2 eV e 164,3 eV são condizentes com ligação S-S na amostra contendo apenas MoS_2. Esse resultado também foi encontrado em estudos realizados em filmes finos de MoS_2 por Bertoti *et al* (2000) e Wang *et al* (2017).

Zabinski *et al* (1992) estudaram as características químicas e tribológicas de filmes finos de MoS_2-PbO depositados pela técnica de laser pulsado e encontraram evidências da ligação S-S nos seus resultados de XPS. Estes autores defendem um enriquecimento de enxofre na superfície do filme de MoS_2, provocado pela adsorção de enxofre proveniente da atmosfera da câmara de deposição.

A Figura 26 apresenta o diagrama de fase em baixa pressão para o enxofre.

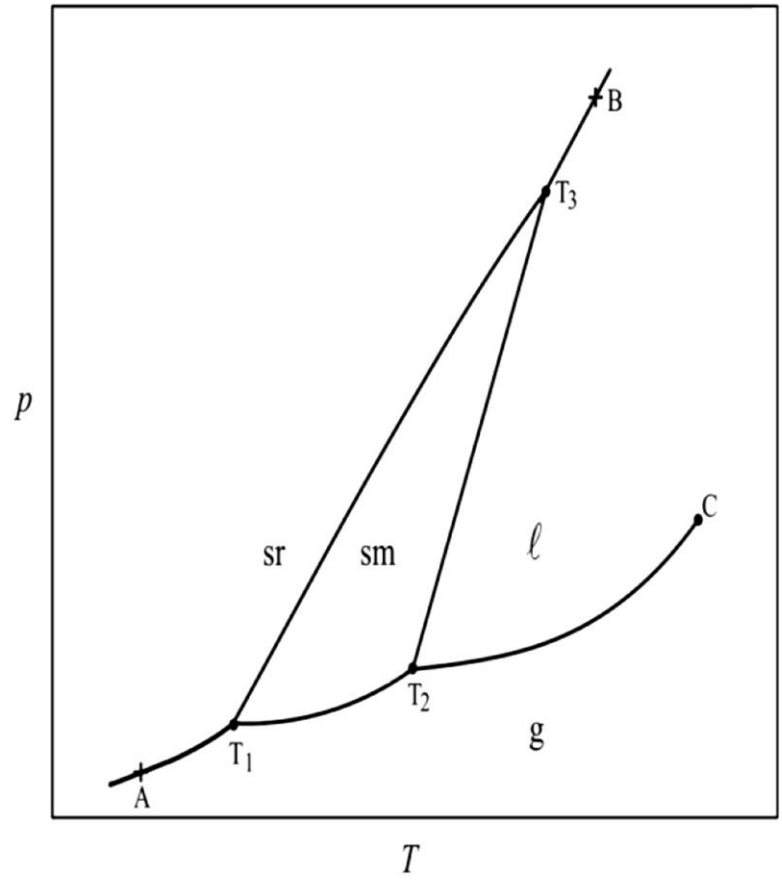

Figura 26 – Diagrama de fase a baixa pressão do enxofre. Legenda: T – temperatura, p pressão, T1/T2/T3 - ponto triplo, C – ponto crítico, sm - enxofre monoclínico, sr – enxofre romboédrico, *l* – fase líquida e g fase gasosa. Adaptado de Ferreira e Lobo (2011).

Pelo diagrama da Figura 26, pode-se concluir que, em temperaturas e pressões inferiores ao ponto triplo T2 (p = 4 Pa e T =120 °C), mesmo à temperatura constante ocorre a transformação da fase sólida em vapor com a redução da pressão, ocasionando a sublimação deste material. De forma inversa, o vapor formado durante a sublimação pode ser convertido em sólido com a elevação da pressão através da ressublimação.

A pressão de trabalho utilizada durante as deposições foi de 0,4 Pa e, após a deposição, o substrato foi mantido a 4 Pa para que fosse resfriado antes de ser retirado da câmara de deposição. Estas condições são favoráveis às transições de fases descritas, e, desta forma, a ocorrência de enxofre na superfície do filme pode ser resultado da sua sublimação durante o período de deposição do filme e da ressublimação nas superfícies

internas da câmara e sobre o filme depositado durante a fase de resfriamento. Estes fatos explicam a ocorrência da ligação S-S e uma razão S/Mo maior que 2 na amostra MoS_2.

Foi notado um forte odor de ovo podre e matéria orgânica em decomposição, característico do sulfeto de hidrogênio (H_2S) (LILIAMTIS E MANCUSO, 2003), durante abertura da câmara após as deposições, proveniente possivelmente da reação da umidade do ar com o enxofre (MANIER e VIOLA, 2005). Essa evidência é mais um indicativo da presença de enxofre molecular. Contudo, não pôde ser encontrada evidência da ligação S-S na amostra MoS2_Hf_12, provavelmente devido à recombinação do enxofre superficial com o filme induzido pela carência de enxofre nas fases HfS_x e MoS_y.

Semelhante ao reportado por Bertoti *et al* (2000), não há indícios da formação de compostos de enxofre e oxigênio nos filmes contendo MoS_2.

A Figura 27 apresenta o espectro de XPS das amostras MoS2_Hf_12 e sua deconvolução no espectro S2p.

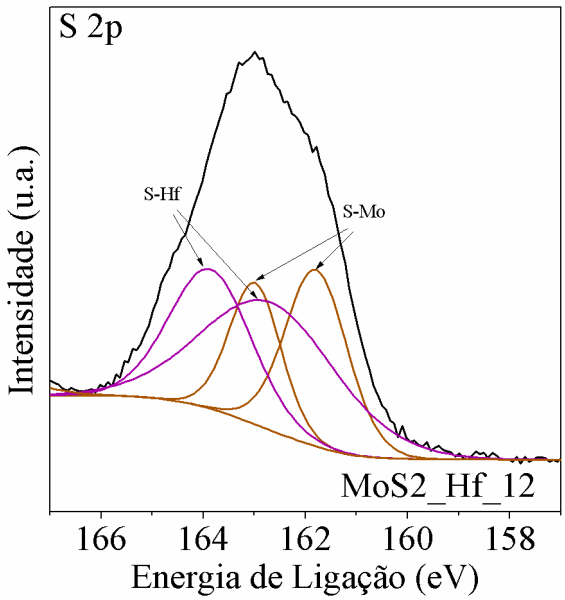

Figura 27 - Espectro de XPS das amostras MoS2_Hf_12 na região S 2p.

Percebe-se que a deconvolução do espectro S 2p, presente na Figura 27, indica as ligações S-Hf e S-Mo também mostradas no espectro da região S 2s e S 2s nas Figuras 22 e 24, confirmando mais uma vez a presença dos compostos MoS_2 e HfS_3 na amostra MoS2_Hf_12.

4. 2 ENSAIO DE OXIDAÇÃO

Sliney (1982) realizou diversos estudos das propriedades lubrificantes e de resistência à oxidação de MoS_2 na forma de pó, em temperaturas elevadas. Estes estudos mostraram que este material após ser exposto a 400°C se oxida rapidamente para MoO_3, perdendo suas propriedades lubrificantes. Com o intuito de verificar a resistência à oxidação de MoS_2 na forma de filme fino, foram feitas deposições deste material e realizado ensaio de oxidação.

A Figura 28 mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de MoS_2 puro na condição como depositado (CD) e após serem submetidos a ensaio de oxidação 400°C e 500°C.

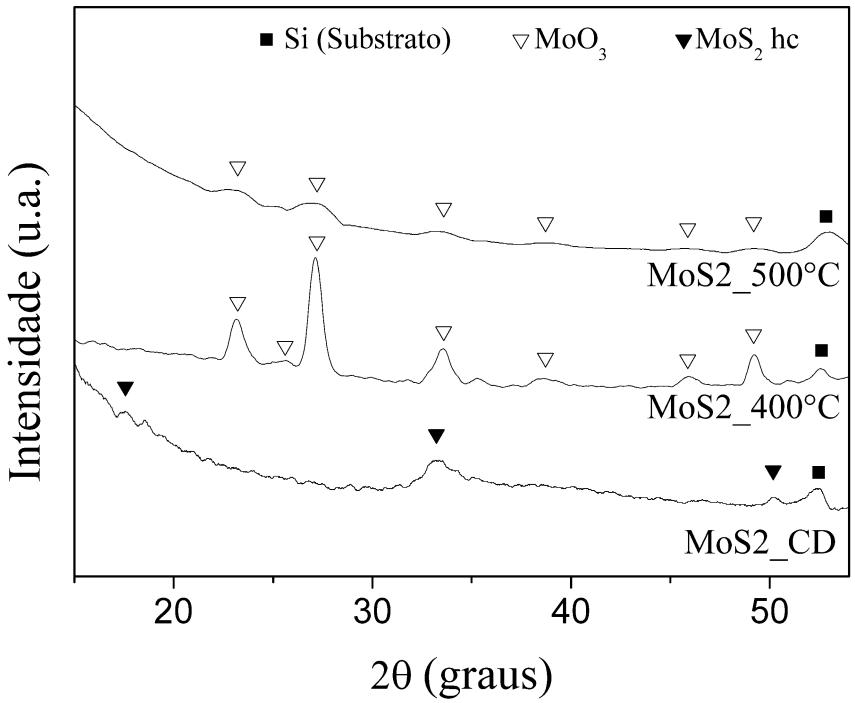

Figura 28 - Difratograma de raios X do filme MoS_2 puro nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C.

Ao se observar a Figura 28 é possível perceber que o filme se apresenta oxidado já em 400°C, sem resquício do MoS_2, já que todos os picos encontrados foram associados ao MoO_3 (PDF 01-072-0527). É possível perceber também uma tendência de redução da intensidade dos picos do MoO_3 com o aumento da temperatura do ensaio de oxidação,

indicando que os óxidos formados se degradam com aumento da temperatura, assim, reduzindo a espessura do filme e, consequentemente, a intensidade dos picos no GIDRX.

A Figura 29 mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de MoS2_Hf_3 nas condições CD, após serem submetidos a ensaio de oxidação a 400°C e 500°C. Mostra também o difratograma da amostra Hf para efeito de comparação.

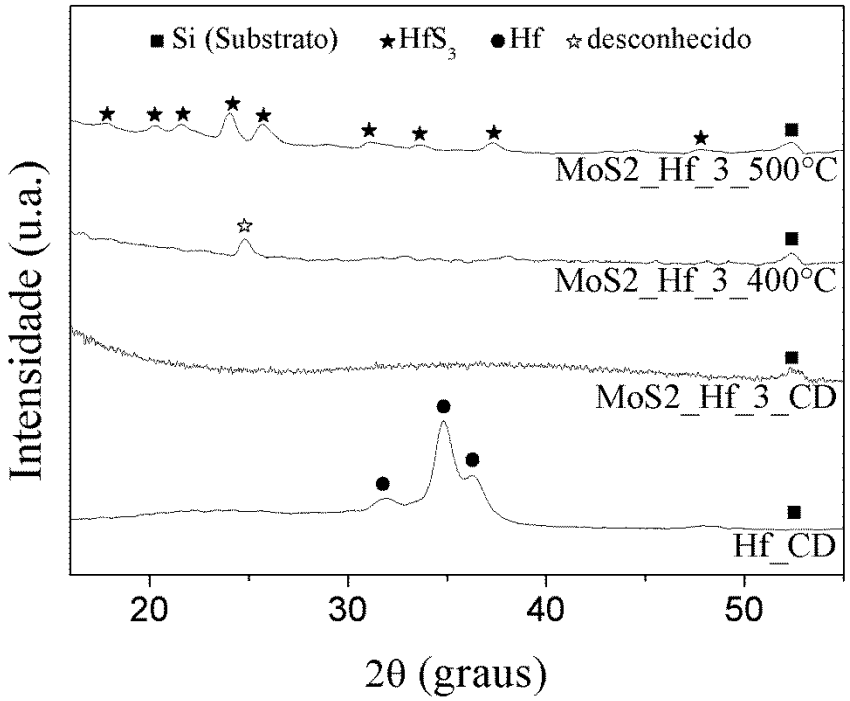

Figura 29 - Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_3 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C.

A partir da Figura 29 é possível perceber a presença de um único pico em 2θ = 24,8° na amostra oxidada a 400 °C. Esse pico não parece pertencer ao MoS_2, MoO_2, MoO_3 ou às fases formadas entre o Mo e Hf, sendo possivelmente pertencente ao HfS_3 com deslocamento para ângulos maiores.

É possível perceber o aparecimento de picos relacionados ao HfS_3 (PDF 01-080-0928) no difratograma do filme ensaiado a 500 °, sendo esta a única fase cristalina contendo Hf encontrada por esta técnica nos filmes que continham MoS_2.

O HfS_3 possui estrutura semelhante ao MoS_2 (JIN *et al*, 2011) e vem sendo estudado para uso em eletrônica. Entretanto, não pode ser encontrado relatos das suas propriedades mecânicas e tribológicas na literatura.

Existe a hipótese de que o HfS_3 já está presente no filme, como estrutura amorfa, na condição CD e com o aquecimento durante o ensaio de oxidação se promova o aumento da mobilidade dos átomos, facilitando ligações Hf-S e sua ordenação em regiões cristalinas, como se evidencia nos picos de HfS_3 no difratograma da amostra ensaiada a 500 °C.

A Figura 30 mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de MoS2_Hf_12 nas condições CD e após serem submetidos a ensaio de oxidação a 400°C e 500°C. Observa-se também o difratograma da amostra Hf para efeito de comparação.

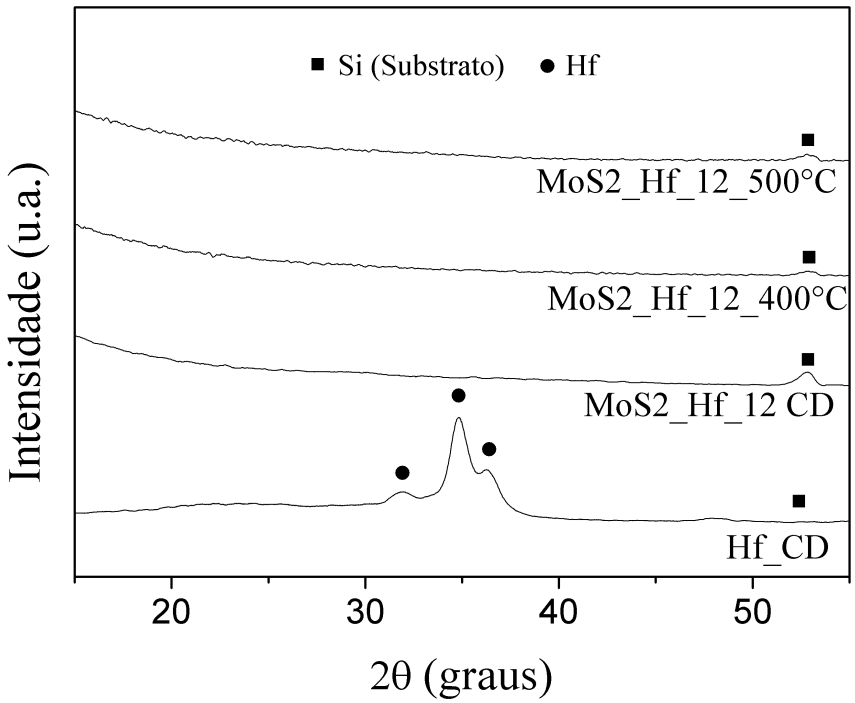

Figura 30 – Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_12 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°

Como fica evidente na Figura 30, nesta composição o filme está amorfo independente da temperatura a que foi submetido no ensaio de oxidação. Nestas condições, tanto o MoS_2 quanto o MoO_3 possuem estrutura amorfa e não é possível inferir nada sobre a oxidação do filme pela técnica de DRX.

A Figura 31 mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de MoS2_Hf_17 nas condições CD e após serem submetidos a ensaio de oxidação a 400°C e 500°C.

Também se encontra nesta figura o difratograma da amostra Hf para efeito de comparação.

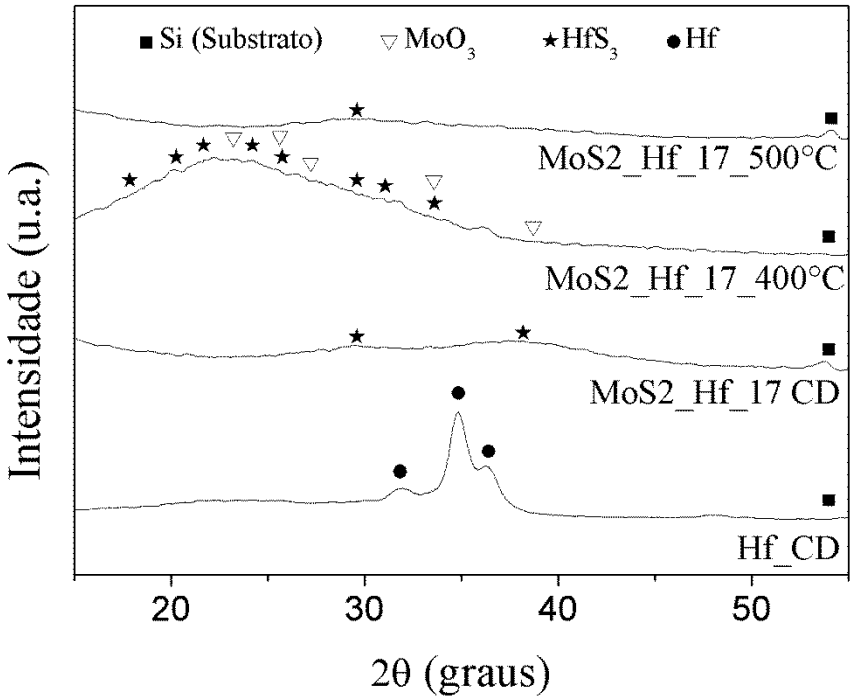

Figura 31 - Difratograma de raios X do filme MoS2_Hf_17 nas condições CD, submetido ao ensaio de oxidação a 400°C e 500°C.

É perceptível, na Figura 31, o aparecimento de um halo largo na amostra submetida a 400°C durante o ensaio de oxidação. Este pico possui cerca de 300 contagens e não pode ser atribuído a uma única fase ou mesmo ao MoO_3 ou HfS_3 individualmente. Este halo pode ser provavelmente resultado da participação de picos pertencentes a estas duas fases.

Ainda, na Figura 31, são marcados todos os picos associados ao MoO_3 ou HfS_3 na região destes halos. Percebe-se também resquício de um halo próximo a $2\theta = 30°$ na amostra oxidada a 500°C.

Com base nas observações feitas em todos os padrões de difração de raios X apresentados, é possível afirmar que o filme com a composição MoS2_Hf_3 apresenta uma resistência à oxidação superior ao filme de MoS_2 puro, notadamente para a temperatura de 500°C. Pode-se perceber também que nenhum pico associado à fase

hexagonal do Hf, como os encontrados no difratograma da amostra Hf, está presente nos filmes contendo MoS_2.

Não foi possível encontrar indícios que comprovem a formação do HfS_3 nas amostras MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17. Contudo, a presença deste composto foi confirmada através da técnica de XPS na amostra MoS2_Hf_12. Estes fatos podem indicar que com o aumento do teor de Hf ocorra uma competição do enxofre entre o Mo e o Hf, levando a formação de duas fases pobres em enxofre e, como consequência, amorfas. Desta forma, mesmo na amostra MoS2_Hf_12, que possui maior teor de Hf, não ocorre a formação de fase cristalina mesmo após o aquecimento durante o ensaio de oxidação, confirmando a hipótese de que o MoS_2 e o HfS_3 podem estar alterando a estrutura cristalina um do outro, resultando em uma estrutura final amorfa em uma determinada faixa de composição, semelhante ao encontrado para o TiAlN, discutido nas análises de GIXRD.

Além disso, não foi possível analisar os efeitos da oxidação nos filmes com as composições MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17 por GIXRD, já que eles se apresentaram amorfos, ou o difratograma obtido não permitiu que se diferenciasse os picos associados aos produtos da oxidação do filme com a formação de novas fases.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTO ÀS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A Figura 32 apresenta os resultados de nanodureza para os filmes depositados com MoS_2 e Hf puros e os filmes obtidos através da codeposição desses dois materiais.

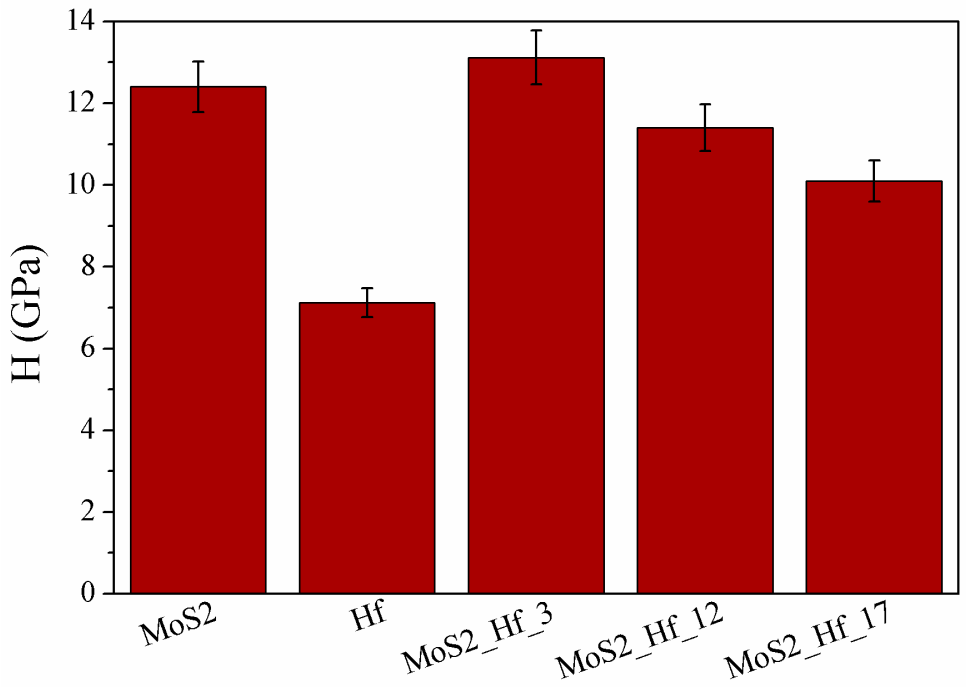

Figura 32 – Resultados de nanodureza dos filmes de MoS_2 e Hf puros e nas composições estudadas.

A partir da análise da Figura 32 é possível notar que houve uma tendência de redução da dureza dos filmes de MoS_2 com o aumento da composição de Hf. Percebe-se que as amostras depositadas com os dois materiais apresentam dureza intermediária aos materiais puros e que filmes com maior composição do material com menor dureza apresentaram dureza menor, enquanto que o filme contendo maior composição do elemento mais duro apresenta maior dureza, ou seja, estes materiais seguem a regra das misturas.

A Figura 33 apresenta os resultados do módulo de elasticidade (E), obtidos durante o ensaio de nanodureza para os filmes depositados com MoS_2 e Hf puros e os filmes obtidos através da codeposição desses dois materiais.

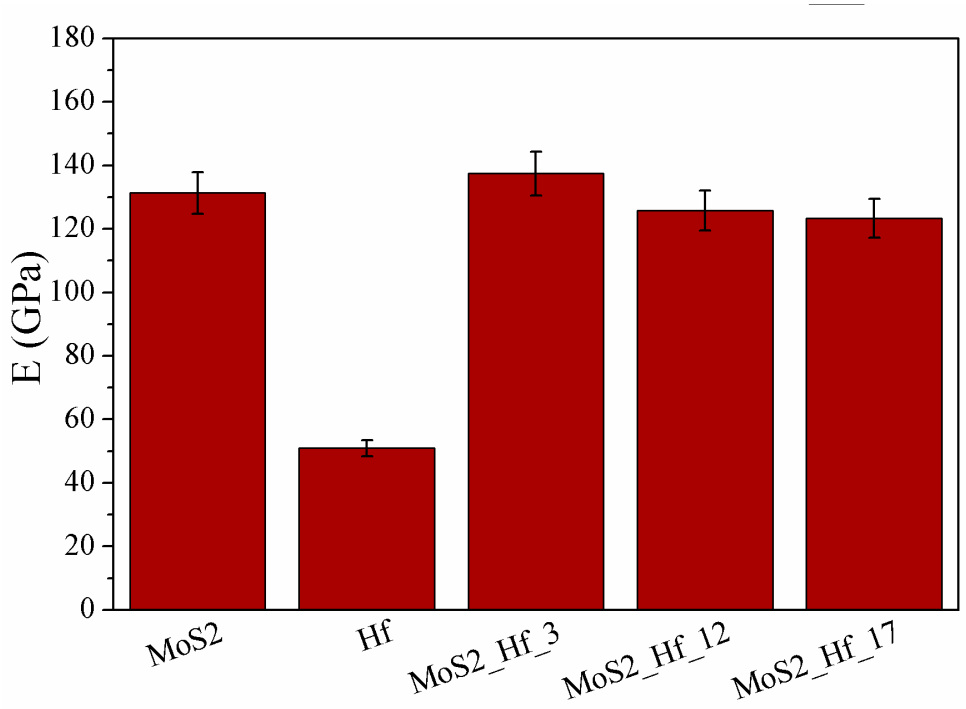

Figura 33 – Módulo de elasticidade dos filmes de MoS_2 e Hf puros e nas composições estudadas.

Nota-se a semelhança entre os resultados do módulo de elasticidade e de dureza, ou seja, os resultados dos filmes dopados apresentam resultados intermediários aos encontrados para os filmes puros e o aumento no teor de Hf parece reduzir o módulo de elasticidade dos filmes.

4.4 ENSAIO DE EROSÃO POR PARTÍCULA SÓLIDA

Antes da realização dos ensaios de SPE foi necessário caracterizar o erosivo utilizado. Para isso, realizou-se imagem de MEV das partículas de alumina distribuídas na superfície de uma placa de aço inoxidável.

A Figura 34 apresenta a micrografia obtida.

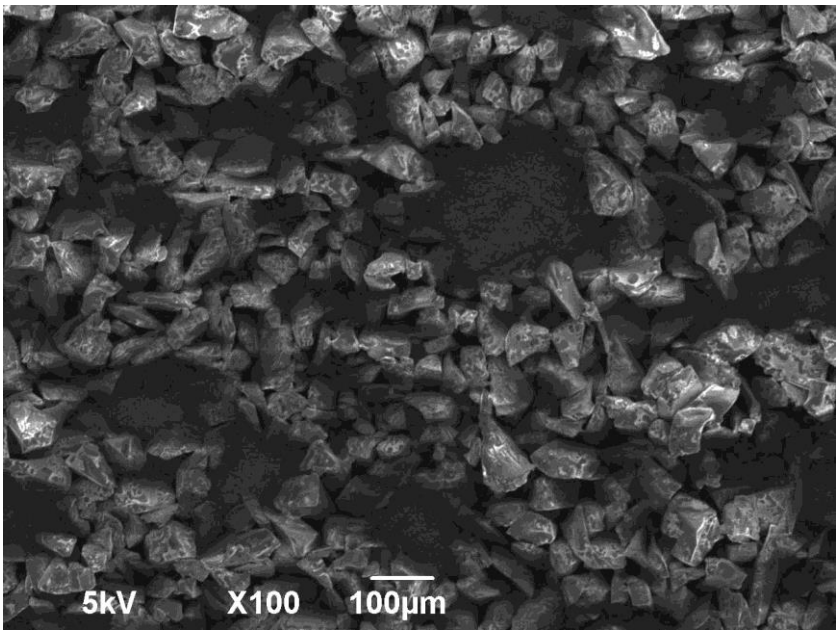

Figura 34 – Micrografia eletrônica de varredura do erosivo utilizado no ensaio SPE.

O formato das partículas usadas no ensaio de erosão tem grande influência nos resultados obtidos (FINNIE, 1995, BOUSSER *et al*, 2014, OKA e OKAMURA, 2005), sendo que formatos angulares possuem maior poder erosivo do que partículas aproximadamente esféricas (BRANCO *et al*, 2004). Por esse motivo, este é um parâmetro que deve ser controlado. Nota-se, na Figura 34, que as partículas apresentam formato angular, que segue o que especifica a norma ASTM G76.

A presença de partículas de diâmetro muito menor que o especificado, conhecida como fundo, pode mascarar os efeitos da erosão, já que há uma tendência de redução do desgaste erosivo com a redução do tamanho da partícula (OKA e OKAMURA, 2005). A dosagem das partículas é baseada no volume fornecido em função do tempo. Desta forma, com uma participação acentuada de fundo no erosivo a quantidade de partículas que participam significativamente da erosão é reduzida. Contudo, como pode ser visto na Figura 34, não pode ser notada a presença de partículas de tamanho muito menor do que o especificado no erodente utilizado, o que indica que o peneiramento realizado foi efetivo.

Durante os testes preliminares, diversos tipos de iluminação foram testados para permitir o melhor contraste possível da região da borda da impressão deixada durante o ensaio. A iluminação posicionada abaixo da amostra mostrou-se mais adequada, por isso foi utilizada em todos os ensaios.

A Figura 35 ilustra as etapas de processamento das imagens que foram realizadas para a medida da área da impressão deixada durante o ensaio.

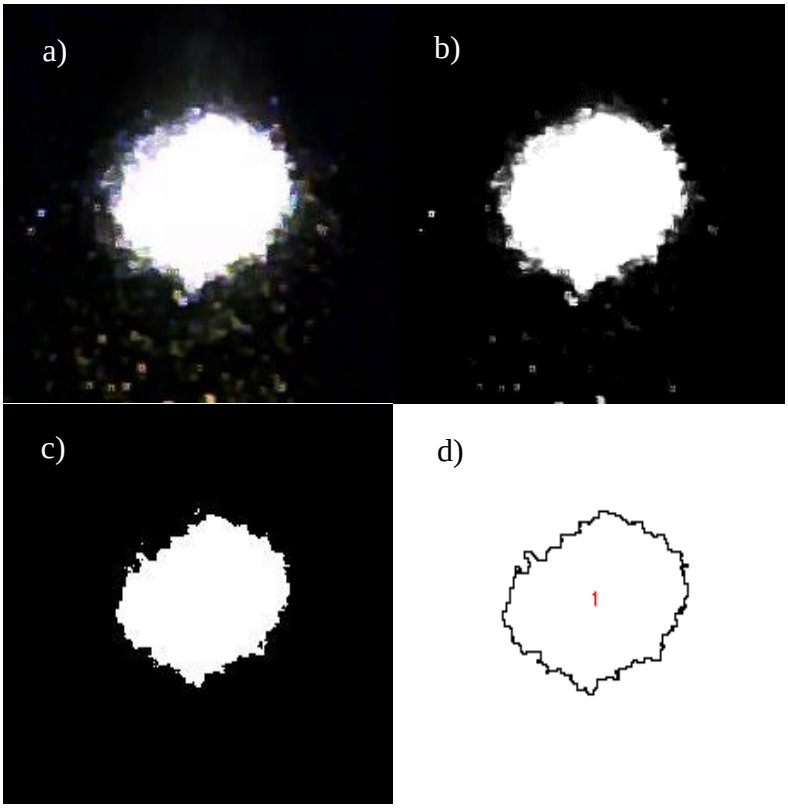

Figura 35 – Etapas do processamento das imagens durante o ensaio SPE realizado com 90° de ângulo de impacto para uma mesma imagem da amostra MoS2_Hf_12. Em a) mostra-se a imagem obtida da câmera em *truecolor* de 24 bits, b) imagens de 8 bits, c) imagem de 1 bit após limiarização e d) contorno da área medida.

Esta imagem registra o desgaste ocorrido em 5s de ensaio. Na Figura 35 a), mostra-se a imagem como foi obtida da câmera em *truecolor* de 24 bits. Esta imagem é colorida e dificulta o reconhecimento dos contornos. A Figura 35 b) mostra o resultado da conversão da imagem original em imagem em escala de cinza de 8bits.

Com a imagem em escala de cinza, foi encolhido um tom que permitia diferenciar a área da impressão da superfície do filme, para aplicação da técnica de limiarização. Após a limiarização, obtém-se uma imagem de 1bit, em que o valor um é atribuído à região da impressão e o valor zero atribuiu-se à região do filme, marcados em branco e preto, respectivamente, na Figura 35 c). A Figura 35 d) mostra o contorno da área medida, representando 4,81 mm².

As etapas mostradas na Figura 35 foram realizadas em cada imagem obtida, representando um total 2880 vezes para cada amostra analisada.

Inicialmente, foram analisados os resultados de erosão com o ângulo de impacto de 90° e sua correlação com o raio da impressão produzida.

A Figura 36 mostra a variação do raio da impressão deixada no ensaio em função da massa de erosivo utilizada e o ajuste feito com os dados experimentais.

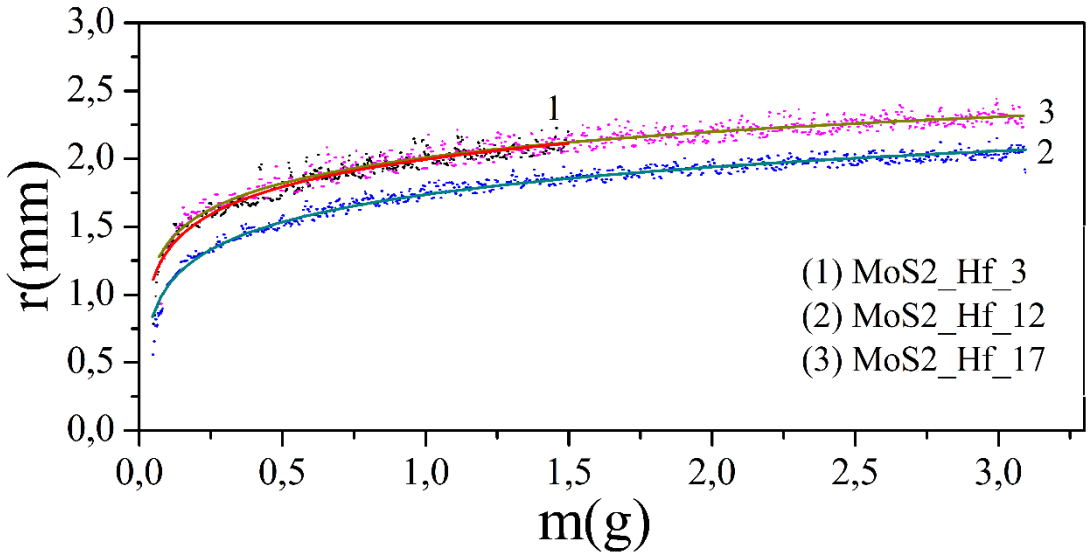

Figura 36 – Raio (r) da impressão deixada no ensaio de erosão em função da massa (m) de erosivo utilizada para o ângulo de impacto de 90°.

Na Figura 36, observam-se os dados experimentais, representados pelos pontos, e o ajuste realizado, seguindo o modelo da equação (2.22). É possível perceber que o modelo se ajusta bem aos resultados experimentais.

Segundo o modelo que relaciona a massa de erosivo (m) ao raio da impressão deixada no ensaio (r), apresentado no capítulo 2, equação (2.22), foram obtidos os parâmetros β, Q_c.

β é denominado coeficiente de foco e é inversamente proporcional à largura da pluma de erosivo produzida durante o ensaio. Este parâmetro deve variar pouco de um ensaio para outro e foi utilizado para validar o equipamento.

Q_c é denominado de dose crítica e indica a massa de erodente por unidade de área necessária para remover o filme na fronteira da impressão deixa pelo desgaste. Este parâmetro é inversamente proporcional ao desgaste erosivo acumulado e foi utilizado aqui como uma forma de se avaliar a resistência do filme ao desgaste erosivo.

A Tabela 5 apresenta os valores de β, Q_c, como também o coeficiente de determinação (R^2) dos ajustes realizados nos resultados experimentais.

Tabela 6 – Coeficiente de foco (β), dose crítica (Qc) e coeficiente de determinação do ajuste nos dados experimentais para os ensaios realizados com o ângulo de impacto de 90°.

Filme	β	Q_c(kg/m²)	R^2
MoS2_Hf_3	34,31	1,988	0,9349
MoS2_Hf_12	34,23	4,888	0,9766
MoS2_Hf_17	36,61	1,362	0,9427

O instrumento de SPE utlizado foi desenvolvido para os estudos deste trabalho. Diversos testes foram feitos para assegurar a confiabilidade dos resultados. Adicionalmente, procurou-se na literatura por informações de estudos semelhantes para que fosse possível realizar uma comparação dos resultados obtidos.

Constatou-se que em estudos realizados por Shipway e Hutchings (1993, 1995) os valores obtidos para o coeficiente de foco variou até 74% mudando-se apenas a rugosidade do bocal do equipamento e que nas mesmas condições de ensaio este parâmetro variou mais de 2,5 unidades (parâmetro adimensional).

Como os resultados da Tabela 6 apontam uma variação de aproximadamente 2,4 unidades, acredita-se que as variações encontradas estão dentro de valores aceitáveis.

Percebe-se também que o modelo proposto por Shipway e Hutchings (1993), estima de forma satisfatória o comportamento do desgaste erosivo durante o ensaio, como é notado pelos valores de R^2 próximos a 1 apresentados na Tabela 6.

Analisando os valores de Q_c, apresentados na Tabela 6, percebe-se que a amostra MoS2_Hf_12 apresentou melhor desempenho nos ensaios, seguido por MoS2_Hf_3.

O bom ajuste dos resultados com o modelo proposto por Shipway e Huntcings (1993), indicado pelo coeficiente de determinação próximo a unidade na Tabela 6 e pelo comportamento das curvas de ajuste na Figura 36, e a pequena variação encontrada nos valores de β validam o equipamento construído e a metodologia proposta.

Em ângulos de impacto menores que 90°, a impressão deixada durante o ensaio passa a ter o formato de uma elipse e não de um círculo (LAGUNA-CAMACHO *et al*, 2012). Dessa forma, não é possível analisar o comportamento do filme durante o ensaio através das relações entre r e m. Além disso, como já foi discutido no Capítulo 2 acerca da Figura 14, o comportamento dos materiais sob erosão muda com o ângulo de impacto.

Contudo, independente do ângulo de impacto utilizado é possível obter a área da impressão deixada no ensaio (A) em função de m.

A Figura 37 apresenta os resultados de r e A para a composição MoS_2 - 3,0%Hf em θ = 90°.

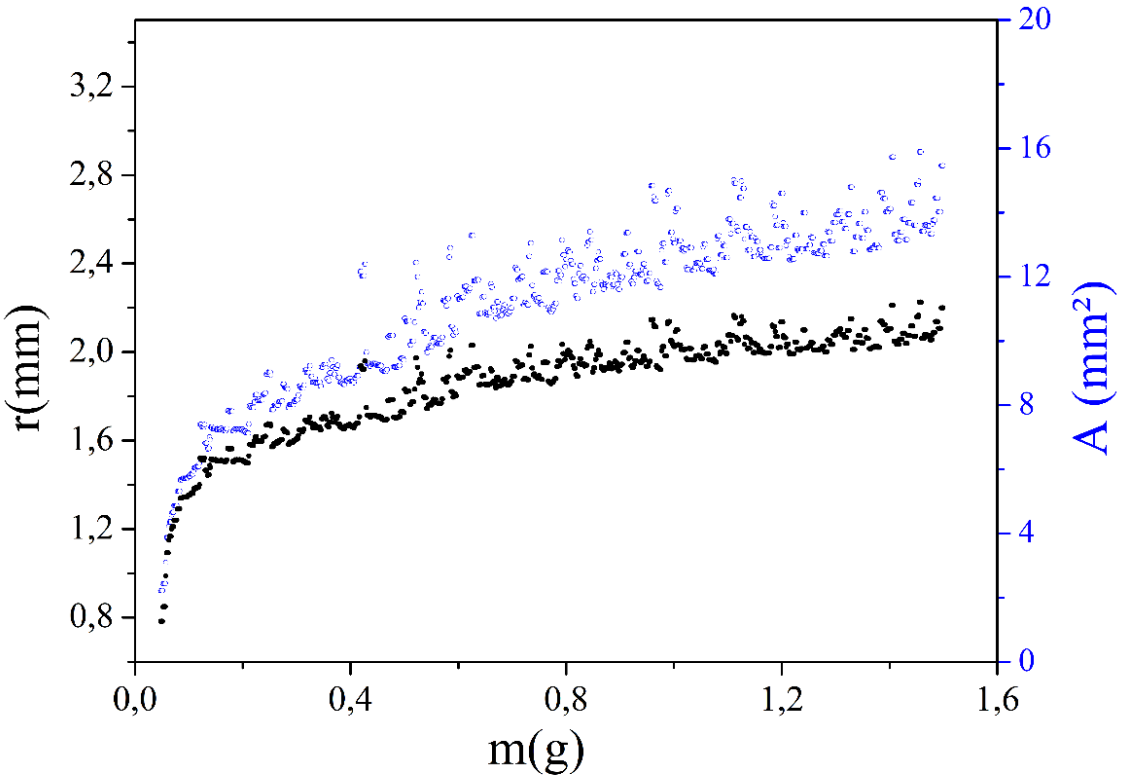

Figura 37 – Resultado do raio (r) e da área (A) da impressão deixada no ensaio de erosão em função massa de erodente utilizada.

Comparando os resultados de r em função de m e A em função de m da Figura 37 é possível perceber que eles apresentam comportamentos semelhantes. Assim, pode-se considerar que tanto A como r se relacionam com m por expressões semelhantes. Deste modo, de forma análoga a expressão (2.20) tem-se:

$$P(A) = \gamma^2 A e^{-\gamma A} \tag{4.1}$$

Sendo γ uma constante semelhante a α. Por definição, podemos afirmar que:

$$P(A) = \frac{m_{A,A+dA}}{m} \tag{4.2}$$

Sendo $m_{A,A+dA}$ a massa de erodente utilizada para remover a área do arco circular ou elíptico que está entre A e A + dA. De forma semelhante à expressão (2.10), podemos considerar Q_c com sendo a massa de erodente por unidade de área necessária para remover o filme do arco circular ou elíptico de A a A + dA, ou seja:

$$Q_c = \frac{m_{A,A+dA}}{A} \tag{4.3}$$

Resolvendo (4.2) para $m_{A,A+dA}$ e substituindo em (4.3) resulta em:

$$Q_c = \frac{mP(A)}{A} \tag{4.4}$$

Substituindo (4.1) em (4.4) e resolvendo para A obtém-se (4.5).

$$A = \frac{1}{\gamma}\ln(m) - \frac{1}{\gamma}\ln\left(\frac{Q_c}{\gamma^2}\right) \tag{4.5}$$

Considerando $\frac{h}{\beta_A} = \frac{1}{\gamma}$, tem-se a expressão (4.6).

$$A = \frac{h}{\beta_A}\ln(m) - \frac{h}{\beta_A}\ln\left(\frac{h^2 Q_c}{{\beta_A}^2}\right) \tag{4.6}$$

β_A pode ser denominado de coeficiente de foco para a área. A expressão (4.6) foi utilizada para avaliar o foco da pluma de erodente produzida durante os ensaios, e Q_c utilizado para avaliar o desempenho dos filmes nos ângulos de ataque (θ) estudados.

A Figura 38 mostra o formato típico das impressões deixadas após o ensaio SPE realizado com ângulo de impacto de 60° (figura a) e 30° (figura b).

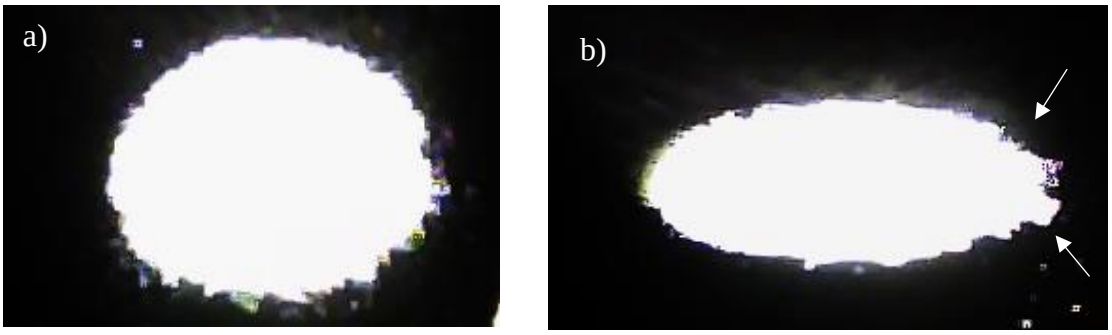

Figura 38 – Formato típico das impressões deixadas após o ensaio SPE realizado com ângulo de impacto de 60° (a) e 30° (b).

Na Figura 38, o jato de abrasivo foi posicionado da direita para esquerda. Nota-se que a impressão deixada no ensaio realizado a 60° é praticamente circular, enquanto que a 30° é deixada uma impressão elíptica.

Laguna-Camacho *et al* (2012) realizaram estudos de desgaste em filmes finos de CrN e TiAlN nos ângulos de impacto de 30°, 60° e 90° e encontraram comportamento semelhante. Este comportamento também foi encontrado em ensaios realizados em aços inoxidáveis (LAGUNA-CAMACHO *et al* 2013), revelando que esta é uma característica do ensaio e independente da amostra.

Nessa perspectiva, foi possível perceber que a borda direita da impressão obtida no ensaio realizado a 30°, indicado pelas setas na Figura 38 b), possui formato irregular. Este comportamento foi registrado nas demais imagens, não sendo verificado no lado esquerdo. Este efeito foi associado ao arrancamento do filme provocado pelo jato de erosivo, uma vez que no ângulo de impacto de 30° a ação de arado (*Ploughing action*) tem maior relevância (LAGUNA-CAMACHO *et al* 2012a, HUNTCHINGS, 1992). Assim, ao riscar a superfícies a ângulos baixos, o erosivo levanta a borda do filme na interface com o substrato, atuando como uma alavanca.

A Tabela 6 apresenta o coeficiente de foco para a área (β_A), dose crítica (Qc), coeficiente de determinação do ajuste nos dados experimentais e tempo de vida (t_{vida}) para os ensaios realizados com o ângulo de impacto (θ) de 30°, 60° e 90°.

Tabela 7 - Coeficiente de foco para a área (β_A), dose crítica (Qc), coeficiente de determinação do ajuste nos dados experimentais e tempo de vida (t_{vida}) para os ensaios realizados com os ângulos de impacto (θ) de 30°, 60° e 90°.

Filme	**θ**	$\boldsymbol{\beta_A}$	**Q_c(kg/m²)**	**R^2**	**$t_{vida}(s)$**
MoS2_Hf_3	30°	2,2	3,34	0,977	11,4
MoS2_Hf_12	30°	2,3	12,06	0,986	6,6
MoS2_Hf_17	30°	1,5	14,40	0,993	23,1
MoS2_Hf_3	60°	3,5	0,60	0,954	0,4
MoS2_Hf_12	60°	3,1	16,51	0,987	4,8
MoS2_Hf_17	60°	3,7	2,04	0,958	2,1
MoS2_Hf_3	90°	3,2	1,84	0,922	1,8
MoS2_Hf_12	90°	3,4	3,86	0,956	1,7
MoS2_Hf_17	90°	3,0	1,82	0,935	2,6

Com base nos resultados de Qc apresentados na Tabela 7, percebe-se que as mesmas conclusões obtidas para análise do comportamento de r em função da m podem ser aceitas para o comportamento de A em função de m no ângulo de impacto de 90°, ou seja, a composição MoS2_Hf_12 obteve a maior resistência à erosão, seguida da composição MoS2_Hf_3.

Na literatura, são discutidos (HUNTCHINGS e SHIPWAY, 2017; BHUSHAN, 2013) dois mecanismos causadores do desgaste erosivo: o desgaste erosivo por deformação plástica, que é inversamente proporcional à dureza da superfície, e o desgaste erosivo por fratura frágil, que é proporcional à dureza.

Estima-se que a menor performance da amostra MoS2_Hf_17 durante o ensaio de SPE, possivelmente seja causada pela maior participação do mecanismo de desgaste por deformação plástica, em detrimento do mecanismo de fratura, já que ela apresenta a menor dureza de todas as amostras.

Por outro lado, o mecanismo de erosão por fratura frágil possivelmente tenha um papel mais importante na erosão da amostra MoS2_Hf_3, que apresenta a maior dureza.

A amostra MoS2_Hf_12 possivelmente apresenta uma dureza que permita um equilíbrio entre resistência ao mecanismo de desgaste erosivo por deformação plástica e o mecanismo de erosão por fratura frágil, favorecendo sua resistência ao desgaste.

Analisando os resultados de Q_c em todos os ângulos de impacto estudados, percebe-se que uma composição equilibrada entre o lubrificante e o Hf favorece o aumento da resistência ao desgaste erosivo em ângulos maiores, enquanto que, para $\theta = 30°$ filmes com mais Hf mostram ser mais eficazes em resistir à erosão. Percebe-se

também que a composição MoS2_Hf_12 ensaiada a 60° obteve a maior resistência à erosão de todos os ensaios.

É possível verificar, ao analisar a Tabela 6, que exceto para os resultados obtidos a 30°, os valores de β_A ficaram dentro do intervalo $(3{,}4 \pm 0{,}35)$, corroborando com as observações do β na análise de r em função de m, o que indica novamente a validade dos resultados obtidos.

Como β é proporcional à largura da pluma produzida pelo equipamento de ensaio na superfície da amostra, os resultados da Tabela 6, para as amostras ensaiadas a 60°, indicam um alargamento da pluma quando comparado a outras condições de ensaio. O alargamento pode ser causado pelo aumento na rugosidade da superfície interna do bocal com o uso do equipamento, como já descrito anteriormente (SHIPWAY e HUTCHINGS, 1993). Contudo, uma vez que os experimentos foram realizados de forma aleatória, este efeito estaria presente nos resultados obtidos em outros ângulos de impacto, o que não foi verificado.

A Figura 39 apresenta de forma esquemática o efeito do ângulo de impacto na pluma e na impressão deixada durante o ensaio SPE.

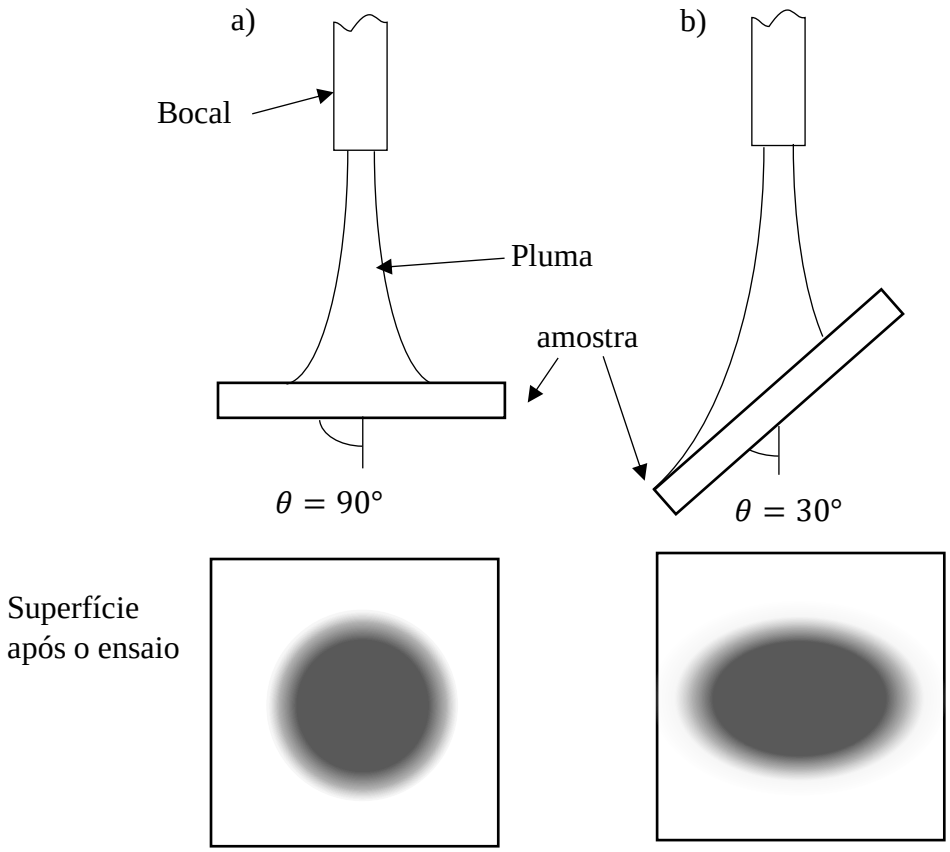

Figura 39 – Efeito do ângulo de impacto na pluma e na impressão deixada no ensaio de erosão por partícula sólida

Na Figura 39 a), o ensaio SPE realizado a 90° de ângulo de impacto está representado; na Figura 39 b), mostra-se o ensaio a 30°.

Percebe-se que a impressão deixada no ensaio realizada a 30° é elíptica, enquanto que a impressão deixada a 90° é circular, como mostrado nas Figuras 38 e 35, respectivamente. Nota-se também que à medida que se afasta do bocal a pluma se alarga e aumenta sua área de efeito. Desta forma, em ângulos de impacto menores se expõem a amostra a uma região mais próxima do bocal e, portanto, com a pluma mais focada, enquanto a região oposta é submetida a uma pluma mais dispersa, por estar mais afastada do bocal. Como consequência, a impressão deixada a 30° é resultante da projeção da área obtida no ensaio realizado a 90° e da erosão provocada pelo aumento da área de efeito da pluma provocado pela dispersão do jato de abrasivo, à medida que se afasta da saída do

bocal. Assim, a redução do β_A observado nos resultados dos ensaios a 30° é possivelmente decorrente desses efeitos.

A Figura 40 mostra o comportamento de A em função de m para os ensaios realizados nos diferentes ângulos de impacto.

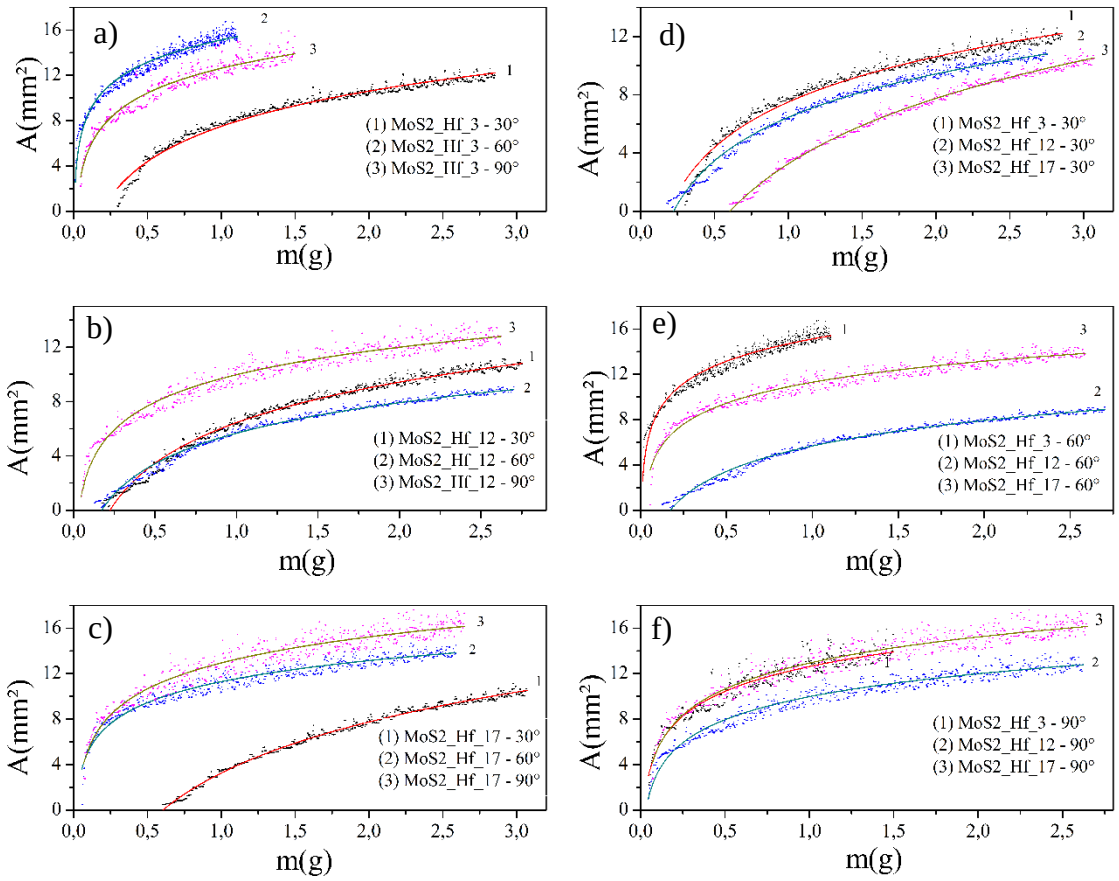

Figura 40 – Área da impressão deixada no ensaio de erosão em função da massa (m) de erosivo utilizada para os ângulos de impacto de 30°, 60° e 90°.

Na Figura 40, é possível notar que a equação (4.6) se ajusta bem aos resultados experimentais independentemente do ângulo de impacto ou da composição estudada. Nas Figuras 40 a) a Figura 40 c), o efeito do ângulo de impacto em cada uma das composições é mostrado. Nas Figuras 40 d) a Figura 40 f), verifica-se o efeito da composição do filme em cada ângulo de impacto estudado.

Os resultados de desgaste erosivo são geralmente apresentados como sendo a perda de massa ou de volume da amostra em função da massa do erosivo utilizado.

A área da impressão deixada no ensaio pode ser utilizada para calcular o desgaste erosivo volumétrico (E_v), definido como sendo a perda de volume da superfície da amostra, através de (4.7).

$$E_v = A\ x\ e \tag{4.7}$$

Sendo “e” a espessura do filme.

A Figura 41 mostra o desgaste erosivo em função da massa de abrasivo utilizada para as amostras MoS2_Hf_3, MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17.

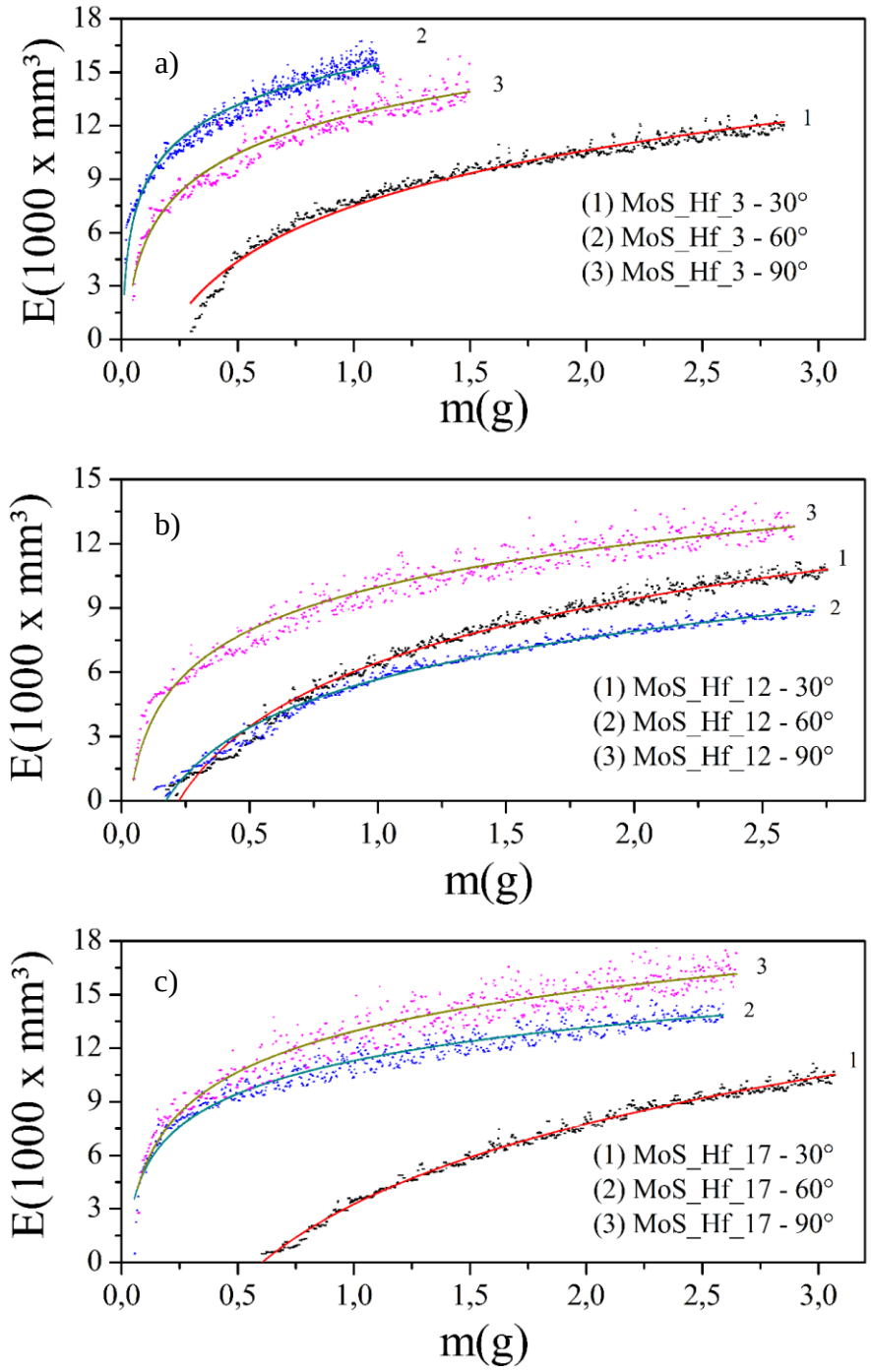

Figura 41 – Desgaste erosivo em função da massa de abrasivo utilizada para as amostras MoS2_Hf_3, MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17

A Figura 42 mostra o comportamento típico de erosão por partícula sólida do aço AISI 1020 realizado com erosiva a 30 e 70 m/s, segundo a norma ASTM G76.

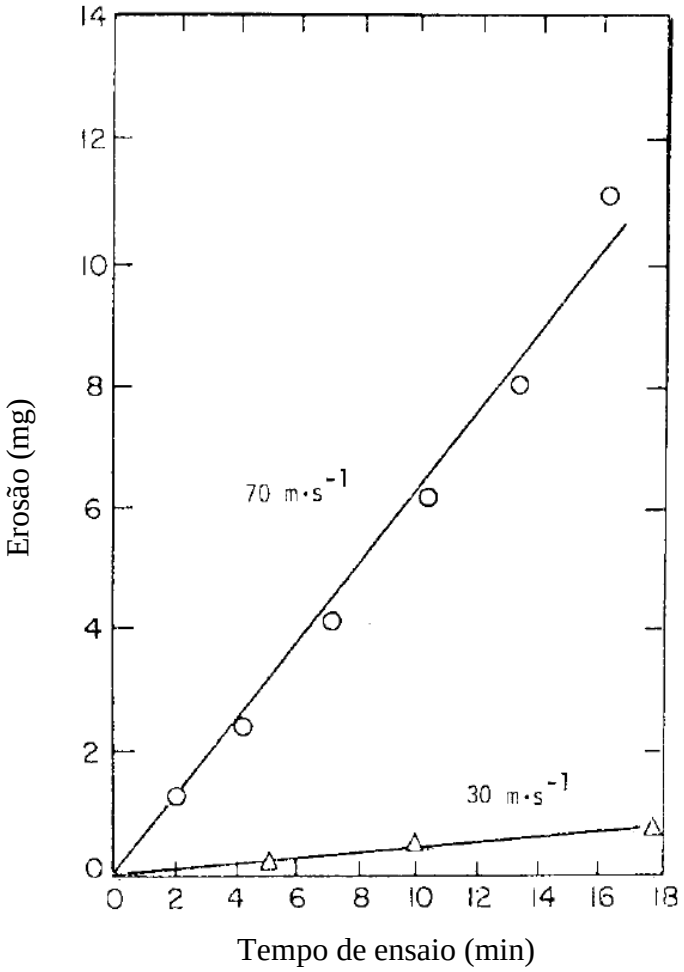

Figura 42 - Comportamento típico de erosão por partícula sólida do aço AISI 1020. Adaptado de ASTM G76 (1995)

Comparando os resultados apresentados na Figura 41 e na Figura 42, nota-se que, diferentemente dos resultados para os filmes finos, o material em bulk apresenta um comportamento linear. Este fato pode ser explicado pela não contabilização da erosão sofrida pelo substrato durante a obtenção do resultado para os filmes e pelo perfil em forma de parábola da cratera gerada durante o ensaio, mostrado na Figura 16. Desse modo, enquanto a erosão avança para a fronteira da impressão deixada, também ocorre o aumento da profundidade da cratera com a remoção do substrato, mas que não é contabilizado na avaliação feita com base na imagem da impressão deixada no ensaio.

Então, fica evidente que o uso da metodologia proposta é mais adequado para caracterização de filmes finos em relação ao método gravimétrico e que necessita somente que o filme fino tenha apenas espessura suficiente para ser opaco à luz visível.

A Figura 43 mostra o comportamento de Qc e t_{vida} em função do ângulo de impacto para as composições dos filmes.

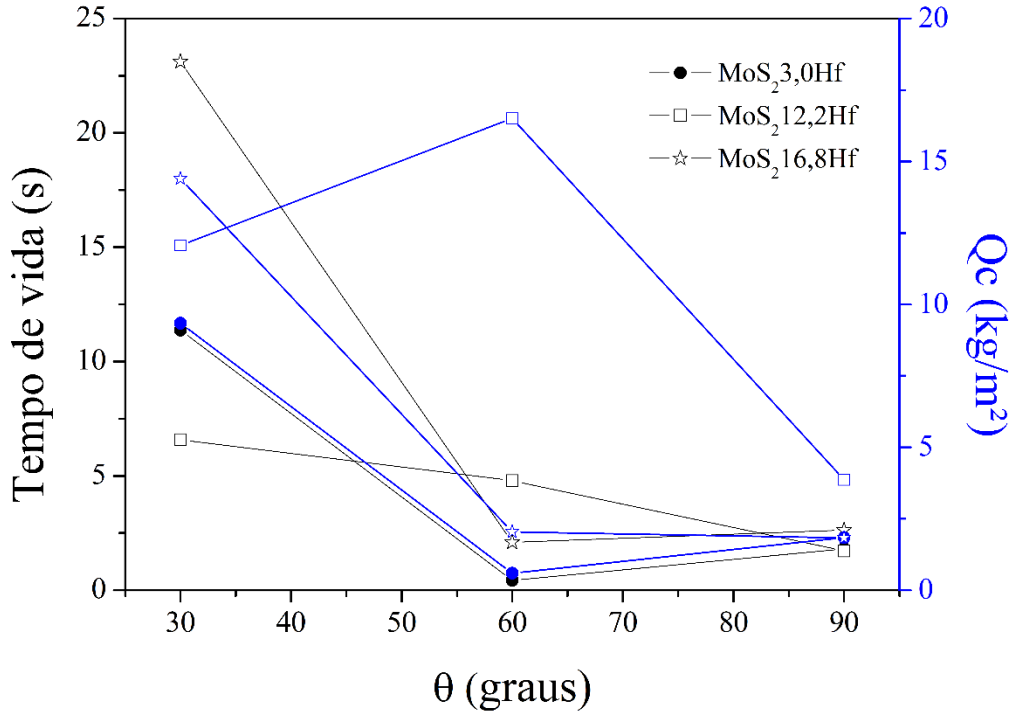

Figura 43 – Tempo de vida e Qc para os ângulos de 30°, 60° e 90.

Sabe-se que materiais frágeis tem um desgaste mais acentuado em ensaios realizados a 90° de ângulo de impacto, enquanto que materiais dúcteis apresentam maior desgaste erosivo em ângulos próximos a 30°.

Analisando a Figura 43, independente da composição, percebe-se que os filmes apresentaram comportamento frágil, quando avaliados pelo tempo de vida e pelo Q_c, ou seja, o maior desgaste ocorre a 90°, já que tanto t_{vida} como Q_c são inversamente proporcionais ao desgaste erosivo. Acredita-se que o comportamento frágil apresentado seja decorrente da redução do desgaste em ângulos menores, devido ao efeito lubrificante deste material.

É possível perceber a semelhança no comportamento das curvas de t_{vida} e Qc na Figura 43. Assim, como o Qc e t_{vida} são parâmetros que avaliam a capacidade do filme em resistir ao desgaste erosivo, é de se esperar que haja uma correlação entre eles. De fato, o coeficiente de correlação para os resultados de Q_c e t_{vida} das amostras MoS2_Hf_3, MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17 valem 0,999, 0,748 e 0,999, respectivamente.

Apesar da forte correlação existente, t_{vida} avalia o comportamento dos filmes nos primeiros momentos de ensaio e é mais susceptível à influência de efeitos transitórios, como a incubação. Este efeito ocorre quando algumas partículas do erosivo se aderem à superfície da amostra, notadamente em materiais macios e submetidos a ângulos de impacto elevados e causa um aumento na massa da amostra no início do ensaio (SHIPWAY e HUTCHINGS, 2017).

Outro ponto a ser analisado é que em ângulos próximos a 90° é requerido um número maior de impactos para que o material deformado na superfície seja removido (SHIPWAY e HUTCHINGS, 2017). Desse modo, espera-se que nos instantes iniciais do ensaio, quando a superfície ainda não está completamente deformada pelos impactos, pouco ou nenhum filme seja removido e a medida de t_{vida} seja afetada.

5 - CONCLUSÕES

Após a aplicação das metodologias e discussão dos resultados obtidos, com o intuito de atingir os objetivos deste trabalho, chegou-se às seguintes conclusões:

a) Os filmes puderam ser depositados nas concentrações pretendidas pela técnica de *magnetron sputtering* e com composição estequiométrica, com razão S/Mo de aproximadamente 2,0 para os filmes com Hf e uma razão S/Mo de 2,1 para os filmes com apenas MoS_2;
b) Os filmes contendo apenas MoS_2 se apresentaram completamente oxidados a 400°C durante os ensaios de oxidação. Contudo, não pode ser encontrado sinais de oxidação nos filmes com a composição MoS2_Hf_3 submetidos a 500°C nesse mesmo ensaio. Por outro lado, os picos encontrados estão associados ao HfS_3 que pode apresentar propriedades lubrificantes e contribuir para manutenção das propriedades lubrificantes do filme;
c) Não foi possível analisar os efeitos da oxidação nos filmes com as composições MoS2_Hf_12 e MoS2_Hf_17, já que eles se apresentaram amorfos, ou o perfil de difração obtido não permitiu que se diferenciasse os picos associados aos produtos da oxidação do filme com a formação de novas fases. Os resultados de XPS apontam que estes compostos amorfos são provavelmente HfS_x e MoS_y, com x e y menores que 3 e 2, respectivamente. Assim, a deficiência de enxofre na fase MoS_2 é mascarada pela presença da fase HfS_3, mantendo uma razão S/Mo próximo a 2;
d) O aparecimento de ligações S-S, nas amostras contendo apenas MoS_2, indica que pode haver um enriquecimento de enxofre na superfície provocado possivelmente pela ressublimação do enxofre sublimado durante a deposição;
e) O bom ajuste dos resultados com o modelo proposto por Shipway e Hutchings (1993) e a pequena variação encontrada nos valores de β validam o equipamento construído e a metodologia proposta para o ensaio SPE;
f) Com base na análise do Qc pode-se perceber que uma composição equilibrada entre o lubrificante e o Hf é favorecida em ângulos de impacto maiores, enquanto que para $\theta = 30°$ filmes com mais Hf mostraram ser mais eficazes em resistir à erosão. Contudo, a composição MoS2_Hf_12 ensaiada a 60° obteve a maior resistência à erosão de todos os ensaios;

g) Encontrou-se uma forte correlação entre os parâmetros Qc e t_{vida} indicando que eles podem ser utilizados para avaliar a capacidade do filme em resistir ao desgaste erosivo;
h) Qc e beta mostraram-se como parâmetros eficazes para se avaliar o desempenho dos filmes e do equipamento de ensaio, respectivamente.

5.1 PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

a) Estudar as propriedades mecânicas, de oxidação e tribológicas do HfS_3 para preencher a lacuna existente na literatura;
b) Realizar estudos de oxidação utilizando a técnica de XPS;
c) Fazer ensaios de SPE de filmes de diferentes durezas e com substratos de diferentes durezas para verificar os efeitos na avaliação feita por Qc e tvida.

REFERÊNCIAS

ALI, E. “Solid lubricants and self-lubricanting films”. In: **Modern Tribology Handbook:Materials Coatings, and Industrial Applications**, v. 2, pp. 250-289, CRC Press 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. “ASTM G40 – 99: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion”. West Conshohocken, United States of American, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. “ASTM G54 - Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing”. West Conshohocken, United States of American, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. “ASTM G76 – 95: Standard Test Method for Consucting Erosion Tests by Solid Particle Impingment Using Gas Jets”. West Conshohocken, United States of American, 1999.

ARSLAN, E., BULBUL, F., ALSARAN, A. *et al* “*The* effect of deposition parameters and Ti content on structural and wear properties of MoS_2 Ti coatings”. **Wear**, v. 259, pp. 814-819, 2005.

ARSLAN, E., BARAN, O. EFEOGLU, I. *et al*. “Evaluation of adhesion and fatigue of MoS_2–Nb solid-lubricant films deposited by pulsed-dc magnetron sputtering” **Surface and Coatings Technology**, v. 202, pp. 2344-2348, 2008.

ARSLAN, E., TOTIK, Y., EFEOGLU, I. “Comparison of structure and tribological properties of MoS2-Ti films deposited by biased-dc and pulsed-dc” **Progress in Organic Coatings**, v. 74, pp. 772-776, 2012.

ASM INTERNATIONAL. ASM handbook. Ohio: **ASM International**, 2014.

BANERJEE, T., CHATTOPADHYAY, A.K. “Structural, mechanical and tribological properties of WS_2-Ti compositecoating with and without hard under layer of TiN”. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, pp. 849–860, 2014.

BANAKH, O.; SCHMID, P.E.; SANJINÉS, R.; LÉVY, F. “High-temperature oxidation resistance of Cr1−xAlxN thin films deposited by reactive magnetron sputtering”. **Surface and Coatings Technology,** v. 163-164, pp. 57-61, 2003.

BERTÓTI, I.; MOHAI, M.; RENEVIER, N. M.; SZILÁGYI, E. “XPS investigation of ion beam treated MoS2–Ti composite coatings” **Surface and Coatings Technology,** v. 125, pp. 172-178, 2000.

BHUSHAN, B. “Introduction to Tribology”. 2ed, **Wiley**, Columbus, 2013.

BIRKHOLZ M. “Thin Film Analysis by X-Ray Scattering”. **Wiley-VCH,** 2005.

BOUSSER, E.; MARTINU, L.; KLEMBERG-SAPIEHA, J.E. “Solid particle erosion mechanisms of protective coatings for aerospace applications”, **Surface and Coatings Technology,** v. 257, pp. 165–181, 2014.

BRANCO, J. R. T.; GANSERT, R.; SAMPATH, S. “Solid Particle Erosion of Plasma Sprayed Ceramic Coatings” **Material Research**, v. 7, n. 1, pp. 147-153, 2004.

BUCK, V. “Lattice parameters of sputtered mos2 films”. **Thin Solid Films**, v. 198, pp. 157-167, 1991.

BUCK, V. “A Neglected Parameter (Water Contamination) in Sputtering of Mos2 Films**”. Thin Solid Films**, v. 139, pp. 157-168, 1986.

BUJAKA, J., WALKOWICZA, J., KUSIŃSKIB, J. “Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process”. **Surface and Coatings Technology**, v. 181-180, pp. 150-157, 2004.

BUNSHAH, R. F “Deposition Technology for Films and Coatings” **Noyes Publications**, 1982.

BUNSHAH, R. F. HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS Science, Technology and Applications. 2 ed. **Park Ridge**, 1994.

CALLISTER, W. D. “Material science and engineering: an introduction”. USA, **John Wiley & Sons**, 1996.

CHAKRABARTI, K *et al*. Effect of nitrogen flow rate on the growth morphology of TiAlN films prepared by na rf-reactive sputtering technique, **Thin Solid Films**. V. 406, pp. 159-163, 2002.

CHIN, Y.C.; DING, X.Z.; ZENG, X.T.; ZHANG, S. “Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc”. **Thin Solid Films**, v. 517, pp. 4845–4849, 2009.

CHHOWALLA, M., AMARATUNGA, G. A. J. “Thin films of fullerene-like MoS_2 nanoparticles with ultra-low friction and wear”. **Nature**, v. 407, pp. 164-167, 2000.

DEVRIES J. E., YAO H. C., BAIRD R. J., GANDHI H. S. “Characterization of Molybdenum-Platinum Catalysts Supported on γ-Alumina by X-Ray Photoelectron Spectroscopy” **Journal of Catalysis**, v. 84, n. 1, pp. 8-14, 1983.

DING, X. Z., ZENG, X. T., HE, X. Y. *et al*. “Tribological properties of Cr- and Ti-doped MoS_2 composite coating under different humidity atmosphere”.**Surface and Coatings Technology**, v. 205, pp. 224-331, 2010.

EFEOGLU, I., BARAN, O., FATIH, Y. *et al*. “Tribological characteristics of MoS_2-Nb solid fubricant film in different tribo-test conditions”. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, pp. 766-770, 2008.

EICHNER, D., SCHLIETER, A., LEYENS, C., SHANG, L. Shayestehaminzadeh,1, Schneider, J. M. Solid particle erosion behavior of nanolaminated Cr2AlC films. Wear, v. 402–403, pp.187–195, 2018.

FERREIRA A. G. M.; LOBO, L. Q. “The low Pressure phase diagram of sulfur” **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, pp. 95-104, 2011.

FINNIE, I. “Erosion of surfaces by solid particles”. **Wear**, v. 3, pp. 87–103, 1960.

FLEISCHAUER P.D.; BAUER R. “Chemical and structural effects on the lubrication properties of sputtered MoS2 films”. **STLE Tribology Transactions,** v. 31, pp. 239-250, 1988.

FLEISCHAUER, P. D.; LINCE, J. R. “A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS2 solid film lubricants”. **Tribology International**, v. 32, pp. 627–636, 1999.

FRANZ, R.; LECHTHALER, M.; POLZER, C. MITTERER, C. “Structure, mechanical properties and oxidation behaviour of arc-evaporated NbAlN hard coatings” **Surface and Coatings Technology**, v. 204, pp. 2447–2453, 2010.

GARCIA, A.; ALVES, J. SANTOS, C. A. Ensaio dos Materiais, Rio de Janeiro: **LTC**, 2012.

GILMORE, R.; BAKER, M.A.; GIBSON, P.N. *et al* "Low-friction TiN–MoS coatings produced by dc magnetron co-deposition". **Surface and Coatings Technology**, v. 108, n. 109, pp. 345–351, 1998.

GU, L., KE, P., ZOU, G. *et al*. "Amorphous self-lubricant MoS2-C sputtered coating with high hardness" **Applied Surface Science,** v. 331, pp. 66-71, 2015.

GUSTAVSSON, F., JACOBSON, S., CAVALEIRO, A. *et al*. "Ultra-low friction W–S–N solid lubricant coating" **Surface and coating Technology**, v. 232, pp. 541-548, 2013.

HEY, J. "Introdction to instrumented indentation testing" **Experimental Technique,** pp. 66-72, 2009

HINRICHS, R. "Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul". Porto Alegre: **IGeo/UFRGS**, 2014

HOLBERY, J. D., PFLUEGER, E., SAVAN, A. *et al*. "Alloying MoS with Al and Au: structure and tribological performance" **Surface and coating Technology**, v. 169, n. 170, pp. 716-720, 2003

HOFER, A. M.; MORI, G.; FIAN, A.; WINKLER, J.; MITTERER, C. "Improvement of oxidation and corrosion resistance of Mo thin films by alloying with Ta". **Thin Solid Films**, v. 599, pp. 1-6, 2016.

HOFMANN, S.; HERMANN, A. J. "Selective Oxidation and Chemical State of A1 andTi in (Ti, AI)N Coatings" **Surface and Interface Analysis,** V. 12, pp. 329-333, 1988.

HUI, Z., JUN, Z., PING, W. Q. *et al*. "The effect of Ti content on the structural and mechanical properties of MoS2-Ti composite coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering system" **Physics Procedia**, v. 18, pp. 234–239, 2011.

HUTCHINGS, I. M. SHIWAY, P. "Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials" 2 ed, **Butterworth-Heinemann**, Cambridge, 2017.

HUTCHINGS, I. M. “Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials” First Edition, **Butterworth-Heinemann**, Cambridge, 1992.

JAHAN, F., SMITH, B. E. “Investigation of solar selective and microstructural properties of molybdenum black immersion coatings on cobalt substrates” **Journal of Materials Science**, v.27, pp. 625-636, 1992.

JIN, H.; CHENG, D.; LI, X. el al “Facile synthesis of zirconium trisulfide and hafnium trisulfide nanobelts: Growth mechanism and Raman spectroscopy. **Solid State Science**, v. 13, pp. 1166-1171, 2011.

JONES R., ADAMS J.M., EVANS S. “A new barium molybdate phase”. **Materials Research Bulletin**, v. 22, n. 3, pp. 351-358, 1987.

KAMALI, K. Z.; PANDIKUMAR, A.; HUANG, N. M.; ONG, B. H.; LIM, H. N. “Hematite Nanoparticles Modified Electrode Based Electrochemical Sensing Platform for Dopamine” **The Scientific World Journal**, pp. 1-13, 2014

KIM, C. W.; KIM, K. H. “Anti-oxidation properties of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al” **Thin Solid Films**, v. 307, pp. 113-119, 1997.

KLEIS, I.; KULU, P. “Solid Particle Erosion”. Ehitajate: **Spring-Verlag London Limited**, 2007.

LAGUNA-CAMACHO, J. R., CRUZ-MENDOZA, L.A., ANZELMETTI-ZARAGOZA, J.C., MARQUINA-CHÁVEZ, A., VITE-TORRES, M., MARTÍNEZ-TRINIDAD, J. Solid particle erosion on coatings employed to protect die casting molds. Wear, v. 74, pp.750-757, 2012.

LAGUNA-CAMACHO, J.R.; MARQUINA-CHÁVEZ, A.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, J.V.; VITE-TORRES, M.; GALLARDO-HERNÁNDEZ, E.A. “Solid particle erosion of AISI 304, 316 and 420 stainless steels”. **Wear**, v. 301, pp. 398-405, 2013.

LAGUNA-CAMACHO, J. R.; ESCALANTE-MARTÍNEZ, J. E.; CRUZ-VICENCIO, R. MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V.; ARZATE-VÁZQUEZ, I., HERNÁNDEZ-ROMERO, I.; VITE-TORRES, M. “Solid Particle Erosion Behaviour of TiN Coating on AISI 4140 Steel” Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, v. 4, pp. 1-8, 2014.

LEVASHOV, E. A.; SHTANSKY, D. V.; KIRYUKHANTSEV-KORNEEV; PH. V. *et al* “ Multifunctional nanostructured coatings: formation, structure, and the uniformity of

measuring their mechanical and tribological properties" **Russian Metallurgy**, v. 2010, n. 10, pp. 917-935, 2010

LI, H., ZHANG, G., WANG, L. "Low humidity-sensitivity of MoS_2/Pb nanocomposite coatings" **Wear**, v. 350-351, pp. 1-9, 2016.

LILIAMTIS, T. B., MANCUSO, P. C. S. " A geração de maus odores na rede coletor de esgoto do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública". **Saúde e Sociedade**, v. 12, n. 2, pp. 86-93, 2003

LINCE, J. R. "Tribology of co-sputtered nanocomposite Au/ MoS_2 solid lubricant films over a wide contact stress range" **Tribology Latters**, v. 17, n. 3, pp. 419-428, 2004.

LIU, X., MA, G. J., SUN, G. *et al*. "MoS_x-Ta composite coating on steel by d.c. magnetronsputtering". **Vacuum**, v. 89, pp. 203-208, 2013.

MAINIER, F. B., VIOLA, E. D. M. "O Sulfeto de Hidrogênio (H2S) e o Meio Ambiente" II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 2005

MARTIN, P.M., Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. 3 ed. United Kingdom, **Elsevier Inc**., 2010.

MARTIN, J. M.; DONNET, C. MOGNE, T. L. "Superlubricity of molybdenum disulphide". **Physical Review B,** v. 48, n. 14, pp. 10583-10588, 1993.

MATTOX, D. M., "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Los Angeles: **Elsevier Inc**, 1994.

MENDES F. M. T. Introdução á técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios X. Sinergia, 2011.

MOGNE, T. L.; DONNET, C.; MARTIN, J. M.; TONCK, A.; MILLARD-PINARD, N.; FAYEULLE, S.; MONCOFFRE, N. "Nature of super-lubricating MoS2 physical vapor deposition Coatings". **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 12, pp. 1998-2004, 1994.

MORANT, C.; GALAN, L.; SANZ, J. M. "An XPS Study of the Initial Stages of Oxidation of Hafnium". **Surface and Interface Analysis**, v. 16, pp. 304-308, 1990.

MUTHURAJA, A.; SENTHILVELAN S. “Abrasive wear performance of tungsten carbide based self-lubricant cutting tool material”. **Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 51, pp. 91–101, 2015.

OHRING, M. “Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure”. **Elsevier**, 2002.

OHNUMA, H.; NIHIRA, N.; MITSUO, A.; TOYODA, K.; KUBOTA, K.; AIZAWA, T. “Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films”. **Surface and Coatings Technology,** v. 177–178, pp. 623-626, 2004.

OKA, Y.I.; OKAMURA, K.“Practical estimation of erosion damage caused by solid particle impact Part 1: effects of impact parameters on a predictive equation”. **Wear,** v. 259, pp. 95–101, 2005.

OLIVER, W. C.; PHARR G. M. “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load displacemente singing indentation experiments” **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 6, pp. 1564-1583, 1992.

PEDERSEN, H.; CHUBAROV, M.; HÖGBERG, H.; JENSEN, J.; HENRY, A. “On the effect of water and oxygen in chemical vapor deposition of boron nitride”. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 18, pp. 5889-5893, 2012.

POLCAR, T., CAVALEIRO, A. “Self-adaptive low friction coatings based on transition metal dichalcogenides” **Thin Solid Films** v. 519, pp. 4037–4044, 2011.

RENEVIER, N. M., FOX, V. C., TEER, D. G., HAMPSHIRE, J. “Coating characteristics and tribological properties os spetter-deposited MoS_2/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating”. **Surface and Coating Technology**, v. 12, pp. 24-37, 2000a.

RENEVIER, N.M.; LOBIONDO, N., FOX, V. C. *et al*. “Performance of MoS_2/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications”. **Surface and Coatings Technology**, v. 123, n. 1, pp. 84-91, 2000b.

RENEVIER, N.M., HAMPHIRE, J., FOX, V.C. *et al*. “Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant MoS -based coatings”. **Surface and coating Technology**, v. 142, n. 144, pp. 67-77, 2001.

RENEVIER, N.M.; OOSTERLING, H.; KONIG U.; DAUTZENBERG, H.; KIM, B. J.; GEPPERT, F. G. M.; LEOPOLD, J. “Performance and limitation of hybrid PECVD (hard coating) – PVD magnetron sputtering (MoS_2/Ti composite) coated inserts tested for dry high speed milling of steel and grey cast iron”. **Surface and coating Technology**, v. 163, n. 164, pp. 659-667, 2003.

SCHUEGRAF, K. K. “Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications” Noyes; **Noyes Data Corporation**, 1988.

SERPINI, E.; ROTA, A.; BALLESTRAZZI, A. MARCHETTO D.; GUALTIERI, E. VALERI, S. “The role of humidity and oxygen on MoS2 thin films deposited by RF PVD magnetron sputtering”. **Surface and Coatings Technology**, v. 319, pp. 345-352, 2017.

SHIMODA M., HIRATA T., YAGISAWA K., OKOCHI M., YOSHIKAWA A. “Deconvolution of Mo 3d X-ray photoemission spectraγ-Mo4O11: Agreement with prediction from bond length-bond strength relationships” **Journal of Materials Science Letters**. V. 8, n. 9, pp. 1089-1091, 1989.

SHIPWAY, P.H.; HUTCHINGS, I.M. “Influence of nozzle roughness on conditions in a gas-blast erosion Rig” **Wear**, v. 162, pp. 148-158, 1993.

SHIPWAY, P.H.; HUTCHINGS, I.M. “Measurement of coating durability by solid particle erosion” Surface and Coatings Technology, V. 71, pp. 1-8, 1995.

SIMMONDS, M. C., SAVAN, A., PLUGER, E, *et al*. “Mechanical and tribological performance of MoS_2 co-sputtered composites”. **Surface and Coatings Technology**, v. 126, pp. 15-24, 2000.

SLINEY, H. E. “Solid lubricant materials for high temperatures - a review”. **Tribology International**, v. 15, n. 5, pp. 303-314, 1982.

SPALVINS, T. “Lubrication with Sputtered MoS_2 Films” ASLE Transactions, v. 14, n. 4, 1971.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. “Engineering tribology” Australia: Butterwoth Heinemann, 2014)

SUE, J. A.; TROUE, H. H. “High temperature erosion behavior of titanium nitride and zirconium nitride coatings” **Surface and Coatings Technology**, v. 49, pp. 31-39, 1991.

VAN MEERBEEK, B.: WILLEMS, G.; CELIS, J. P. *et al* "Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding área". Journal of Dental Research, v.72, n. 10, pp. 1434-1442. 1993

VEPREK, S.; VEPREK-HEIJMAN, M.G.J. "Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature". **Thin Solid Films,** V. 522, pp. 274-282, 2012.

VIERNEUSEL, B., SCHNEIDER, T., TREMMEL, S. *et al*. "Humidity resistant MoS_2 coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering" **Surface and Coatings Technology,** v. 235, pp. 97-107, 2013.

WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENGER, G.E., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy". 1 ed. United States of America, **Perkin-Elmer Corporation**, 1979.

WANG, Z.; CAI, Z.; SUN, Y. PENG, J. ZHU, M. "Low velocity impact wear behavior of MoS2/Pb nanocomposite coating under controlled kinetic energy"**. Surface and Coatings Technology**, v. 326, pp. 53-62, 2017.

WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. "Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS". Elsevier, 2012.

WILLMANN, H.; MAYRHOFER, P.H.; PERSSON, P.O.A.; REITER, A.E.; HULTMAN, L.; MITTERER, C. "Thermal stability of Al–Cr–N hard coatings". **Scripta Materialia**, V.54, pp. 1847–1851, 2006.

WUHRER, R.; YEUNG, W.Y.; PHILLIPS, M.R.; MCCREDIE, G. "Study on d.c. magnetron sputter deposition of titanium aluminium nitride thin films: effect of aluminium content on coating". **Thin Solid Films**, v. 290–291, n. 15, pp. 339-342, 1996.

YANG, J. F., PARAKASH, B., HARDELL, J. *et al*. "Tribological properties of transition metal di-chalcogenide based lubricant coatings" **Frontiers of Materials Science**, v. 6, n. 2, pp. 116-127, 2012.

YE, M., ZHANG, G., BA, Y. *et al*. "Microstructure and tribological properties of MoS2+Zr composite coatings in high humidity environment" **Applied Surface Science**, v. 367, pp. 140-146, 2016.

ZHANG, P., FANG, Y., DAI, D. *et al*. “Preparation and characterization of MoS2-TiL/MoS2-TiH nano multilayer coating with excellent wear properties” **Materials Letters**, v. 173, pp. 35-38, 2016.

ZABINSKI, J. S.; DONLEY, M. S.; DYHOUSE, V. J.; MCDEVITT, N. T. “Chemical and tribological characterization of PbO-MoS2 films grown by pulsed laser deposition”. **Thin Solid Films**, v. 214, pp. 156-163, 1992.