



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)

ANDRÉ ROMÃO TERTO

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS E NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE
FILMES FINOS DE $Zr_{1-x}Si_xN$ DEPOSITADOS POR *MAGNETRON*
***SPUTTERING* REATIVO**

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

JUNHO DE 2021

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS E NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE
FILMES FINOS DE $Zr_{1-x}Si_xN$ DEPOSITADOS POR *MAGNETRON*
SPUTTERING REATIVO

André Romão Terto

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 - BRASIL

JUNHO DE 2021

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Terto, André Romão

T332i Influência da temperatura de deposição nas propriedades mecânicas e tribológicas e na resistência à oxidação de filmes finos de $Zr_{1-x}Si_xN$ depositados por magnetron sputtering reativo / André Romão Terto; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2021.
108 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Filmes finos. 3. Magnetron. 4. Ligas de zircônio. I. Tentardini, Eduardo Kirinus orient. II. Título.

CDU 66.017

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS E NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE
FILMES FINOS DE Zr1-XSiXN DEPOSITADOS POR MAGNETRON
SPUTTERING REATIVO

André Romão Terto

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.

Aprovada por:



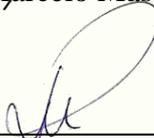
Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



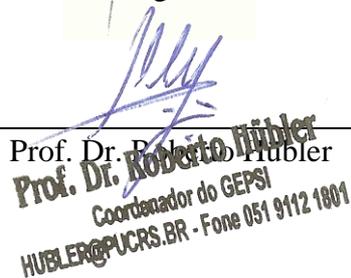
Prof. Dr. Wilton Walter Batista



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Prof. Dr. Rogerio Machado



Prof. Dr. Roberto Hübler
Coordenador do GEPSI
HUBLER@PUCRS.BR - Fone 051 9112 1801

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

JUNHO DE 2021

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.)

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS E NA RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO DE
FILMES FINOS DE $Zr_{1-x}Si_xN$ DEPOSITADOS POR *MAGNETRON*
SPUTTERING REATIVO

André Romão Terto

Junho/2021

Orientador: Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Filmes finos de nitreto de zircônio puro (ZrN) e com adição de diferentes teores de silício ($Zr_{1-x}Si_xN$) foram depositados por *magnetron sputtering* reativo (RMS) em diferentes temperaturas a fim de estudar a influência da temperatura de deposição na composição do filme, nas propriedades mecânicas e tribológicas e na resistência a oxidação dos revestimentos. Para formação do sistema ternário Zr-Si-N foram utilizados os teores de 1,6 e 8,0 at.% de Si, determinados por análise de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). As deposições foram realizadas sem aquecimento externo de substrato (SA), a 300 °C, 500 °C e 700 °C. Caracterizações de difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e microscopia eletrônica de varredura convencional (MEV) e com emissão de campo (MEV-FEG), ensaios de nanodureza, testes tribológicos do tipo esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco (*ball-on-flat reciprocating*), teste de riscamento (*scratch test*) e ensaios de oxidação foram utilizados para verificação de possíveis mudanças nas estruturas e propriedades dos filmes. Os resultados encontrados foram comparados com a literatura e mostraram que o aumento da temperatura de deposição promoveu ganhos significativos

nas propriedades apresentadas pelos revestimentos, especialmente para aqueles com adição de 8,0 at.% de Si. Para este teor de Si também foi observado o processo de recristalização do material quando depositado com aquecimento de substrato, em comparação com as deposições SA que apresentou comportamento amorfo. Indicativo de que ocorreu um aumento no limite de solubilidade do Si na matriz do ZrN a partir da formação de uma solução sólida supersaturada em Si. Além disso, foi possível observar uma maior resistência à oxidação para aqueles revestimentos depositados em elevadas temperaturas.

Palavras-Chave: Filmes finos; *Magnetron sputtering*; Deposição em alta temperatura; Zr-Si-N; Solução Sólida Supersaturada.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfilment of requirements for degree of Doctor in Material Science and Engineering (D.Sc.)

INFLUENCE OF THE DEPOSITION TEMPERATURE ON TRIBOLOGICAL AND
MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION RESISTANCE OF
Zr_{1-x}Si_xN THIN FILMS DEPOSITED BY REACTIVE
MAGNETRON SPUTTERING

André Romão Terto

June/2021

Advisor: Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

Department: Materials Science and Engineering

Zirconium nitride (ZrN) and ternary Zr_{1-x}Si_xN thin films were deposited by reactive magnetron sputtering (RMS) with substrate heating at different temperatures in order to study the influence of the deposition temperature on the composition, mechanical and tribological properties and oxidation resistance. The ternary systems were produced with 1.6 at.% and 8.0 at.% of Si, as determined by Rutherford backscattering spectroscopy analysis (RBS). The depositions were carried out without external substrate heating (SA), at 300 °C, 500 °C and 700 °C. Characterizations of X-ray diffraction with grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), conventional scanning electron with field emission gun (SEM-FEG), nanoindentation tests, ball-on-flat linearly reciprocating sliding wear, scratch test and oxidation tests were used to detect possible changes in the structures and properties of the films. The results found were compared with the literature and showed that the increase in the deposition temperature promoted significant gains in the properties presented by the coatings, especially for those with the addition of 8 at.% Si. For this Si content, the process of recrystallization of the material was also observed when deposited with substrate heating, in comparison with the SA depositions that

showed amorphous behavior. Indicative that there was an increase in the Si solubility limit in the ZrN matrix from the formation of a supersaturated solid solution in Si. In addition, it was possible to observe a greater resistance to oxidation for those coatings deposited at high temperatures.

Keywords: Thin films; Magnetron sputtering; High temperature deposition; Zr-Si-N; Supersaturated Solid Solution.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Objetivo Geral.....	17
1.1.1. Objetivos Específicos.....	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1. Filmes Finos.....	19
2.2. Deposição de Filmes Finos por <i>Sputtering</i>	20
2.2.1. A Técnica de <i>Sputtering</i>.....	22
2.2.2. A técnica de <i>Magnetron Sputtering</i> Reativo (RMS).....	23
2.3. Deposição de Filmes Finos de Nitretos por RMS.....	25
2.3.1. Filmes Finos de Nitreto de Zircônio e Silício (Zr-Si-N)	25
2.4. Influência da Temperatura de Deposição nas Propriedades de Filmes Finos.....	26
2.4.1. Solução Sólida Supersaturada.....	29
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	31
3.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS).....	31
3.2. Difração de Raios-X (DRX)	32
3.2.1. Difração de Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD) ..	34
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	36
3.4. Ensaio de Nanoindentação Instrumentada	37
3.5. Ensaio de Microabrasão do Tipo <i>Calowear</i>	38
3.6. Ensaio Tribológico do Tipo Esfera-Sobre-Plano com Movimento Linear Recíproco	40
3.7. Perfilometria Ótica	42
3.8. Teste de Riscamento (<i>Scratch Test</i>)	42

4. METODOLOGIA	44
4.1. Deposição dos Filmes Finos.....	44
4.1.1. Parâmetros de Deposição.....	45
4.1.2. Condicionamento da Câmara de Deposição	46
4.1.3. Limpeza e Preparação dos Substratos.....	46
4.2. Caracterização dos Filmes Finos	47
4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG e MEV)	47
4.2.2. Difração de Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD) ..	47
4.2.3. Ensaio de Nanodureza	48
4.2.4. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	48
4.2.5. Ensaio de Oxidação.....	48
4.2.6. Ensaio Tribológicos.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1. Caracterização das Amostras Depositadas Sem Aquecimento de Substrato.....	51
5.1.1. Composição Química por RBS.....	51
5.1.2. Caracterização Morfológica por MEV-FEG	54
5.1.3. Estrutura Cristalina por GIXRD.....	57
5.2. Caracterização das Amostras Depositadas com Aquecimento de Substrato.....	59
5.2.1. Caracterização Morfológica por MEV-FEG	59
5.2.2. Estrutura Cristalina por GIXRD.....	65
5.2.3. Nanodureza (<i>H</i>)	71
5.2.4. Módulo de Elasticidade (<i>E</i>).....	74
5.2.5. Ensaio de Microabrasão do Tipo <i>Calowear</i>	75

5.2.6. Ensaio de Desgaste do Tipo Esfera-Sobre-Plano com Movimento Linear Recíproco (<i>Ball-on-Flat Reciprocating</i>).....	76
5.2.7. Perfilometria Ótica	80
5.2.8. Teste de Riscamento (<i>Scratch Test</i>).....	83
5.3. Ensaio de Oxidação	87
5.3.1. Tamanhos de Cristalitos das Amostras Oxidadas	92
6. CONCLUSÕES	93
6.1. Perspectivas de Estudos Futuros	94
REFERÊNCIAS	95

Lista de Figuras

Figura 1: Esquemática dos três principais regimes do sputtering: a) colisão única (baixa energia), b) colisão linear em cascata, e c) Spike (alta energia). Adaptado de Ohring (2002) (Ohring, 2002).	20
Figura 2: Representação esquemática do efeito cascata de colisões.	23
Figura 3: Esquemática do sistema de magnetron sputtering. Adaptado de Anderson (20) (Andersson, 2011).	24
Figura 4: a) Representação esquemática de mostra policristalina com grãos orientados nas direções 1,2 e 3, feixes de raios-X incidentes α e feixes difratados α_1 , α_2 e α_3 ; b) seu correspondente difratograma obtido por DRX. Adaptado de Hinrichs (2014) (Hinrichs, 2014).	34
Figura 5: a) Amostra policristalina com grãos orientados nas direções 1,2 e 3, feixe incidente α , e feixes difratado α_1 , α_2 e α_3 ; b) seu correspondente difratograma obtido por GIXRD; c) comparação entre os difratogramas obtidos por GIXRD e por DRX, para uma amostra mineral de opala. Adaptado de Hinrichs (2014) (Hinrichs, 2014).	35
Figura 6: Representação esquemática do volume de interação do feixe de elétrons incidente sobre uma amostra e os sinais gerado a partir da interação destes elétrons com os átomos do material. Adaptado de Zhou (2013) (Zhou et al., 2006).	36
Figura 7: Impressões residual deixadas pelo indentador em ferro fundido modular. Adaptado de Van Meerbeek (1993) (Meerbeek, Van et al., 1993).	38
Figura 8: Representação esquemática do ensaio de microabrasão do tipo calowear. Adaptado de Ariza (2004) (Ariza et al., 2004).	39
Figura 9: Representação esquemática da calota de desgaste provocada por um corpo de prova esférico em uma superfície plana durante o ensaio de microabrasão do tipo calowear. Adaptado de Rupetsov (2016) (Rupetsov e Minchev, 2016).	40
Figura 10: Representação esquemática da câmara de deposição utilizada para deposição dos filmes finos.	45
Figura 11: Etapas de limpeza dos substratos de silício.	47

Figura 12: Resultado experimental e simulado da análise de RBS realizada nas amostras depositadas com aplicação 16 W e 80 W de potência ao alvo de Si.	52
Figura 13: Ampliação da curva experimental na região do oxigênio, nos resultados de RBS.....	53
Figura 14: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrN_SA.	54
Figura 15: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_SA. ...	55
Figura 16: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_SA. ...	56
Figura 17: Imagens de MEV das superfícies das amostras a) ZrN_SA, b) ZrSiN_1.6_SA e c) ZrSiN_8.0_SA.	57
Figura 18: Resultados de GIXRD para as amostras ZrN_SA, ZrSiN_1.6_SA e ZrSiN_8.0_SA, depositadas sem aquecimento externo de substrato.	58
Figura 19: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_300. ...	60
Figura 20: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_500. ...	60
Figura 21: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_700. ...	61
Figura 22: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_300. ...	62
Figura 23: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_500. ...	63
Figura 24: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_700. ...	63
Figura 25: Imagens de MEV das superfícies das amostras a) ZrSiN_8.0_300, b) ZrSiN_8.0_500 e c) ZrSiN_8.0_700.	65
Figura 26: Resultados de GIXRD para as amostras de ZrN puro depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.	66
Figura 27: Análises de GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si em sua composição, depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.	68

Figura 28: Análises de GIXRD para as amostras com adição de 8 at.% de Si em sua composição, depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.	70
Figure 29: Resultados de nanodureza das amostras com adição com a dição de 1,6 e 8 at.% de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, 300 °C, 500 °C and 700 °C.	72
Figure 30: Resultados de módulo de elasticidade das amostras com adição de 1,6 e 8 at.% de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, 300 °C, 500 °C and 700 °C..	74
Figura 31: Resultado do ensaio de microabrasão do tipo <i>calowear</i> da amostra ZrSiN_8.0_SA.	76
Figura 32: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras de ZrN depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e Á 700 °C, em função do tempo de ensaio.	77
Figura 33: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras com adição de 1,6 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e Á 700 °C, em função do tempo de ensaio.	78
Figure 34: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras com adição de 8 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e Á 700 °C, em função do tempo de ensaio.	79
Figura 35: a) Perfis 2D e 3D da trilha de desgaste, b) imagens de MEV de toda a largura da trilha e c) imagens de MEV da borda da trilha de desgaste da amostra ZrSiN_8.0_700.	80
Figura 36: Taxa de desgaste médio <i>K</i> em função da temperatura de deposição para as amostras com adição de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, a 300 °C, a 500 °C e a 700 °C.	82
Figura 37: Gráfico da emissão acústica em função da carga aplicada, morfologia da trilha e uma ampliação do ponto em que ocorre a primeira falho no revestimento, correspondente a <i>Lc</i> , para a amostra ZrN_700.	84

Figura 38: Gráfico da emissão acústica em função da carga aplicada, morfologia da trilha e uma ampliação do ponto em que ocorre a primeira falha no revestimento, correspondente a L_c , para a amostra de ZrSiN_8.0_700.....	85
Figure 39: Carga crítica L_c em função da temperatura de deposição para as amostras depositadas SA, a 300 °C, a 500 °C e a 700 °C.	86
Figure 40: Resultados de GIXRD para as amostras de ZrN puro depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C.....	88
Figura 41: Imagem de MEV da amostra de ZrN_700, após os ensaios de oxidação a 600 °C.....	88
Figura 42: Resultados de GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C. .	89
Figura 43: Imagem de MEV da amostra de ZrSiN_1.6_700, após os ensaios de oxidação a 600 °C.	90
Figura 44: Resultados de GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C. .	90
Figura 45: Imagem de MEV da amostra de ZrSiN_8.0_700, após os ensaios de oxidação a 600 °C.	91

Lista de Tabelas

Tabela 1: Sputtering yield para alguns metais e suas respectivas threshold energy* utilizando íons de gases nobres como gás de trabalho. Adaptado de Ohring (2002) (Ohring, 2002).	22
Tabela 2: Principais parâmetros utilizados para a deposição dos filmes finos.....	46
Tabela 3: Parâmetros de ensaio utilizados nos testes de reciprocating.	49
Tabela 4: Parâmetros de ensaios utilizados no scratch test.	50
Tabela 5: Composição química para cada potência aplicada aos alvos de Zr e Si, obtidas a partir dos resultados de RBS, e suas respectivas nomenclaturas.	54
Tabela 6: Tamanhos de cristalito das amostras de ZrN puro depositadas SA, a 300 °C, a 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.	67
Tabela 7: Tamanhos de cristalito das amostras com 1,6 at.% de Si em sua composição, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.	69
Tabela 8: Tamanhos de cristalito das amostras com 8 at.% de Si em sua composição, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.	71
Tabela 9: Razão H^3/E^2 para cada amostras, em função da temperatura de deposição. .	75
Tabela 10: Coeficientes de atrito das amostras analisadas.	79
Tabela 11: Volume médio das trilhas de desgaste das amostras analisadas.....	82
Tabela 12: Tamanhos de cristalitos (T) após ensaios de oxidação a 600 °C.....	92

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescente desenvolvimento das indústrias nas últimas décadas, tem sido cada vez mais necessário aprimorar os materiais em busca de melhores propriedades físicas, químicas e mecânicas, uma vez que estes materiais devem suportar, sem falhas, os ambientes severos e agressivos a que são expostos (Vanegas *et al.*, 2019; Veprek e Veprek-Heijman, 2008). Quando se trata de melhorias nas propriedades superficiais de materiais, o que não exige a modificação das propriedades do seu interior, uma alternativa bastante utilizada é a deposição de revestimentos superficiais, dentre os quais os filmes finos figuram como protagonistas.

Filmes finos são películas depositadas sobre uma superfície, cuja espessura varia de alguns nanômetros até algumas dezenas de micrometros. Sua principal característica é uma elevada razão entre sua área superficial e seu volume (Bunshah, 1994; Martin, 2000). Quando constituídos de nitretos (*MeN*), em especial os de metais de transição onde *Me* pode ser o Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta ou Cr, os filmes finos costumam apresentar um conjunto de excelentes propriedades, tais como elevada dureza, resistência ao desgaste mecânico, estabilidade térmica, alto ponto de fusão e inércia química (Neto *et al.*, 2018; Veprek e Veprek-Heijman, 2008).

Dentre os filmes finos de nitretos, aqueles à base de nitreto de zircônio (ZrN) têm sido bastante utilizados em várias aplicações industriais. Porém, este material ainda apresenta algumas falhas como baixa estabilidade térmica e baixa resistência à oxidação (Abdallah, Naddaf e A-Kharroub, 2013; Choi *et al.*, 2014; Pilloud, Pierson e Takadoun, 2006; Yalamanchili *et al.*, 2016).

Uma alternativa explorada nos últimos anos é a adição de um terceiro elemento químico para a produção de nitretos ternários, o que permite modificações químicas e microestruturais capazes de aprimorar ainda mais as propriedades superficiais dos materiais revestidos com estes filmes finos. Quando se trata do ZrN, diversos estudos têm explorado a adição do silício (Si) para formação do nitreto ternário Zr-Si-N, o qual tem mostrado melhores propriedades em altas temperaturas quando comparado ao ZrN puro (Mae *et al.*, 2001; Nose *et al.*, 2000, 2002; Saladukhin *et al.*, 2017; Tang *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2014).

Uma característica dos filmes finos de Zr-Si-N é que, quando é adicionado teores de silício inferiores a aproximadamente 4 at.%, o Si entra em solução sólida na matriz do ZrN, o que promove ganhos na dureza e na resistência ao desgaste da superfície revestida

(Chang *et al.*, 2018; Chen, Y. I., Chang e Chang, 2017; Freitas *et al.*, 2015; Neto *et al.*, 2018).

Em teores de aproximadamente 4 at.% de Si, o revestimento de Zr-Si-N apresenta as melhores propriedades quanto a resistência à oxidação e propriedades tribológicas. Este efeito é atribuído à mudança de estrutura cristalina colunar para uma mistura de fases, com grãos cristalinos de ZrN envoltos em uma fina camada amorfa de Si₃N₄ (Dong, Zhao, Yue, *et al.*, 2006; Freitas *et al.*, 2015; Tang *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2014).

Para teores de Si a partir de aproximadamente 6 at.%, a camada amorfa do Si₃N₄ fica mais espessa e o material perde cristalinidade em função do teor de Si, o que promove o início da queda das propriedades químicas e mecânicas do material (Pilloud, Pierson e Takadom, 2006; Vasylyev *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2016).

Uma possibilidade de melhoria nas propriedades dos revestimentos de Zr-Si-N é adicionar Si em teores acima de 6 at.%, porém, com um aumento na quantidade deste elemento químico em solução sólida, o que promove a criação de uma solução supersaturada de Si na matriz de ZrN. Este efeito pode ser alcançado com o aumento na temperatura de deposição dos filmes finos (Hu *et al.*, 2002; Sandu *et al.*, 2006). Com tal estratégia, a formação de camadas grossas de Si₃N₄ amorfas pode ser inibida, mesmo em percentuais de Si em que normalmente este fenômeno ocorre.

Nas deposições de filmes finos pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, um dos principais fenômenos observados durante as deposições com alta temperatura de substrato é uma intensificação no crescimento dos grãos. Este efeito ocorre porque as partículas que chegam ao substrato são muito mais energéticas em função da temperatura, o que fortalece a difusão de átomos ou moléculas, acelerando o crescimento dos grãos. Desta forma, quanto maiores forem estes grãos, mais Si em solução sólida ele pode suportar (Hu *et al.*, 2002).

Até o presente momento não foram encontrados na literatura estudos que avaliem a influência da temperatura de deposição nas propriedades mecânicas e tribológicas apresentadas por filmes finos do sistema Zr-Si-N depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo (RMS).

Neste sentido, a problemática do trabalho concentra-se em estudar os efeitos da temperatura de deposição em filmes finos de Zr_{1-x}Si_xN depositados por *magnetron sputtering* reativo, na busca por melhorias ainda mais significativas nas propriedades mecânicas e tribológicas, e na resistência à oxidação do sistema ternário Zr-Si-N.

Para tanto, foram produzidos e caracterizados revestimentos de ZrN puro e de Zr-Si-N com teores de 1,6 e 8,0 at.% de Si, depositados sobre substratos sem aquecimento externo (SA) e aquecidos a 300 °C, 500 °C e 700 °C.

Estes teores foram selecionados a fim de verificar se há mudanças na estrutura e nas propriedades do Zr-Si-N devido ao aquecimento do substrato. Nos revestimentos com adição de 1,6 at.%, o Si se encontra totalmente em solução sólida na matriz do ZrN, já aqueles com adição de 8 at.%, além de estar em solução sólida, o Si também se encontra segregado na forma de Si₃N₄ em camadas grossas o suficiente para promover perdas nas propriedades de material (Freitas *et al.*, 2015; Pilloud, Pierson e Takadom, 2006; Yalamanchili *et al.*, 2014, 2016).

A estequiometria e a composição química dos filmes foram determinadas por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). A estrutura cristalina foi analisada por difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) e a morfologia dos revestimentos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). A nanodureza e módulo de elasticidade foram medidos por nanoindentação. Já o comportamento tribológico foi avaliado por ensaios de desgaste do tipo esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco (*ball-on-flat reciprocating*) e por teste de riscamento (*scratch test*). Por fim, avaliou-se a resistência à oxidação dos filmes em ensaios a 600 °C.

1.1. Objetivo Geral

O estudo tem como objetivo geral avaliar os efeitos da temperatura de deposição na estrutura e em propriedades mecânicas, tribológicas e na resistência à oxidação de filmes finos de Zr_{1-x}Si_xN depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo.

1.1.1. Objetivos Específicos

Dentro do objetivo geral, o desenvolvimento do presente estudo tem como objetivos específicos:

- (a) Depositar filmes finos de ZrN e Zr-Si-N com teores de 1,6 e 8 at.% de Si, sem uso de aquecimento externo de substrato, e também aquecidos a 300 °C, 500 °C e 700 °C;
- (b) Caracterizar os filmes finos:
 - (i) Quanto a sua composição e estequiometria;
 - (ii) Quanto a sua morfologia;

- (iii) Quanto a sua estrutura cristalina;
 - (iv) Quanto as suas propriedades mecânicas e tribológicas;
 - (v) Quanto a sua resistência à oxidação na temperatura de 600 °C.
- (c) Avaliar a influência das diferentes temperaturas de deposição em propriedades como dureza, módulo de elasticidade, coeficiente de atrito, taxa de desgaste e força de adesão aos substratos, além da evolução microestrutural e da resistência a oxidação apresentados pelos filmes finos prontos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico é apresentada uma revisão da literatura, na qual são abordados os principais temas que sustentam as discussões desenvolvidas na tese e dão suporte à aplicação das metodologias utilizadas no presente estudo.

2.1. Filmes Finos

Filmes finos são películas delgadas depositadas sobre uma superfície/substrato, cuja espessura varia de algumas camadas atômicas até algumas dezenas de micrometros, cuja principal característica é uma elevada razão entre sua área superficial e seu volume. Esta razão é tão elevada que suas propriedades superficiais se tornam predominantes, de modo que os filmes finos são capazes de modificar significativamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas da área revestida, sem interferir nas propriedades do núcleo estrutural do material (Bunshah, 1994; Martin, 2000).

Nas últimas décadas, os filmes finos sólidos foram utilizados nas mais diversas áreas que vão desde a engenharia, indústria metalomecânica, medicina e até mesmo para fins decorativos. Sua aplicabilidade abrangente se deve à capacidade de promover na superfície revestida melhorias de propriedades tais como: dureza superficial, resistência a abrasão, ao desgaste mecânico e corrosão, estabilidade térmica e química, entre outras (Bunshah, 1994; Martin, 2000).

As principais técnicas de produção dos filmes finos podem ser classicamente divididas em dois grupos que utilizam os processos de deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), e de deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*).

De uma forma geral as deposições por CVD são processos químicos usados para produzir materiais sólidos de alta qualidade e alto desempenho a partir de uma fase líquida ou gasosa. O processo é frequentemente usado na indústria de semicondutores para produzir filmes finos. Em uma deposição típica por CVD, geralmente é usada a água como substrato, a qual é exposta a um ou mais precursores voláteis que reagem e/ou se decompõem na superfície do substrato e produz o material desejado na forma de filme fino (Makhlouf, 2011; Rane *et al.*, 2018).

Nas deposições por PVD o material que formará o filme fino é vaporizado e transferido fisicamente, partícula-por-partícula, a partir de uma fonte até o substrato. Este processo ocorre no interior de uma câmara de vácuo. O vácuo é necessário para elevar o livre caminho médio dentro da câmara de deposição, a fim de que as partículas

vaporizadas na fonte alcancem o substrato com o mínimo desvio em sua trajetória, provocado por colisões com outras partículas em seu trajeto.

2.2. Deposição de Filmes Finos por *Sputtering*

Dentre as técnicas de PVD, a deposição de filmes finos por técnicas que utilizam o processo de *sputtering* tem ganhado destaque nos últimos anos por permitir um elevado grau de controle dos parâmetros envolvidos no processo. Nestas técnicas, átomos (ou aglomerados de átomos) são vaporizados a partir da superfície de um material alvo, pelo impacto de partículas energéticas. Os átomos vaporizados viajam até o substrato onde são depositados continuamente e formam *clusters* que, por sua vez, crescem e coalescem até formarem o filme fino contínuo. Para minimizar a possibilidade de reações químicas com os átomos do alvo durante procedimento, frequentemente se utiliza íons de gases nobres como partículas energéticas incidentes.

Sputtering é a denominação para o processo de ejeção/vaporização dos átomos ou moléculas a partir do bombardeamento de um alvo sólido por partículas energéticas. Estas colisões podem dar origem a diversos fenômenos a depender da natureza dos átomos do material alvo e da massa, da carga e, principalmente, da energia cinética da partícula incidente (Wasa, 1997).

Partículas com energia entre 50 eV e 100 keV podem provocar um efeito de transferência de energia em cadeia, até a remoção de átomos superficiais do alvo, promovendo o processo de *sputtering*. Além disso, colisões nessa faixa de energia podem provocar a emissão de fótons e elétrons da superfície (Wasa, 1997).

Na Figura 1 estão ilustrados os três principais regimes de ocorrência do processo de *sputtering*, a depender da energia cinética da colisão.

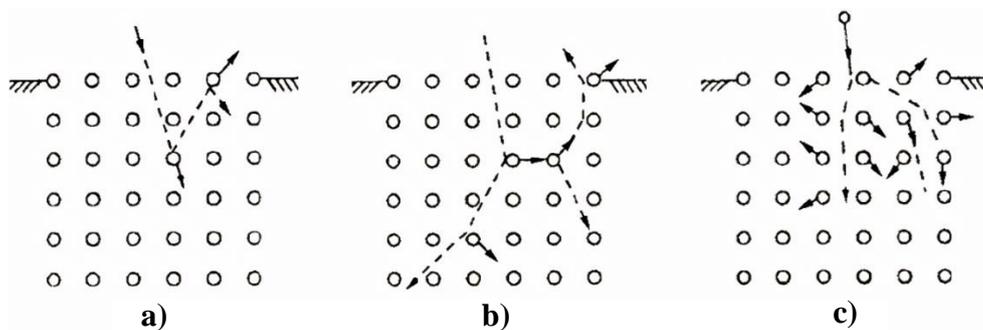


Figura 1: Esquematização dos três principais regimes do *sputtering*: a) colisão única (baixa energia), b) colisão linear em cascata, e c) *Spike* (alta energia). Adaptado de Ohring (2002) (Ohring, 2002).

Na ilustração mostrada na Figura 1a), a colisão de uma partícula causa o movimento de um átomo interno ao alvo. Este átomo por sua vez, pode se chocar com um átomo da superfície e ejetá-lo. São colisões típicas de partículas com energia próxima a mínima energia necessária para remoção de um átomo superficial do alvo (Ohring, 2002).

Para o caso ilustrado na Figura 1b), a colisão linear em cascata da partícula incidente provoca uma série de colisões em cadeia com alguns átomos internos que, eventualmente, se chocam com átomos superficiais e o ejetam do alvo. Já para o caso do regime *Spike*, ilustrado na Figura 1c, a energia da partícula incidente é suficientemente alta para produzir interações com muitos átomos superficiais e provocar o fenômeno de *sputtering* (Ohring, 2002).

A eficiência do processo de *sputtering*, também chamado de *sputtering yield* (S), depende de diversos fatores, tais como a natureza dos átomos do material alvo; da massa, da carga e da energia cinética da partícula incidente; além do livre caminho médio no interior da câmara de deposição. De modo geral, o *sputtering yield* é mensurado pela razão entre o número de átomos removidos da superfície do alvo (N_a) e número de partículas incidentes (N_i), de acordo com a equação 2.1 abaixo (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

$$S = \frac{N_a}{N_i} \quad (2.1)$$

O momento linear da partícula incidente tem importante influência na eficiência do *sputtering*, de modo que partículas com mesma energia cinética e com massa muito elevada ou muito baixa tendem a apresentar menor eficiência do que partículas com massa intermediária. Portanto, por ser um gás inerte e possuir massa e energia adequadas, o argônio (Ar) é muito utilizado para deposição de filmes finos por *sputtering*. Neste caso, é comum a denominação do Ar como gás de trabalho (Freitas, 2016; Neto, 2019; Tentardini, 2004).

Para efeitos comparativos, na Tabela 1 são apresentados o *sputtering yield*, bem como a mínima energia necessária para remoção de um átomo superficial do alvo (*threshold energy*), de alvos constituídos de alguns metais diferentes, utilizando íons de gases nobres como gás de trabalho (Ohring, 2002).

Tabela 1: *Sputtering yield* para alguns metais e suas respectivas *threshold energy** utilizando íons de gases nobres como gás de trabalho. Adaptado de Ohring (2002) (Ohring, 2002).

Energia do gás de trabalho (keV) →	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Ar	Threshold energy (eV)
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	
Ag	0,20	1,67	3,12	3,7	3,32	3,80	15
Al	0,16	0,73	1,05	0,96	0,82	1,00	13
Au	0,07	1,08	2,40	3,06	3,01	3,60	20
C	0,07	-	0,12	0,13	0,17	-	-
Co	0,13	0,90	1,22	1,08	1,08	-	25
Cu	0,24	1,80	2,35	2,35	2,05	2,85	17
Fe	0,15	0,88	1,10	1,07	1,0	1,30	20
Mo	0,03	0,48	0,80	0,87	0,87	1,13	24
Ni	0,16	1,10	1,45	1,30	1,22	2,20	21
Si	0,13	0,48	0,50	0,50	0,42	0,60	-
Ta	0,01	0,28	0,57	0,87	0,88	-	26
Ti	0,07	0,43	0,51	0,48	0,43	-	20
W	0,01	0,28	0,57	0,91	1,01	-	33

* Termo para energia mínima necessária para ejeção de um átomo da superfície do alvo.

2.2.1. A Técnica de *Sputtering*

Com o estudo e desenvolvimento da técnica descobriu-se que o problema fundamental para um processo de *sputtering* mais eficiente é conseguir uma quantidade uniforme e densa de íons do gás de trabalho na região próxima à superfície do alvo (Tentardini, 2004).

Geralmente a configuração básica de um equipamento de deposição por *sputtering* consiste da aplicação de uma tensão uniforme entre dois eletrodos planos, separados por uma pequena distância, a partir de uma fonte de tensão de corrente contínua (fonte DC) ou de corrente alternada em radiofrequência (fonte RF), no interior de uma câmara que contem Ar (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

Inicialmente não existem portadores de cargas (elétrons ou íons), logo não existe corrente entre os eletrodos. Os primeiros elétrons podem surgir a partir de uma radiação cósmica que passa através do campo elétrico entre os eletrodos e, uma vez acelerados em direção ao anodo por interação eletrostática, cada elétron tem grande chance de se chocar átomos de Ar e transferir energia para um elétron orbital do átomo (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

Dois efeitos principais ocorrem a partir desta transferência de energia: quando a energia absorvida pelo átomo é menor do que a energia do seu potencial de ionização, o elétron orbital será excitado para um estado energético de maior energia e, em seguida retornará a seu estado fundamental com a consequente emissão de fótons; quando a

energia absorvida é maior do que a energia do seu potencial de ionização, o elétron orbital será ejetado, o que provocando a ionização do átomo e torna este elétron livre.

Este elétron uma vez livre dentro do campo elétrico entre os eletrodos, age de forma semelhante ao primeiro. O primeiro elétron, assim como todos os elétrons livres produzidos, também continuam a interagir com o campo elétrico após cada colisão, o que produz uma cascata de colisões e gera mais íons e elétrons livres (Tentardini, 2000). A Figura 2 mostra esquematicamente este efeito.

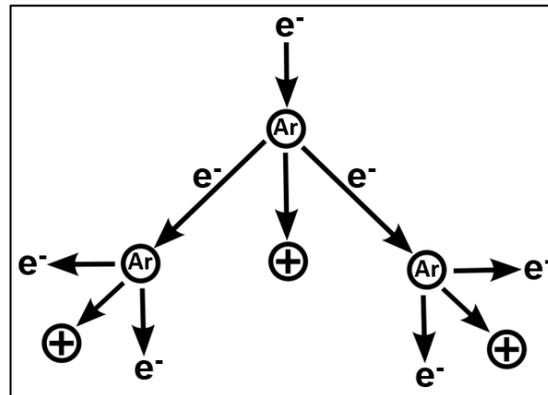


Figura 2: Representação esquemática do efeito cascata de colisões (Tentardini, 2000).

Para que ocorra o processo de *sputtering*, o material alvo precisa estar em um potencial negativo, uma vez que apenas íons positivos são produzidos a partir do Ar. Portanto, o alvo é colocado em contato direto com o catodo. A fonte de corrente de tensão a qual o alvo está conectada deve produzir uma tensão na faixa de 500 V a 5 kV. No caso da utilização de fonte RF, as mais comumente utilizadas são aquelas que utilizam um sinal alternado com frequência de 13,56 MHz, capaz de alterar a polaridade de superfícies não condutoras (Ohring, 2002).

Quando a pressão no interior da câmara de deposição é da ordem de 1 Pa ou menor, o efeito de *sputtering* começa ser observado. Neste caso, quando a cascata de colisões se torna autossustentável e atinge um número significativamente elevado e aproximadamente igual de portadores de cargas (elétrons e íons Ar^+) e se torna uma região eletricamente neutra, se observa a emissão de luminosidade na região próxima aos eletrodos, este efeito é conhecido como plasma (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

2.2.2. A técnica de *Magnetron Sputtering* Reativo (RMS)

O desenvolvimento da técnica denominada *magnetron sputtering* consiste na instalação de ímãs atrás do alvo, de forma que as linhas de campo magnético se fechem sobre a superfície do alvo. A interação dos portadores de cargas com este campo

magnético provoca uma região de aprisionamento de elétrons e Ar^+ . Desta forma, é possível aumentar a densidade de íons de argônio na região adjacente à superfície do alvo e, assim, aumentar a eficiência do processo de *sputtering*.

A Figura 3 mostra esquematicamente a disposição dos eletrodos, do alvo e dos ímãs utilizados na técnica de RMS (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

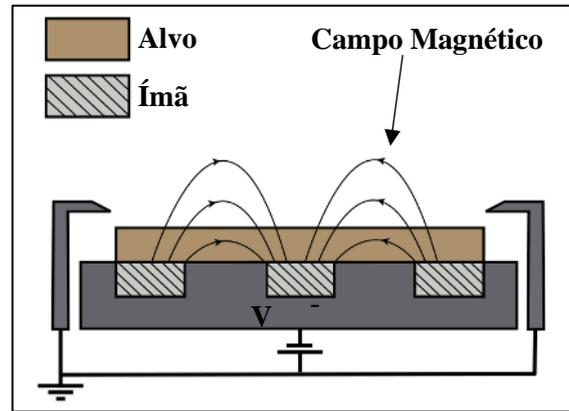


Figura 3: Esquemática do sistema de *magnetron sputtering*. Adaptado de Anderson (20) (Anderson, 2011).

Com a utilização do mesmo aparato descrito anteriormente, mas com adição de gases não inertes na câmara, tais como nitrogênio ou oxigênio, tem-se a técnica de *magnetron sputtering* reativo (RMS).

À medida que os gases reativos entram na região de plasma e colidem com os elétrons secundários, sofrem o processo de dissociação e sofrem ionização. Estes íons interagem com o campo elétrico produzido pela fonte de tensão e, a partir desta interação, são então acelerados em direção ao alvo (catodo). Quando colidem com o alvo reagem com seus componentes, alterando assim a composição superficial do mesmo. Este processo é denominado envenenamento do alvo. A partir de então inicia-se o processo de *sputtering* com a remoção de moléculas ao invés de átomos apenas e, desta forma, aumenta-se a gama de composições dos filmes finos a serem produzidos (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

Um dos principais efeitos do envenenamento do alvo é a redução do *sputtering yield*, uma vez que a energia necessária para a ejeção de uma partícula é, geralmente, maior do que para a ejeção de apenas um átomo (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

Para a deposição dos filmes finos por RMS se faz necessário determinar previamente diversos parâmetros envolvidos no processo que determinarão a composição e as características específicas do material que se deseja obter. Os principais parâmetros de deposição são: pressão de trabalho, fluxo (ou pressão parcial) de argônio e dos gases

reativos, a tensão utilizada no alvo (que pode ser determinada a partir da variação da potência ou da corrente na fonte de tensão, a depender do equipamento utilizado), o tipo de fonte utilizado (fonte DC ou fonte RF), temperatura de deposição e o tempo de deposição. Estes são os principais parâmetros que se aplicam a maioria dos equipamentos de deposição, entretanto, podem haver vários outros (Freitas, 2016; Tentardini, 2004).

2.3. Deposição de Filmes Finos de Nitretos por RMS

Na deposição de filmes finos de nitretos por RMS geralmente é utilizado um alvo do metal puro do qual se quer obter o nitreto, e adiciona-se na câmara de deposição o nitrogênio. Os parâmetros de deposição são determinados de modo que ocorra o envenenamento do alvo e, durante o processo de *sputtering*, sejam vaporizadas as moléculas do nitreto. A pressão parcial do nitrogênio afeta diretamente a composição do material a ser depositado sobre o substrato, de forma que pode se tornar um composto rico (nitretos estequiométricos) ou pobre em nitrogênio, ou até mesmo constituído apenas do metal do alvo (Musil *et al.*, 2005).

Elevadas pressões parciais de nitrogênio levam a formação de uma camada consistente de nitreto que recobre a superfície do alvo durante seu envenenamento, o que permite produzir compostos ricos em nitrogênio. Pressões intermediárias levam a formação de uma camada não tão consistente de nitreto na superfície do alvo, o que leva a vaporização de moléculas do nitreto, mas também de átomos do metal puro. Neste caso podem ser formados nitretos pobres em nitrogênio. E por fim, quando a pressão parcial do gás reativo é muito baixa, é possível que não haja átomos suficiente para que ocorra o processo de envenenamento do alvo e, nestas condições, obtém-se filmes finos muito pobres em nitrogênio ou até mesmo constituído apenas do metal puro (Musil *et al.*, 2005).

Desta forma, a composição de filmes fino de nitreto depositados por *magnetron sputtering* reativo é função direta da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição. Entretanto, uma vez que já se tem um envenenamento completo da superfície do alvo, ou seja, uma camada consistente de nitreto recobrando completamente a superfície do alvo, a literatura mostra que não há mais variação significativa na estequiometria do filme fino depositado em função pressão parcial de nitrogênio (Musil *et al.*, 2005; Signore *et al.*, 2012).

2.3.1. Filmes Finos de Nitreto de Zircônio e Silício (Zr-Si-N)

Filmes finos a base de nitreto de zircônio (ZrN) são conhecidos por apresentarem propriedades como elevada dureza e resistência ao desgaste mecânico, alta estabilidade

térmica e tenacidade a fratura. No entanto, ainda detém algumas limitações de aplicabilidade, como baixa resistência à oxidação e, quando depositado por RMS, apresenta microestrutura do tipo colunar que favorece o aparecimento e propagação de defeitos como trincas, além de favorecer o contato de agentes degradantes com o substrato (Yalamanchili *et al.*, 2016).

O ZrN apresenta comportamento bastante similar ao nitreto de titânio (TiN). Neste último caso, já foi demonstrado que adição de Si como elemento de liga melhora significativamente a resistência à oxidação e as propriedades mecânicas do sistema Ti-Si-N (Flink *et al.*, 2005; Vepřek *et al.*, 1996). Esses resultados têm motivado o desenvolvimento de diversos estudos do sistema Zr-Si-N.

De forma geral, a adição de Si ao ZrN promove uma transformação microestrutural dos filmes finos, o que permite sua evolução do tipo predominantemente colunar para uma microestrutura bifásica, com grãos cristalinos nanométricos envoltos por uma fase amorfa de nitreto de Si, mais especificamente, o Si₃N₄ (Freitas *et al.*, 2015; Nose *et al.*, 2000; Tang *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2014).

Como a melhoria das propriedades dos revestimentos é muito sensível ao teor de Si adicionado na matriz do ZrN, faz-se necessário conhecer bem os mecanismos de formação do filme fino e as alterações em sua microestrutura e morfologia, a fim de atingir os objetivos esperados.

2.4. Influência da Temperatura de Deposição nas Propriedades de Filmes Finos

A temperatura do substrato é um parâmetro importante no processo de deposição de filmes finos, principalmente quando se utiliza a técnica de RMS. Além de ser um parâmetro com ajuste relativamente fácil durante as deposições nos equipamentos de deposição modernos, a temperatura afeta diretamente a energia e o momento das partículas depositadas e, portanto, a composição, a microestrutura e as propriedades químicas e físicas dos revestimentos prontos (Abadias *et al.*, 2012; Lin, Huang e Yu, 2010; Ran *et al.*, 2019).

Para o caso do Ti-Zr-N e do Ti-N investigados por Ran (2019) e por Cheng (2002), foram observadas alterações na microestrutura do material. Os principais efeitos provocados pelo aumento na temperatura de deposição foram a mudança na orientação preferencial dos seus grãos cristalinos, uma redução nos tamanhos destes grãos e uma redução nas tensões residuais internas de sua estrutura. Estas alterações microestruturais, associada a outros parâmetros, podem levar a variações significativas em propriedades

como dureza, módulo de elasticidade e resistência ao desgaste mecânico do material, entre outras (Cheng, Tay e Lau, 2002; Ran *et al.*, 2019).

Nos filmes finos de Zr-Cu-N e do Zr-Ti-Cu-N estudados por Musil e Daniel (2003), foi observado um aumento de aproximadamente 15 % na dureza dos revestimentos com baixo teor de Ti (Musil e Daniel, 2003). Este comportamento também foi observado em revestimentos de Si-C-N estudado por Mishra (2007). Neste último caso, os valores da dureza aumentaram linearmente com aumento na temperatura de substrato até 500 °C, e os valores do módulo de elasticidade se mantiveram relativamente baixos. Este comportamento foi atribuído ao efeito combinado do refinamento de grãos e da formação da fase C-N (Mishra *et al.*, 2007).

A relação entre dureza (H) e módulo de elasticidade (E) pode ser utilizada para aferir propriedades importantes nos materiais revestidos com filmes finos. O valor da razão H^3/E^2 é um parâmetro que pode ser empregado para descrever a resistência dos materiais à deformação plástica e ao desgaste mecânico. Segundo Jin, Duan e Li (2017), quanto maior for o valor da relação H^3/E^2 , maior será a resistência à deformação plástica e ao desgaste mecânico do material (Jin, Duan e Li, 2017).

No estudo dos revestimentos de Zr-Cu-N e Zr-Ti-Cu-N estudados por Mishra (2007), a relação H^3/E^2 também demonstrou uma alta resistência à deformação plástica e alta recuperação elástica dos materiais. Indicativo de que apresentam uma elevada resistência ao desgaste mecânico (Mishra *et al.*, 2007).

Todos estes efeitos provocados pela temperatura de deposição nos diferentes revestimentos são decorrentes de diversos fatores, tais como o aumento da mobilidade e da taxa de evaporação dos átomos depositados. Além do fato de que as altas temperaturas fornecem grandes quantidades de energia às reações químicas que ocorrem durante processo de formação dos filmes finos (Ran *et al.*, 2019). Desta forma, por analogia, podemos inferir que o aumento na temperatura de deposição, também pode provocar mudanças significativas na composição e na microestrutura dos revestimentos do sistema ternários Zr-Si-N.

Sabe-se que na deposição de filmes finos pela técnica de RMS em baixas temperaturas, a adição do Si promove o refinamento de grãos do ZrN, até um ponto em que o Si segrega na forma de Si_3N_4 e forma uma camada amorfa nos contornos destes grãos do ZrN. Quanto maior o teor de Si mais espessa se torna essa camada de nitreto de Si segregada, de modo que, para teores acima de 6 at.%, aproximadamente, as propriedades do material começam a se degradarem rapidamente em função da

predominância da camada de Si_3N_4 amorfo em detrimento ao do ZrN (Tang *et al.*, 2019; Vanegas P *et al.*, 2019; Wu *et al.*, 2016).

De uma forma geral, a adição de Si promove um refinamento de grãos e favorece a segregação do Si_3N_4 , no entanto, uma alta temperatura do substrato pode restringir e enfraquecer este efeito. Elevadas temperaturas podem acelerar o crescimento dos grãos, contrário ao efeito de refinamento de grãos provocado pelo aumento no teor do Si. Desta forma, este fenômeno possibilita uma maior quantidade de Si em solução sólida na matriz cristalina do material, uma vez que o crescimento dos grãos é acelerado. Portanto, a influência do Si no tamanho do grão pode ser contrabalançada parcialmente pela alta temperatura do substrato (Hu *et al.*, 2002).

Este comportamento foi observado para o caso da adição do Si ao TiN, no trabalho desenvolvido por Hu (2002). Por microscopia eletrônica de transmissão, os autores observaram que os tamanhos dos grãos dos filmes finos de Ti-Si-N depositados a 400 °C aumentaram cerca de 5 vezes em comparação com a amostra depositada sem aquecimento externo de substrato (SA), embora o conteúdo de Si fosse o dobro do anterior. Logo, foi concluído que os grãos devem ser mais grossos do que o filme fino com o mesmo conteúdo de Si preparado SA (Hu *et al.*, 2002).

Análises dos revestimentos por difração de raios-X mostraram também um aumento na cristalinidade do material. Os resultados indicaram que, para os revestimentos depositados em alta temperatura, os picos de difração ainda diminuíram até se tornarem amorfos como o aumento no teor de Si, mas essa mudança foi bem mais lenta do que para as amostras depositadas SA, permitindo assim, adicionar mais Si em solução sólida na matriz do TiN. Comportamento que foi atribuído a intensificação no crescimento dos grãos promovido pela temperatura elevada (Hu *et al.*, 2002).

Este fenômeno ocorre porque, durante as deposições em elevadas temperaturas, as partículas que chegam ao substrato têm muito mais energia e, com isso, a difusão de átomos ou moléculas é fortalecida, o que acelera o crescimento dos grãos. Quanto maior forem os tamanhos dos grãos, mais Si em solução sólida eles irão suportar (Hu *et al.*, 2002). Segundo Sandu (2006) (Sandu *et al.*, 2006) este comportamento se repete para diversos outros sistemas ternários semelhantes do tipo $M\text{-Si-N}$ ($M = \text{Ti, Nb, Zr, Cr}$).

Neste sentido, é possível inferir que ao se realizar deposições destes revestimentos sobre substratos aquecidos a elevadas temperaturas, mesmo com a adição de teores de Si mais elevados, acima de 6 at.%, seja possível promover o aumento nos tamanhos destes grãos. Desta forma, o efeito do aquecimento do substrato pode contrabalançar os efeitos da adição do Si. Uma vez que a quantidade de Si segregado na forma de Si_3N_4 é mediada

pela razão entre a superfície e o volume dos cristais, com o aumento nos tamanhos de grãos também é possível aumentar também a quantidade de Si em solução sólida (Sandu *et al.*, 2006).

2.4.1. Solução Sólida Supersaturada

Uma solução sólida se forma quando são adicionadas impurezas a um material hospedeiro e sua estrutura cristalina é mantida, ou seja, nenhuma nova fase é formada. Estas impurezas podem ser átomos de um material diferente que são dispersos aleatoriamente ou uniformemente dentro do sólido. Cada átomo apresenta diferentes limites de solubilidade dentro da estrutura do material hospedeiro de forma que, uma vez atingido este limite, inicia-se a formação de precipitados que formam outras fases. Estas novas fases são constituídas pelos átomos ou aglomerados dos átomos adicionados que saem de solução sólida (Fritze, 2020; Oliveira, 2014; William D. Callister, 2007).

Quando este processo ocorre sob determinadas condições, é possível se obter um aumento no limite de solubilidade de alguns materiais e produzir uma solução sólida chamada de supersaturada. Esta é uma situação de não equilíbrio e as soluções supersaturadas geralmente formam fases metaestáveis (Fritze, 2020; William D. Callister, 2007). Uma das condições necessárias para a formação de uma solução supersaturada é o aumento da temperatura durante o processo de formação do material, de forma que, aumentando-se a temperatura, aumenta-se também o limite de solubilidade do elemento dopante na matriz do material hospedeiro (Oliveira, 2014).

Nas deposições de filmes finos por meio da técnica de RMS a formação do material ocorre fora do equilíbrio e, por isto, é uma técnica propícia para formação de soluções supersaturadas. Devido à forma como o material é formado, este comportamento é uma característica da própria técnica (Fritze, 2020; Shang *et al.*, 2017). Diversos autores relatam a produção de soluções supersaturadas em materiais produzidos por *magnetron sputtering*, como por exemplo, Yang (2018) que aumentou o limite de solubilidade do C em filmes finos de tungstênio (Yang *et al.*, 2018) e Mayrhofer, Stoiber e Mitterer (2005) que conseguem uma solução sólida supersaturada de B em TiN por RMS (Mayrhofer, Stoiber e Mitterer, 2005).

As soluções supersaturadas podem provocar diversos efeitos no material, especialmente aqueles relacionados a alterações em sua microestrutura. As alterações microestruturais são capazes de promover fenômenos como o refinamento de grãos, o que influencia em propriedades mecânicas como dureza, módulo de elasticidade e resistência

ao desgaste apresentados pelos materiais prontos (Fritze, 2020; Shang *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018).

A inserção de elemento de liga em solução sólida provoca distorções na rede cristalina do material base geradas pela inserção dos átomos do elemento de liga em posições intersticiais ou substitucionais da rede. Desta forma, as tensões resultantes impedem o movimento e deslocamento de defeitos, aumentando a resistência ao escoamento do material, e esta resistência aumenta com a concentração e com as tensões causadas pelo elemento de liga. Porém, o limite para este efeito corresponde ao limite de solubilidade deste dopante no material base (Péllisson, 2009).

Neste sentido, o limite de solubilidade pode ser aumentado a partir da deposição de filmes finos pelo uso de técnicas que permitam o crescimento do material num processo fora de equilíbrio, como a deposição de RMS, desta forma, soluções sólidas supersaturadas podem então ser depositadas (Fritze, 2020; Péllisson, 2009; Shang *et al.*, 2017).

Este tipo de fenômeno já foi observado para alguns revestimentos duros como o $Ti_{1-x}Al_xN$ estudado por Hultman (2000). Os autores depositaram uma solução sólida supersaturada em Al onde $x \approx 0,7$, enquanto a solubilidade deste elemento em TiN é normalmente limitada a algumas porcentagens atômicas (Hultman, 2000). Comportamento semelhante também foi reportado por outros nitretos como o Ti-C-N, Cr-Al-N e Cr-Zr-N estudados por Zhang (2007) (Zhang *et al.*, 2007).

No estudo desenvolvido por Mayrhofer, Stoiber e Mitterer (2005) o efeito da supersaturação de B em TiN ocorreu pela substituição do N pelos átomos de B (Mayrhofer, Stoiber e Mitterer, 2005). Resultados semelhantes também foram observados por (Héau *et al.*, 1999).

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste tópico são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas no presente estudo, bem como uma breve fundamentação teórica acerca dos princípios de funcionamento de cada uma delas.

3.1. Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

O método de análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) faz parte de um conjunto de métodos nucleares-espectroscópicos denominados análise de materiais por feixes iônicos (IBA - *Ion Beam Analysis*). São técnicas de análises que fornecem a composição ou perfil elementar em função da profundidade de um material. Esta profundidade varia da superfície até algumas centenas de nanômetros, o que as tornam técnicas apropriadas para análises de filmes finos (Mattox, 1998).

A técnica de RBS utiliza um feixe incidente monoenergético, geralmente de H^+ , He^+ ou He^{++} , com energia conhecida que pode chegar à ordem de alguns mega elétrons-volt (MeV). Parte destes íons são retroespalhados após colidirem com átomos do material da amostra e, após serem retroespalhados, são contados por um detector que também mede sua energia.

As colisões provocam uma perda de energia nas partículas retroespalhadas e a taxa de redução da energia depende diretamente da razão das massas da partícula incidente e do átomo a ser analisado. Desta forma é possível identificar qual a massa do átomo do material em análise e, portanto, qual o elemento químico correspondente. Portanto, RBS é uma técnica capaz de identificar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do H e do He. Também é a única técnica de caracterização que permite quantificação elementar sem um padrão de referência (Thomas *et al.*, 2017).

Ao penetrarem na amostra, os íons incidentes perdem parte de sua energia também ao chocarem-se com elétrons do material da amostra. Desta forma, a distância percorrida por um íon antes de colidir e ser retroespalhado pode ser inferida pela redução energética sofrida por este íon. A energia do íon incidente (E_0) e do íon retroespalhado (E_1) estão relacionadas pelo chamado fator cinemático (K), que representa a variação energética sofrida pelo íon. K é descrito pela equação 3.1. abaixo.

$$K = \frac{E_0}{E_1} \quad (3.1)$$

Uma vez que o K corresponde à variação da energia que o íon incidente sofre após a colisão, ele também pode ser calculado considerando a conservação da energia na colisão elástica entre as partículas. Por este método, o fator cinemático pode ser descrito pela equação 3.2, onde M_0 é a massa do íon incidente, M_1 a massa do átomo da amostra e θ o ângulo de espalhamento (Bunshah, 1994).

$$K = \left[\frac{(M_1^2 - M_0^2)^{1/2} M_0 \cos \theta}{M_0 + M_1} \right]^2 \quad (3.2)$$

Como a energia e a massa do íon incidente, a energia do íon retroespalhado e o ângulo de espalhamento são conhecidos, a massa do núcleo do átomo da amostra pode ser determinada. A concentração elementar também pode ser determinada a partir da intensidade relativa dos picos de energia (Mattox, 1998).

Quando se conhece a identidade dos átomos da amostra, sua densidade atômica (átomos/cm²) pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre os íons incidentes e os átomos da amostra. Para tanto, mede-se o número total de íons retroespalhados (N_I) que chegam ao detector, e o número de íons incidentes (N_0), que é medido pela corrente do feixe. Em seguida faz-se a relação de N_I/N_0 que corresponde a probabilidade de ocorrência do espalhamento da partícula incidente e é chamada de seção de choque e espalhamento (σ). Esta propriedade é função do quadrado do número atômico (Z^2) dos átomos da amostra, logo, a probabilidade de ocorrer o espalhamento é maior para elementos mais pesados (Mattox, 1998; Mayer, 2003).

3.2. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais historicamente tradicionais para caracterização de materiais policristalinos. A análise por DRX consiste em irradiar amostras planas e policristalinas com um feixe monocromático de raios-X, com diferentes ângulos de incidência (θ), e verificar a existência ou não da parte difratada deste feixe incidente, por meio de um detector localizado em uma posição angular equivalente à da incidência. A posição do detector equivale a 2θ em relação ao feixe incidente, e a θ em relação a superfície da amostra (Hinrichs, 2014; Tentardini, 2004).

À medida que se varia simultaneamente os ângulos de incidência e do detector, obtém-se um difratograma constituído por picos de difração. Estes picos, por sua vez, são formados pela difração dos raios-X pelos planos cristalinos presentes na amostra, de

modo que, para cada ângulo específico, apenas os planos paralelos à superfície da amostra contribuem para a formação dos picos (Hinrichs, 2014; Warren, 1941).

Para a compreensão da técnica de DRX, é necessário entender minimamente os fenômenos de interferência e difração de ondas eletromagnéticas. De forma sucinta, quando duas ou mais ondas se encontram e estão em fase, ou seja, suas cristas e vales coincidem em posição, estas ondas sofrem interferência. Como resultado, há a formação de uma onda com o dobro da amplitude e mesmo comprimento de onda das ondas iniciais, neste caso ocorre a chamada interferência construtiva perfeita (Hinrichs, 2014; Warren, 1941).

À medida que ocorre uma diferença entre as fases das ondas iniciais, ocorre a redução da amplitude da onda resultante, até que esta onda seja extinta com uma diferença de fase de 180° , a chamada interferência destrutiva (Hinrichs, 2014; Warren, 1941).

O fenômeno da difração ocorre quando uma onda eletromagnética encontra obstáculos separados periodicamente por uma distância que seja equivalente a seu comprimento de onda. A partir da lei de *Bragg*, a difração pode ser resumidamente descrita pela equação 3.3 abaixo.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.3)$$

Na equação, d corresponde a distância entre os obstáculos consecutivos, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo de difração e, para uma interferência construtiva, n é um múltiplo do comprimento de onda.

Em um material policristalino cada grão se organiza de forma que seus átomos estão agrupados em planos atômicos afastados por distâncias que se repetem periodicamente. Estes planos atômicos, que possuem orientações diferentes para cada grão, funcionam como obstáculos que difratam os raios-X. As orientações dos planos são determinadas pelos chamados índices de Miller h , k e l . As distâncias interplanares são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios-X, portanto, DRX é uma técnica apropriada para investigação da estrutura dos materiais cristalinos (Hinrichs, 2014).

Na Figura 4 é ilustrado de forma esquemática uma amostra policristalina com grãos orientados nas direções 1, 2 e 3, os feixes de raios-X incidentes (α) e difratados ($1'$, $2'$ e $3'$) por estes grãos, bem como seu correspondente difratograma (Hinrichs, 2014; Tentardini, 2004).

Na representação da Figura 4a, os índices 1, 2 e 3 são equivalentes aos planos cristalinos (001), (101) e (301) respectivamente.

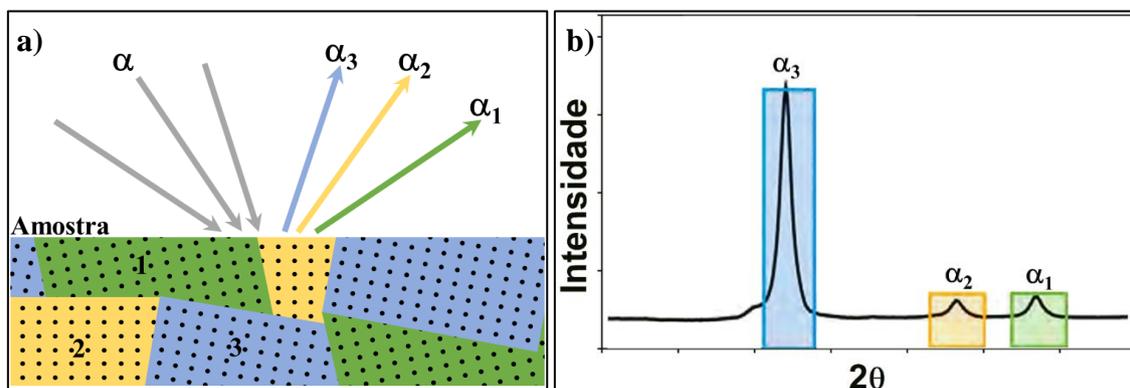


Figura 4: a) Representação esquemática de mostra policristalina com grãos orientados nas direções 1,2 e 3, feixes de raios-X incidentes α e feixes difratados α_1 , α_2 e α_3 ; b) seu correspondente difratograma obtido por DRX. Adaptado de Hinrichs (2014) (Hinrichs, 2014).

Quando as radiações difratadas interferem construtivamente, surgem os picos de difração que formam o espectro de raios-X, os quais são característicos do material e de sua respectiva estrutura cristalina, este espectro pode ser observado na ilustração mostrada na Figura 4b. Para identificar as fases cristalinas do material, há que se confrontar os picos dos difratogramas com aqueles das fichas cristalográficas de referência, as quais apresentam dados catalogados para as posições dos picos de difração de diversos materiais cristalinos.

3.2.1. Difração de Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)

Uma variação de técnica de difração de raios-X é a chamada difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD - *Grazing Incidence X-ray Diffraction*). Neste caso, o ângulo de incidência (θ) é mantido constante durante toda a análise e o detector é movido por toda a faixa angular a ser analisada. Nas análises de GIXRD o ângulo de incidência é geralmente mantido entre $0,5^\circ$ e 5° , o que possibilita que planos não paralelos à superfície contribuam para a formação do difratograma.

Na Figura 5 é apresentada a representação esquemática para a mesma amostras mostrada na Figura 4, mas agora com ângulo de incidência θ constante, e seu respectivo difratograma obtido por GIXRD. Na figura é feita também a comparação entre os difratogramas de uma mesma amostra de opala, obtidos por DRX e por GIXRD.

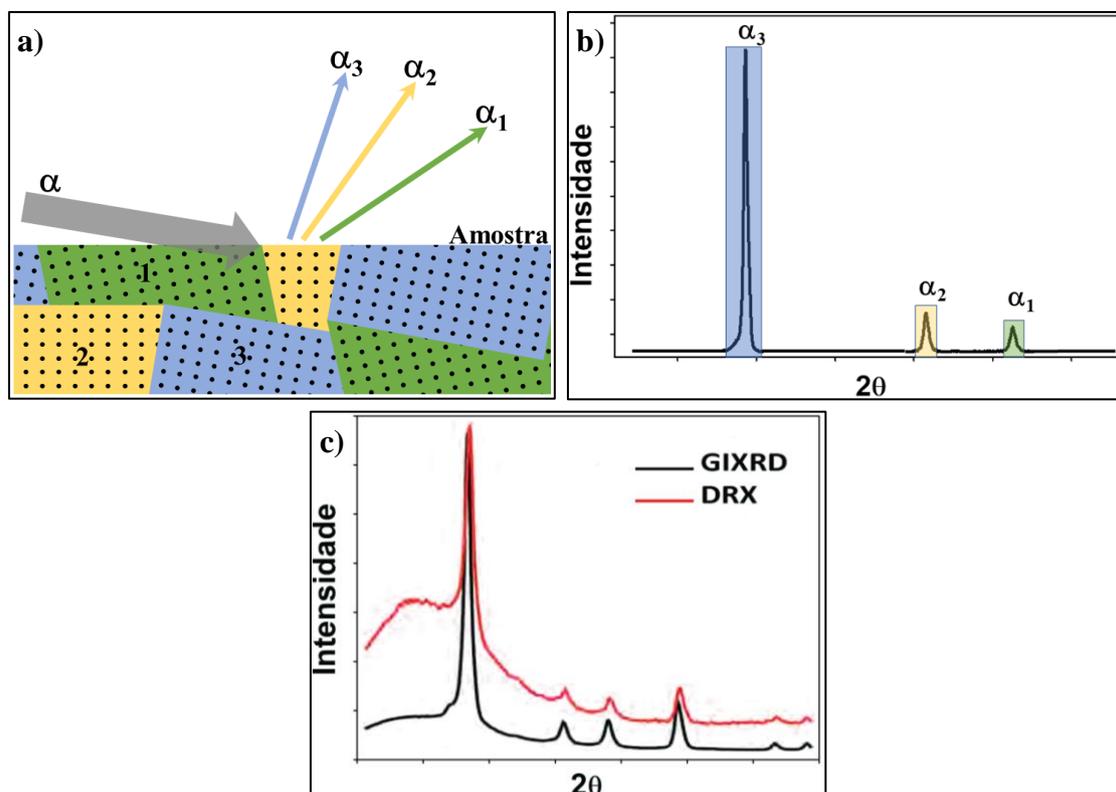


Figura 5: a) Amostra policristalina com grãos orientados nas direções 1, 2 e 3, feixe incidente α , e feixes difratado α_1 , α_2 e α_3 ; b) seu correspondente difratograma obtido por GIXRD; c) comparação entre os difratogramas obtidos por GIXRD e por DRX, para uma amostra mineral de opala. Adaptado de Hinrichs (2014) (Hinrichs, 2014).

Caso a amostra fosse monocristalina e apenas o plano em amarelo orientado na direção 2 mostrado na Figura 5a, correspondente ao plano cristalino (101) orientado paralelamente à superfície, em uma análise de DRX padrão apareceria apenas o pico α_2 . Por outro lado, uma análise de GIXRD indicaria a presença também dos outros picos nas direções 1 e 3, correspondentes aos planos (001) em azul e (301) em verde, respectivamente, conforme mostra a Figura 5b.

O uso de pequenos ângulos de incidência permite também uma redução da penetração do feixe na amostra, de modo que, quanto mais rasante for este ângulo, menor será a profundidade alcançada. Desta forma, há uma redução na perda de intensidade dos picos em função da absorção dos raios-X pela amostra enquanto a penetra. Desse modo, o GIXRD permite obter picos em ângulos elevados com maior intensidade, por não terem caminhos de absorção tão longos quanto os obtidos no DRX e, como resultado, tem-se uma relação entre background e intensidade dos picos mais favoráveis. Efeito este que pode ser observado na Figura 5c (Birkholz, 2005; Hinrichs, 2014).

A largura à meia altura dos picos de difração no espectro difração de raios-X pode ser utilizado, a partir do método de Scherrer, para calcular os tamanhos de cristalitos do

material em análises (Musil *et al.*, 2002). Os cálculos são feitos por meio da chamada função de Scherrer, mostrada na equação 3.4 abaixo.

$$T = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Na equação de Scherrer, T representa os tamanhos de cristalitos, λ é o comprimento de onda do raios-X incidente, β é a largura à meia altura do pico de difração e θ o ângulo de difração (Musil *et al.*, 2002; Serra, 2019).

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo é uma técnica através da qual se obtém imagens da amostra por meio da coleta de elétrons secundários ejetados em função da colisão de um feixe de elétrons incidentes sobre a superfície da amostra. O feixe de elétrons incidente é emitido por efeito de tunelamento através da aplicação de um elevado campo elétrico a um cristal de tungstênio com uma ponta muito fina com cerca de 100 nm de diâmetro (Che, 2012; Zhou *et al.*, 2006).

Quando o feixe de elétrons incidente atinge a amostra, este interage com um determinado volume de átomos do material e produz vários sinais detectáveis. Na Figura 6 é mostrado volume de interação e os seus correspondentes sinais gerados em função da profundidade de penetração do feixe incidente.

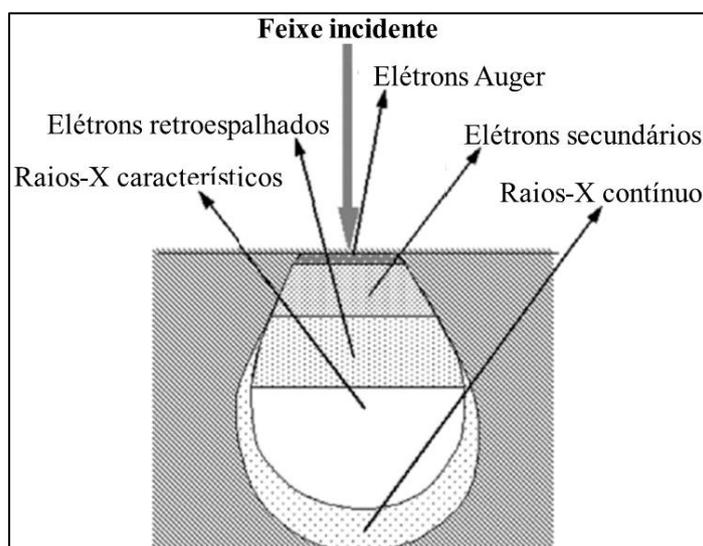


Figura 6: Representação esquemática do volume de interação do feixe de elétrons incidente sobre uma amostra e os sinais gerados a partir da interação destes elétrons com os átomos do material. Adaptado de Zhou (2013) (Zhou *et al.*, 2006).

Os sinais produzidos a partir da interação podem ser de elétrons Auger, elétrons secundários, emissão de raios-X característicos, entre outros. Geralmente, o sinal que fornece uma imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários. O que é resultado da profundidade na qual é originado seu sinal, ou seja, do volume de interação entre o feixe incidente e a amostra.

Para serem detectadas, as partículas ou radiação eletromagnética resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e atingir o detector. A profundidade máxima de detecção e a resolução espacial dependem, portanto, da energia com que estas partículas ou radiação atingem o detector.

Nas análises de MEV-FEG o sinal detectado proveniente dos elétrons secundários é utilizado para formar a imagem da região analisada. São imagens que permitem fazer análises morfológicas e topográficas do material em análise (Che, 2012; Zhou *et al.*, 2006).

3.4. Ensaios de Nanoindentação Instrumentada

A nanodureza de um determinado material está relacionada com a capacidade de deformação plástica do mesmo, ao ser penetrado por um indentador durante um ensaio de nanoindentação. Os valores medidos são inversamente proporcionais às dimensões da impressão produzida pelo indentador e à profundidade de penetração na superfície da amostra. Ou seja, a nanodureza pode ser obtida pela relação entre profundidade ou tamanho da impressão residual, para uma determinada carga aplicada pelo indentador, através das diversas escalas de dureza existentes. As escalas mais conhecidas são: Rockwell, Berkovich, Knoop, Vickers e Brinell (Tentardini, 2004).

O ensaio de nanoindentação pode ser considerado ensaio não destrutivo, no qual a impressão deixada pelo indentador é muito reduzida e a deformação é localizada, de forma que a peça não é danificada após a análise. Em casos específicos, como na medição do gradiente de dureza em superfícies cementadas, ou na medição da dureza de um microcomponente individual, pode ser necessário a indentação em pequenas áreas individuais e específicas da amostra (Meerbeek, Van *et al.*, 1993).

Durante o ensaio, uma carga é aplicada na superfície do material que se deseja analisar através de um indentador duro, geralmente de diamante. A carga, assim como o regime de carga e descarga, é controlada de forma que a região fica com uma impressão após o ensaio. Para determinar o valor da dureza, a área desta impressão deve ser medida e, em alguns tipos de ensaios, como o ensaio Vickers, é necessário utilizar um microscópio óptico para a medição, devido ao tamanho reduzido da área deformada.

A Figura 7 mostra uma impressão típica deixada pelo indentedor, após os ensaios de nanodureza em uma das fases presentes em uma amostra de ferro fundido.

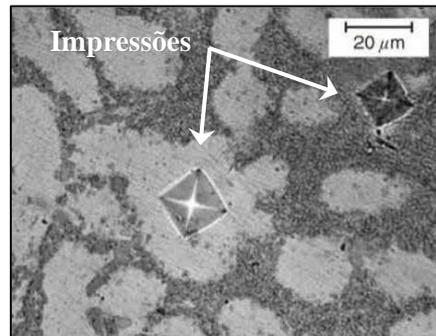


Figura 7: Impressões residuais deixadas pelo indentedor em ferro fundido nodular. Adaptado de Van Meerbeek (1993) (Meerbeek, Van *et al.*, 1993).

O avanço das tecnologias de medição permitiu desenvolver novos ensaios de dureza dinâmicos, com regimes de carga e descarga associados a controles computadorizados e, desta forma, obter resultados com maior precisão e maior gama de aplicabilidades. Estes tipos de ensaio são conhecidos como ensaios instrumentados de dureza (*Instrumented Hardness Test*) e são capazes de avaliar além da dureza, o módulo de elasticidade, desde a escala macroscópica até escala nanométrica (Meerbeek, Van *et al.*, 1993).

Nestes casos, a dureza e o módulo de elasticidade são determinados pelo deslocamento do indentedor em função da carga aplicada durante um ciclo de carga e descarga, onde o deslocamento do indentedor é registrado para uma carga progressiva aplicada. Como não há a necessidade de medir a impressão deixada pelo indentedor, amostras com dimensões muito reduzidas podem ser analisadas, o que torna os ensaios do tipo ensaios instrumentados de dureza apropriados para análises de filmes finos que possuem espessuras muito reduzidas (Meerbeek, Van *et al.*, 1993; W. C. Oliver, 1993).

3.5. Ensaios de Microabrasão do Tipo Calowear

Uma das principais observações a serem feitas antes de iniciar ensaios tribológicos em filmes finos diz respeito a sua espessura. Os revestimentos precisam possuir espessura suficiente para que os mesmos suportem a carga normal aplicada sobre sua superfície durante todo o tempo de ensaio, sem se romperem antes mesmo que suas propriedades sejam avaliadas. Para o caso da utilização de cargas que variem de 1 N até 100 N, as recomendações são de que os filmes finos possuam uma espessura mínima de 1 mm (Andrade, 2008; Banerjee e Chattopadhyay, 2015).

Desta forma, os tempos de deposição dos filmes finos preparados para os ensaios tribológicos é ajustado para que os mesmos atinjam a espessura mínima. Além disso, o ensaio de microabrasão do tipo *Calowear* se torna um importante meio para uma aferição relativamente rápida das espessuras dos revestimentos, momentos antes de iniciar os ensaios tribológicos.

Neste tipo de ensaio uma esfera rotaciona com velocidade constante, impulsionada por um eixo motor, sobre a superfície plana de um corpo de prova fixo num plano inclinado e, através de uma célula de carga, é medida continuamente a força normal a superfície durante o teste. No ensaio realizado no presente estudo, foi utilizado uma esfera constituída de aço inoxidável martensítico com um diâmetro de 30 mm, e seu contato com o corpo de prova regado com fluxo contínuo de uma “lama” abrasiva (Anicézio, 2015; Rupetsov e Minchev, 2016).

Por meio de uma luneta com fonte de iluminação e conectada a um computador, é captada a imagem da calota desgastada para medição de suas dimensões e também do revestimento. Por meio do computador também são controlados os parâmetros da análise, tais como velocidade de rotação, tempo de ensaio, número de rotações e valor da força normal.

A Figura 8 mostra uma representação esquemática do equipamento de microabrasão do tipo *Calowear*.

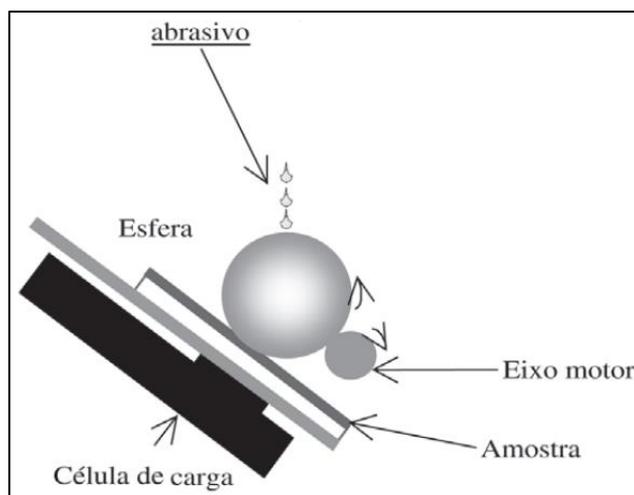


Figura 8: Representação esquemática do ensaio de microabrasão do tipo *calowear*. Adaptado de Ariza (2004) (Ariza *et al.*, 2004).

Quando se trata de superfícies planas, a calota de desgaste produzida corresponde a uma cratera gerada na superfície do corpo de prova, cuja geometria é uma calota esférica com dimensões determinadas pela geometria da esfera de desgaste. A partir da diferença de coloração dos materiais que constituem o revestimento e do substrato, e com base no

diâmetro da calota de desgaste correspondente a cada um deles, além de diversos outros parâmetros de ensaio, é possível determinar a espessura do revestimento, entre outras medidas (Anicézio, 2015; Ariza *et al.*, 2004; Rupetsov e Minchev, 2016).

A Figura 9 mostra uma representação esquemática da calota de desgaste gerada em uma superfície plana.

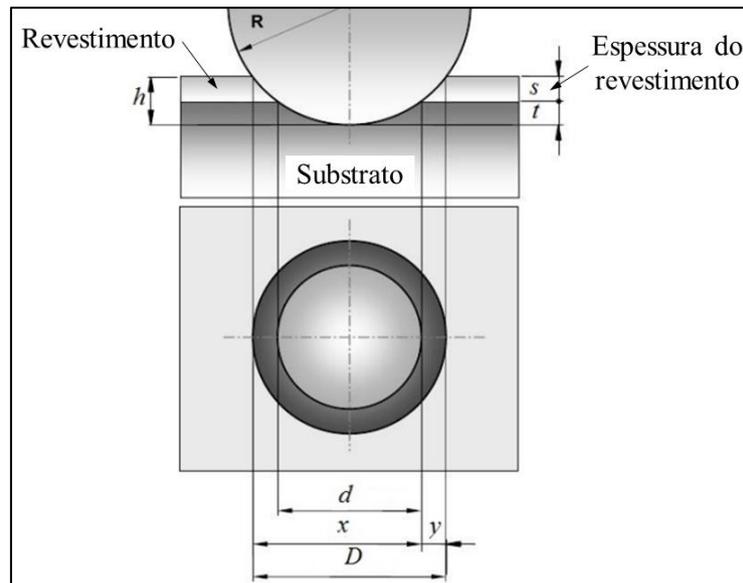


Figura 9: Representação esquemática da calota de desgaste provocada por um corpo de prova esférico em uma superfície plana durante o ensaio de microabrasão do tipo *calowear*. Adaptado de Rupetsov (2016) (Rupetsov e Minchev, 2016).

3.6. Ensaio Tribológico do Tipo Esfera-Sobre-Plano com Movimento Linear Recíproco

Este tipo de ensaio permite a medição das propriedades de atrito e desgaste dos materiais sob condições específicas de carga, velocidade, temperatura e atmosfera. A caracterização tribológica envolve estudos sobre as reais condições de uso do material assim como os estudos sobre o coeficiente de atrito, taxa de desgaste e durabilidade do filme. As medidas são realizadas a partir do movimento linear e recíproco de uma esfera em contato com a superfície da amostra plana, de onde vem a nomenclatura esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco (*ball-on-flat reciprocating*), em um equipamento conhecido como tribômetro.

Este tipo de equipamento realiza a medição do coeficiente de atrito através de uma esfera que se move linearmente e de forma recíproca, sobre o plano da superfície da amostra. O coeficiente de atrito é uma grandeza variável que depende das propriedades dos materiais que constituem o par deslizante um sobre o outro, como a natureza das

superfícies, das condições de temperatura e umidade, das condições de lubrificação, da carga aplicada, da pressão de contato, da velocidade e da geometria do contracorpo (Mann, 2011).

A medição do coeficiente de atrito é realizada por meio das curvas geradas pelo tribômetro, em função da distância percorrida pelo contracorpo, pelo número de ciclos ou ainda pelo tempo de ensaio. É importante destacar que, nestas curvas, geralmente se observa que o coeficiente de atrito se comporta basicamente seguindo dois regimes, o primeiro deles é chamado de período de acoplamento (*running-in*), e o segundo é chamado regime permanente (Gomes, 2012; Luo, 2010; Serra, 2019).

O período *running-in* é definido como o período em que as camadas de sujeira de óxidos superficiais instáveis, formadas sobre o revestimento, se rompem e se reintegram por causa da intensa deformação plástica provocada pelo contracorpo. Nesse processo são gerados resíduos abrasivos que podem induzir dispersões, flutuações e elevação do coeficiente de atrito durante esse período (Luo, 2010).

Em seguida, o regime permanente se estabelece e, para o caso de ensaios em filmes finos, até seu rompimento que se caracteriza pelo aumento súbito na curva do coeficiente de atrito. Geralmente se utiliza o valor médio do coeficiente de atrito no regime permanente para efeito de análises (Gomes, 2012; Serra, 2019).

O desgaste do material em análise pode ser determinado através da perda de massa das superfícies deslizantes. No caso do contracorpo esférico, a perda de massa pode ser calculada pela geometria da calota de desgaste que é gerada na região do atrito. Já o desgaste na superfície do filme fino em análise pode ser calculado pelo volume da trilha de desgaste produzida pelo ensaio (Luo, 2009).

A partir dos parâmetros do ensaio, tais como a força normal aplicada (F_n), a distância percorrida pelo contracorpo durante todo ensaio (d) e de posse do volume da trilha de desgaste (V), é possível estimar a taxa de desgaste médio (K) sofrido pelo material. Um dos métodos mais utilizados para fazer essa estimativa é o chamado método de Archard, por meio de sua equação simplificada desenvolvida especificamente para este fim. Na equação 3.5 abaixo é descrita a equação simplificada de Archard (Luo, 2009).

$$K = \frac{V}{F_n d} \quad (3.5)$$

Desta forma é possível avaliar a resistência ao desgaste do material em análise. Recurso este que tem sido utilizado frequentemente para estudar o comportamento

tribológico de diversos materiais produzidos na forma de filmes finos, a partir de ensaios de desgaste do tipo linear recíproco (Sharma, Sangal e Mondal, 2013).

3.7. Perfilometria Ótica

A perfilometria ótica é uma técnica de análise de características específicas de superfícies. A técnica tem como base o princípio da interferometria ótica, a partir dos padrões de franjas de interferência resultantes da combinação da luz refletida por um espelho de referência com a luz refletida pela superfície da amostra. Estes padrões são captados por detectores que consideram a diferença de caminho ótico entre os feixes incidente e refletido, e a alteração causada pela topografia das superfícies refletoras. O que possibilita a produção de perfis em duas (2D) e três (3D) dimensões da área específica em análise. Esta é uma técnica que fornece grande precisão nos detalhes de profundidade topográfica da região analisada, o que a faz ser destaque neste tipo de análise (Luo, 2009; Serra, 2019).

No contexto do presente trabalho, uma das aplicações mais importantes da perfilometria ótica diz respeito à medição de espessura de filmes finos, tipo de desgaste e analisar a topografia de regiões de desgaste provenientes dos ensaios realizados no tribômetro. No caso, é possível medir de forma muito precisa o perfil 2D das trilhas de desgaste, ou até mesmo do seu perfil completo em 3D (Luo, 2009; Serra, 2019). Com isto, é possível calcular de forma bastante precisa o volume da trilha de desgaste da equação simplificada de Archard (equação 3.5), utilizada para estimar a taxa de desgaste médio sofrido pelo revestimento.

3.8. Teste de Riscamento (*Scratch Test*)

O teste de riscamento, ou *scratch test*, é o principal método para avaliação da força de adesão de filmes finos, no qual uma ponta, geralmente feita de diamante, é usada para riscar o revestimento com uma carga aplicada normal à superfície. Esta carga pode ser constante durante o ensaio, ou linearmente crescente até atingir uma carga crítica na qual ocorre a falha de adesão do filme fino (Luo, 2009; Yang *et al.*, 2012).

É um tipo de ensaio aplicável aos mais diversos tipos de revestimentos cerâmicos duros, como os carbetos e os nitretos. Durante os ensaios, a ponta utilizada consiste geralmente de um penetrador do tipo *Rockwell C* que exerce a força programada e se desloca a uma velocidade constante sobre o revestimento. Na prática, o ensaio oferece uma medida da coesão estrutural e adesiva entre o sistema revestimento-substrato. Desta

forma, permite analisar a deterioração deste sistema em função da força normal aplicada (Luo, 2009; Yang *et al.*, 2012).

Os principais métodos de detecção da falha no sistema revestimento-substrato no *scratch test* são feitos por identificação ótica ou por captação da emissão acústica emitida pelo material no momento da falha. No presente trabalho é utilizado o método da emissão acústica por ser normalmente mais sensível do que a detecção ótica (Tomastik e Ctvrtlik, 2013). Para a detecção da falha de adesão por este método, a superfície revestida é riscada pela ponta de diamante com a aplicação de uma carga continuamente crescente, enquanto se monitora a emissão acústica com um acelerômetro piezoelétrico (Bunshah, 1994; Luo, 2009; Tomastik e Ctvrtlik, 2013; Yang *et al.*, 2012).

Quando se trata de um material duro, a falha do mesmo costuma ser acompanhada pela emissão acústica resultante da liberação de energia gerada pelo surgimento da falha na interface revestimento-substrato. Esta emissão acústica tem um espectro de energia e frequência que pode ser detectado para identificação até mesmo dos menores defeitos, tais como microtrincas e sua propagação através do material (Bunshah, 1994; Luo, 2009; Tomastik e Ctvrtlik, 2013; Yang *et al.*, 2012).

Cada defeito pode estar relacionado com diferentes fatores, como o grau de fragilidade do revestimento, tensões residuais internas, além de depender de complexas interações de propriedades existentes no sistema como dureza, adesão, resistência ao desgaste, microestrutura e rugosidade das superfícies, entre outras (Bunshah, 1994; Luo, 2009; Tomastik e Ctvrtlik, 2013; Yang *et al.*, 2012).

4. METODOLOGIA

Neste tópico é apresentada a metodologia utilizada para deposição e caracterização dos filmes finos utilizados no desenvolvimento do presente estudo. São descritos os procedimentos metodológicos que vão desde o processo de limpeza dos substratos, limpeza e condicionamento da câmara e deposição dos filmes finos, até a caracterização dos revestimentos prontos.

4.1. Deposição dos Filmes Finos

Os filmes finos de ZrN e $Zr_{1-x}Si_xN$ foram depositados pela técnica de RMS, a partir de um equipamento da marca AJA, modelo *Orion 5-HV sputtering system*, com um porta amostras giratório e velocidade angular de 10 rpm, localizado a 100 mm de distância dos alvos. O equipamento possui também, junto ao porta amostras, um sistema de aquecimento de substrato que permite fazer deposições a temperaturas de até 850 °C. Foram utilizados simultaneamente dois alvos, um de zircônio e outro de silício, com pureza de 99,80 % e 99,99 %, conectados às fontes de potência DC e RF, respectivamente.

O sistema de RMS pertence ao Laboratório de Engenharia de Superfície do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM), da Universidade Federal de Sergipe (UFS), onde foram realizadas todas as deposições dos revestimentos utilizados no presente estudo.

Na Figura 10 é apresentada de forma esquemática a câmara de deposição e os principais componentes do sistema de deposição utilizado para a produção dos revestimentos estudados.

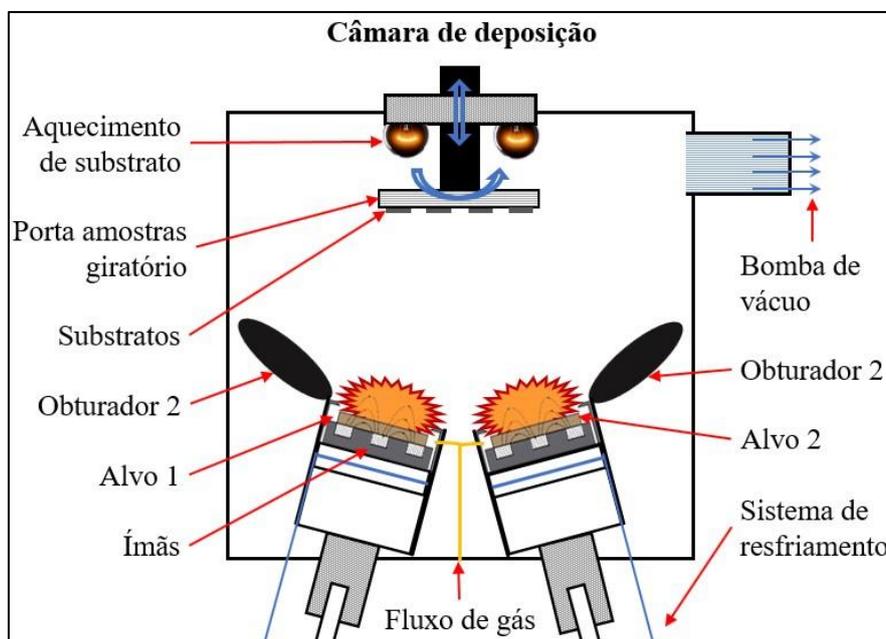


Figura 10: Representação esquemática da câmara de deposição utilizada para deposição dos filmes finos.

4.1.1. Parâmetros de Deposição

No presente estudo foram depositados filmes finos de ZrN estequiométricos e de $Zr_{1-x}Si_xN$ com adição dos teores de 1,6 e 8 at.% de Si. Para tanto, foram utilizados os mesmos parâmetros de deposição determinados no estudo desenvolvido por Freitas (2015) (Freitas *et al.*, 2015). Uma vez que o trabalho foi desenvolvido utilizando o mesmo equipamento de deposição utilizado neste projeto, bastou adequar os parâmetros para novos objetivos, e adicionar as diferentes temperaturas de deposição.

Para a produção dos diferentes revestimentos de $Zr_{1-x}Si_xN$ e de ZrN, todos os parâmetros foram mantidos constantes, com exceção da potência aplicada ao alvo de silício e da temperatura de deposição. Para cada potência utilizada, foram realizadas deposições com quatro temperaturas de substrato distintas: sem aquecimento externo (SA), 300, 500 e 700 °C.

Os principais parâmetros de deposição utilizados na deposição dos filmes finos do presente trabalho estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2: Principais parâmetros utilizados para a deposição dos filmes finos.

Potência no alvo de Zr	120 W
Potência no alvo de Si	16 W e 80 W
Fluxo de Ar	19 sccm
Fluxo de N ₂	2 sccm
Pressão de base	3×10 ⁻⁵ Pa
Pressão de trabalho	4×10 ⁻¹ Pa
Temperaturas de substrato	SA, 300 °C, 500 °C e 700 °C

4.1.2. Condicionamento da Câmara de Deposição

Antes do início das deposições se faz necessário a limpeza e o condicionamento da câmara de vácuo do equipamento de deposição. Para tanto, todo o interior da mesma foi lixado e aspirado, e depois limpo com acetona e papel toalha. Este processo visa a remoção do máximo de resíduos de deposições anteriores que possam contaminar os filmes finos a serem depositados.

Na sequência a câmara foi mantida em vácuo por 24 horas e, em seguida, iniciou-se os ciclos de condicionamento da mesma. Estes ciclos consistem no aquecimento da câmara até aproximadamente 200 °C seguido do resfriamento até a temperatura ambiente, e têm o objetivo de viabilizar a remoção de partículas adsorvidas nas paredes interiores da câmara, como moléculas de água ou de oxigênio, garantindo assim uma maior limpeza na câmara de deposição. Os ciclos de aquecimento e resfriamento foram repetidos quatro vezes e, após a finalização deste procedimento, iniciou-se as deposições dos filmes finos.

4.1.3. Limpeza e Preparação dos Substratos

Os substratos utilizados para as deposições foram selecionados levando-se em consideração o tipo de caracterização que os filmes finos produzidos seriam submetidos, de forma que suas características interferissem minimamente nos resultados provenientes dos próprios revestimentos. Deste modo, foram utilizados *wafers* de silício monocristalino para amostras que seriam analisadas por MEV, MEV-FEG, GIXRD, nanodureza e ensaios de oxidação; placas de polietileno (PE) para aquelas a serem caracterizadas por RBS e EDS; e placas de aço inoxidável (AISI 304) para as amostras a serem submetidas aos ensaios tribológicos.

Antes das deposições, os substratos de aço foram lixados e polidos, e depois lavados em banho ultrassônico em álcool isopropílico. Os substratos de PE também foram submetidos ao mesmo banho ultrassônico, seguido da secagem com ar quente

imediatamente antes de serem colocados na câmara de vácuo. Já a limpeza dos substratos de Si consistiu de três etapas distintas para remoção completa de sujeiras gordurosas e da camada de óxido de sua superfície.

Além disso, imediatamente antes de serem colocados no porta amostras e levados para a câmara de vácuo, os substratos de silício foram limpos em água destilada para remoção dos resíduos do ácido fluorídrico e, em seguida, secos com ar quente.

O fluxograma da Figura 11 descreve estas etapas de limpeza dos substratos de Si.

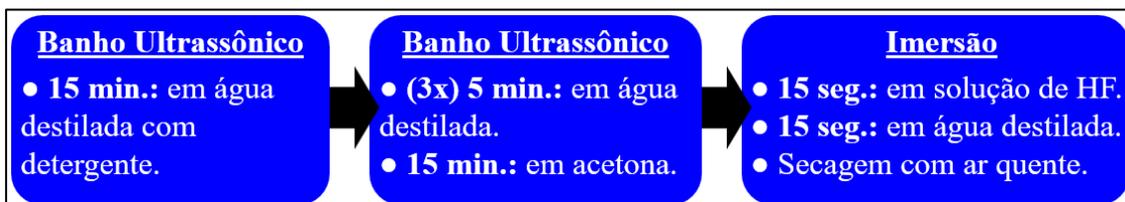


Figura 11: Etapas de limpeza dos substratos de silício.

4.2. Caracterização dos Filmes Finos

Após as deposições os filmes finos depositados sobre silício foram caracterizados por MEV, MEV-FEG, GIXRD, nanodureza e ensaios de oxidação, já aqueles depositados sobre polietileno foram caracterizados por RBS. Os revestimentos depositados sobre aço foram utilizados nos ensaios tribológicos seguidos de caracterização por MEV.

4.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG e MEV)

Foram feitas imagens de microscopia MEV-FEG das seções transversais dos filmes finos, por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, modelo MEV-FEG ZEISS AURIGA 40. Para tanto, as amostras foram clivadas e analisadas a partir da seção transversal de cada filme fino. As análises foram realizadas no pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN – CT - DEMAT). Já as análises superficiais por MEV foram realizadas em um equipamento de microscopia eletrônica convencional modelo JEOL JCM 5700, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do P²CEM.

4.2.2. Difração de Raios-X com Ângulo de Incidência Rasante (GIXRD)

A evolução microestrutural dos filmes foi analisada por GIXRD em um equipamento *Shimadzu* XRD-6000 (30 kV e 30 mA; radiação Cu-K α , $\lambda = 0,154$ nm) com

ângulo de incidência de 1° , passo de 0.02° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. O aparato experimental pertence ao Laboratório de Técnicas de Raios X do P²CEM. A varredura em 2θ foi feita de 20° a 80° e os picos de difração foram identificados por comparação com o ICSD (*International Centre for Diffraction Data*). Os dados de GIXRD também foram utilizados para cálculo dos tamanhos de cristalitos por meio da equação de Scherrer (Chung *et al.*, 2012; Warren, 1941).

4.2.3. Ensaio de Nanodureza

Os ensaios de nanoindentação instrumentada foram realizados no Laboratório de Materiais e Nanociências (LMN) pertencente ao Grupo de Estudos de Propriedades de Superfícies e Interfaces (GEPSI) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). Os valores de nanodureza e módulo de elasticidade dos filmes foram obtidos a partir de um nanodurômetro FISCHERSCOPE - HV100, equipado com um indentador de diamante do tipo Berkovich.

Foram realizadas 10 medidas para cada amostra para se obter um valor médio das medidas desejadas. A carga aplicada foi de 5 mN em ciclos de carga-descarga dinâmico, com profundidade de penetração média de aproximadamente 20 nm de profundidade. A carga foi escolhida para que a profundidade da penetração seja menor que 10 % da espessura do filme fino, desta forma, a influência do substrato nos valores obtidos pode ser desprezada (Musil *et al.*, 2005; Nose *et al.*, 2002).

4.2.4. Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises de RBS foram realizadas com a utilização de um feixe de He^{2+} com energia de 2,0 MeV, obtido a partir do acelerador de partículas TANDETRON de 3 MV, equipado com um detector a base de silício posicionado a um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente e com resolução de aproximadamente 12 keV nos ensaios. O equipamento pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LII - UFRGS).

4.2.5. Ensaio de Oxidação

Os ensaios de oxidação foram realizados em um forno de resistência elétrica, do tipo mufla, modelo JUNG LF00612, pertencente ao Laboratório de Tratamentos Térmicos do P²CEM. As amostras foram expostas a temperatura de 600°C por um período de 30 minutos em atmosfera ambiente, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Conforme discutido por Silva Neto *et al.*, (2018), a partir 600 °C as reações de oxidação tornam-se predominantes, degradando completamente o ZrN nos revestimentos a partir da formação das principais fases do óxido de zircônio. Resultados semelhantes também foram observados por (Saladukhin *et al.*, 2017) e (Musil, 2012). Após os ensaios as amostras foram submetidas a análises por GIXRD para verificação das fases cristalinas presentes, e por MEV para observar a morfologia superficial dos revestimentos oxidados.

4.2.6. Ensaios Tribológicos

Os ensaios tribológicos realizados no Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Superfícies (ISI Engenharia de Superfícies) pertencente ao Centro de Inovação e Tecnologia SENAI-FIEMG. Os ensaios foram realizados em um tribômetro *UMT Tribolab ball-on-flat reciprocating* da marca Bruker, e esferas de aço cromo (AISI 52100) com 6,35 mm de diâmetro como contracorpo. As condições de ensaio estão descritas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3: Parâmetros de ensaio utilizados nos testes de *reciprocating*.

<i>Reciprocating</i>	
Força norma	4 N
Frequência	1 Hz
Tempo de ensaios	15 min
Tamanho da trilha	5 mm
Umidade relativa	55 % (± 5)
Temperatura	22 °C (± 2)

Ao final dos ensaios, as trilhas de desgaste foram analisadas por perfilometria ótica em um microscópio óptico 3D da *Bruker*, modelo *Contour GT-K 3D*, pertencente ao ISI Engenharia de Superfícies, que é capaz de gerar perfis 2D e 3D das trilhas de desgaste. Estes perfis permitem obter os valores de largura e profundidade médios para cada trilha e, a partir de então calcular seus respectivos volumes de desgaste. De posse destes resultados, foi utilizado o método Archard para os cálculos da taxa de desgaste aproximada (*K*) para cada composição analisada (Archard, 1953; Luo, 2009).

Os ensaios de riscamento (*scratch test*) foram realizados a partir de um medidor de resistência a risco *Revetest® (RST)* da *Anton Paar*, com indentador de diamante do tipo Rockwell C com ponta de 200 μm de raio e ângulo de 120°, também pertencente ao ISI Engenharia de Superfícies. Os principais parâmetros de ensaios estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de ensaios utilizados no *scratch test*.

<i>Scratch test</i>	
Tipo de teste	Progressivo
Carga	de 1 a 11 N
Taxa de carregamento	10 N/min
Tamanho da trilha	10 mm
Velocidade de risco	10 mm/min
Ponta do Indentador (Rockwell)	200 mm

Estes ensaios permitem detectar a carga crítica suportada pelos revestimentos antes de qualquer falha. Esta detecção pode ser feita pela medição na variação no coeficiente de atrito em função da carga, por detecção ótica ou pela emissão acústica emitida pelo material a partir do deslocamento de energia causado por sua falha. Desta forma, tem-se a força de adesão ao substrato dos revestimentos analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações realizadas. O conteúdo aqui apresentado está dividido em duas partes, a primeira delas versa sobre a caracterização das amostras depositadas sem aquecimento externo de substrato (SA), o que permitirá identificar as composições desejadas dos revestimentos, quanto ao teor de Si adicionado ao ZrN, e determinação de seus parâmetros de deposição.

A segunda parte apresenta a caracterização das amostras com adição dos teores de Si selecionados e depositadas com aquecimento do substrato em diferentes temperaturas, a partir do que será realizada a discussão sobre os efeitos da temperatura de deposição nas propriedades mecânicas e tribológicas e na resistência à oxidação apresentada pelos filmes finos.

5.1. Caracterização das Amostras Depositadas Sem Aquecimento de Substrato

Para deposições realizadas por meio do equipamento de deposição utilizado no presente estudo, foi determinado por estudos anteriores que a deposição do ZrN estequiométrico é garantida quando se mantém constantes a potência aplicada ao alvo de Zr por meio da fonte DC em 120 W, e o fluxo de gás na razão 19/2 para o Ar e o N, respectivamente (Freitas *et al.*, 2015; Neto *et al.*, 2018). Portanto, foram utilizados estes parâmetros para a produção do ZrN do presente trabalho, e para adição de diferentes teores de Si, foram depositados filmes finos variando-se a potência aplicada ao alvo de Si e os demais parâmetros mantidos constantes, sem o aquecimento externo do substrato.

Após terem sido depositados com sucesso, os revestimentos foram submetidos à caracterização por RBS para determinação da composição química, dos teores de Si a serem utilizados no estudo, e dos seus respectivos parâmetros de deposição. A seguir são apresentados os resultados de RBS das amostras selecionadas para o estudo.

5.1.1. Composição Química por RBS

A composição química das amostras foi determinada por análise de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). O tratamento dos dados obtidos foi feito com a utilização do *software* de simulação numérica chamado *RUMP*[®], com o qual é possível obter os ajustes das curvas teóricas e experimentais. A partir destes ajustes, o *software* permite determinar os teores atômicos de todos os elementos químicos constituintes do

material analisado, mesmo para aqueles cujo pico aparece com baixa intensidade no gráfico.

A Figura 12 mostra o espectro de RBS com as curvas experimental e simulada, referente às amostras depositadas a partir da aplicação das potências de 16 W e 80 W ao alvo de Si.

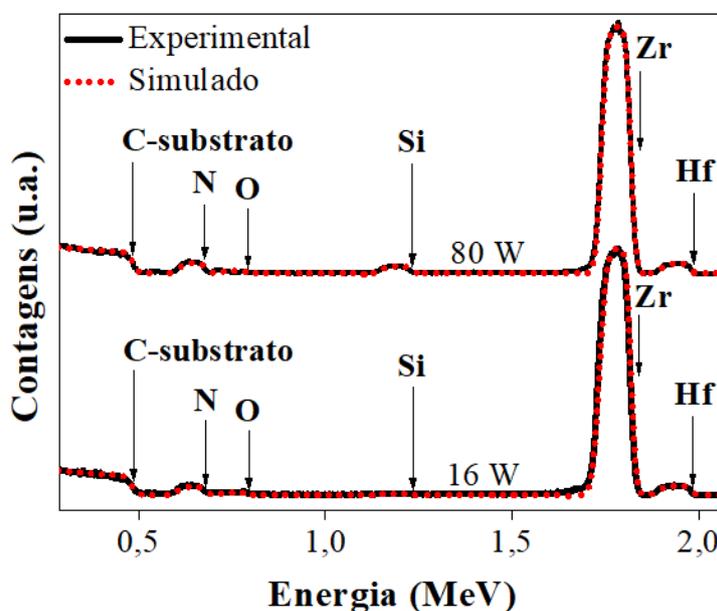


Figura 12: Resultado experimental e simulado da análise de RBS realizada nas amostras depositadas com aplicação 16 W e 80 W de potência ao alvo de Si.

Os resultados mostram os picos do carbono proveniente do substrato, do zircônio, do silício e do nitrogênio, ambos provenientes do filme fino. Além destes, também foram identificados picos associados ao oxigênio e ao háfnio. Comportamento semelhante foi encontrado no estudo desenvolvido por Freitas (2016) (Freitas, 2016) e por Neto (2018) (Neto *et al.*, 2018).

O háfnio é considerado um contaminante inerente ao alvo de Zr e o oxigênio pode ser apontado como um contaminante associado a técnica de RMS, proveniente de moléculas de O_2 e H_2O residuais na câmara de deposição, e são considerados contaminantes inevitáveis para deposições por RMS (Njoroge *et al.*, 2014; Zhang, Byrne e Lad, 2009). Não obstante, esses contaminantes estão em baixas concentrações, o oxigênio está presente em tores menores que 3 at.% no interior dos revestimentos e 6 at.% nas interfaces. Conforme indicam outros estudos, estas concentrações não devem provocar modificações significativas na estrutura ou nas propriedades dos filmes finos (Neto *et al.*, 2018; Signore *et al.*, 2007; Soares *et al.*, 2019).

A diferença de concentração do oxigênio nas regiões correspondentes à superfície e à interface filme fino/substrato, pode ser observada nos resultados de RBS, nos quais as curvas experimentais apresentam um aumento de contagens nestas regiões. Na Figura 13 é apresentada uma ampliação da região do oxigênio no espectro de RBS das amostras analisadas, onde é possível observar este efeito.

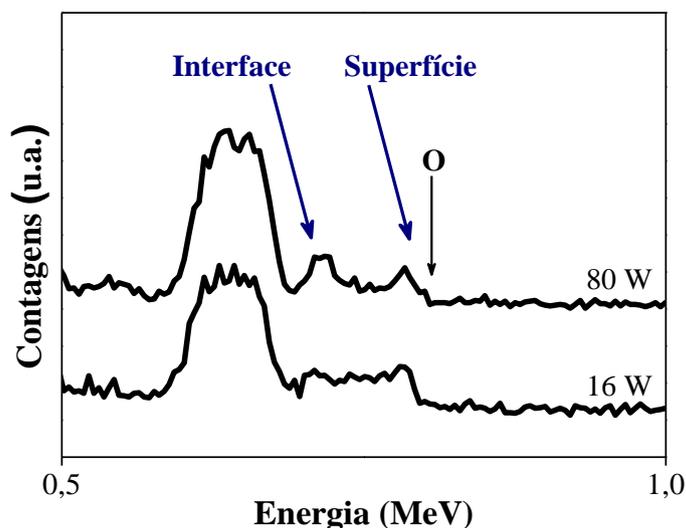


Figura 13: Ampliação da curva experimental na região do oxigênio, nos resultados de RBS.

Este comportamento mostra a existência do oxigênio em maiores quantidades nas regiões de superfície e interface em comparação com o interior do revestimento, o que pode ser atribuído ao processo natural de oxidação superficial do substrato que pode ocorrer antes mesmo da deposição, e do próprio filme fino após sua exposição à atmosfera. Resultados semelhantes também foram observados por outros autores (Neto *et al.*, 2018; Veprek e Veprek-Heijman, 2012; Zhang, Byrne e Lad, 2009).

Como os teores de háfnio e oxigênio encontrados foram muito baixos, para efeitos práticos, a partir deste ponto do trabalho, serão considerados nos resultados de RBS os principais elementos constituintes dos filmes finos, que são o Zr, Si e N.

A nomenclatura das amostras foi determinada a partir de sua composição química associada à temperatura de deposição, conforme apresentado na Tabela 5 abaixo, no caso das amostras depositadas sem aquecimento externo de substrato, tem-se apenas o SA na nomenclatura das mesmas.

Na Tabela 5 também são apresentadas as composições químicas para cada potência utilizada, obtidas a partir dos resultados de RBS, e as potências utilizadas nas deposições.

Tabela 5: Composição química para cada potência aplicada aos alvos de Zr e Si, obtidas a partir dos resultados de RBS, e suas respectivas nomenclaturas.

Potências (W)		Teores atômicos (at.%)			Nomenclatura das Amostras
Alvo de Zr	Alvo de Si	Zr	Si	N	
120	0	50,1 ± 0,6	-	49,9 ± 0,9	ZrN_SA
120	16	45,7 ± 0,5	1,6 ± 0,6	52,5 ± 0,8	ZrSiN_1.6_SA
120	80	37,7 ± 0,9	8,0 ± 0,5	53,4 ± 0,8	ZrSiN_8.0_SA

5.1.2. Caracterização Morfológica por MEV-FEG

Com o objetivo de verificar a existência de grãos colunares e se houve mudanças neste tipo de crescimento de grãos com a adição do Si, as seções transversais dos filmes finos foram submetidas a caracterização por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As análises foram realizadas a partir da clivagem das amostras depositadas sobre substratos de silício monocristalino, o que permite uma fratura regular na direção dos planos cristalinos, sem deteriorar o revestimento. Desta forma, foi possível analisar o perfil de cada filme fino ao longo de toda sua espessura.

A Figura 14 mostra a imagem de MEV-FEG para a amostra ZrN depositada sem aquecimento externo de substrato.

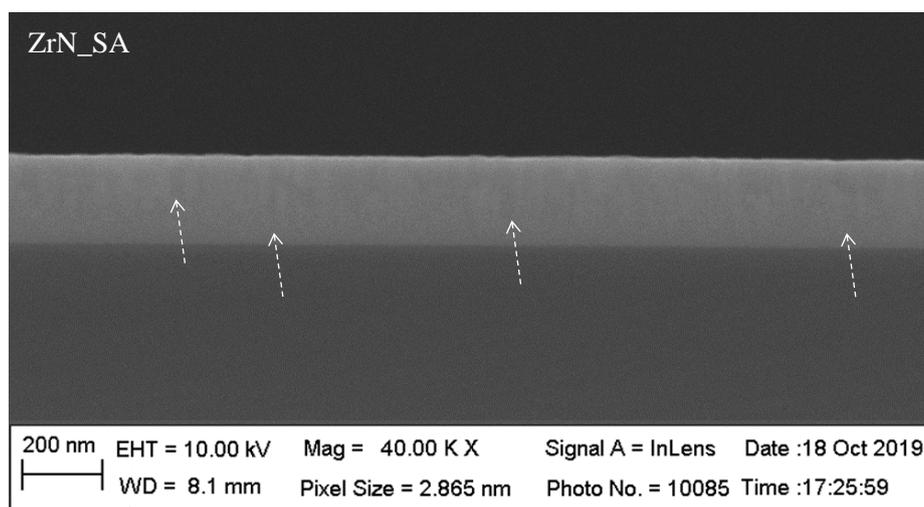


Figura 14: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrN_SA.

Os resultados mostram que a amostra ZrN_SA apresenta uma morfologia com diversas “ranhuras” verticais, aproximadamente perpendiculares ao substrato, indicativo de que o crescimento dos grãos ocorreu predominantemente de forma colunar. Comportamento típico do ZrN, assim como dos demais nitretos de metais de transição, quando depositados pela técnica de RMS (Barshilia *et al.*, 2004; Neto *et al.*, 2018). Algumas destas “ranhuras” estão indicadas na figura pelas setas tracejadas.

Na Figura 15 é mostrado o resultado de MEV_FEG para a amostra que contém em sua composição 1,6 at.% de Si, depositada sem aquecimento externo de substrato.

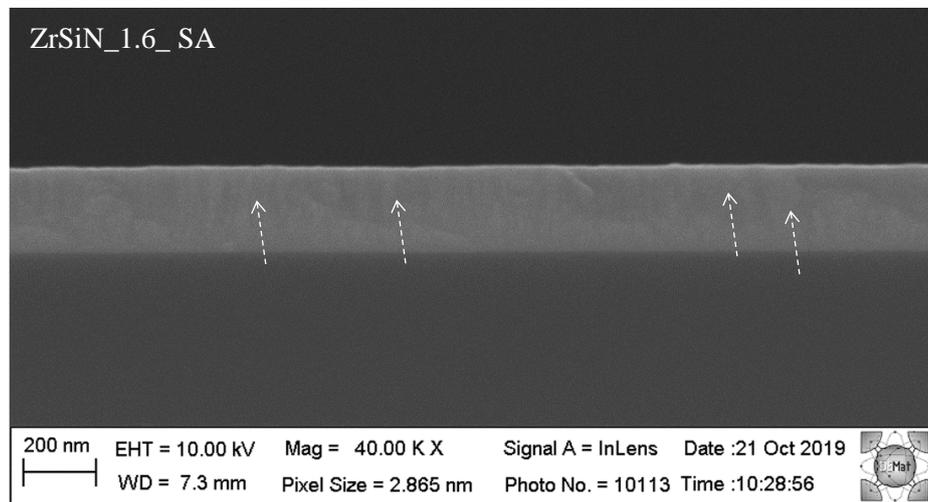


Figura 15: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_SA.

Os resultados mostram um comportamento muito semelhante àquele observado para a amostra ZrN puro. Mais uma vez é possível observar as “ranhuras” verticais, sugerindo que, com a adição de pequenos teores de Si, de até 1,6 at.%, há o indicativo de que sua morfologia ainda apresenta crescimento de grãos predominantemente do tipo colunar. Comportamento semelhante foi observado por Tang (2019), os autores afirmam que a microestrutura dos revestimentos muda de uma estrutura colunar grosseira para uma estrutura mais refinada com o aumento no teor de Si de 0 até 4,7 at.% (Tang *et al.*, 2019).

Segundo Yalamanchili (2014), a adição do Si promove uma redução no crescimento de grãos do tipo colunares, entretanto, este efeito só é observado mais intensamente para amostras com teores de Si elevados, quando já ocorre a segregação do nitreto de silício nos contornos de grãos, o que favorece sua renucleação e, conseqüentemente, diminuição nos seus tamanhos (Yalamanchili *et al.*, 2014).

Para baixos teores, deve ocorrer um refinamento destes grãos, conforme mostra a literatura (Tang *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). Yalamanchili (2014) sugere que para teores de até 1,8 at.%, o Si forma solução sólida substitucional na rede do ZrN, o que induz o refinamento na microestrutura colunar (Yalamanchili *et al.*, 2014). Entretanto, para a amostra ZrSiN_1.6_SA estudada no presente trabalho, as alterações nos grãos colunares não foram observadas possivelmente em função da baixa resolução conseguida na imagem de MEV-FEG.

Na Figura 16 é apresentada a imagem da seção transversal da amostra que contém 8 at.% de Si em sua composição, depositada sem aquecimento externo de substrato.

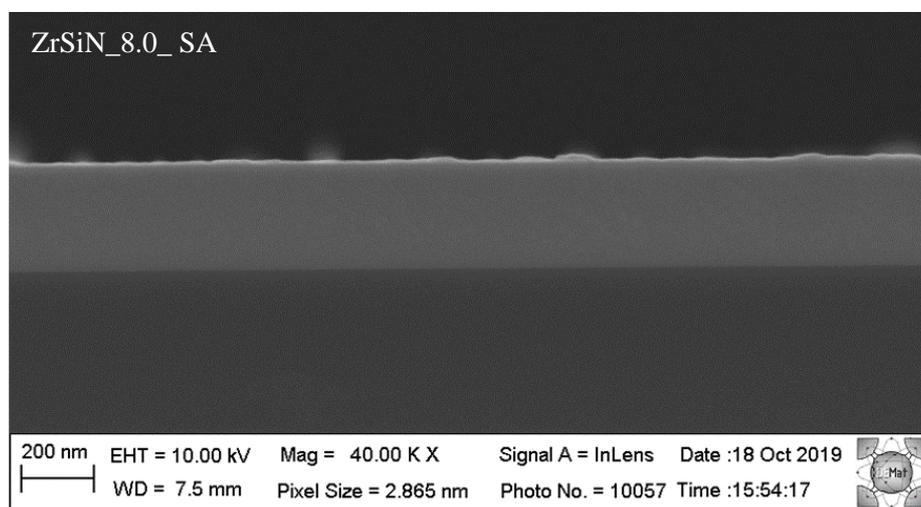


Figura 16: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_SA.

Já para o caso da amostra ZrSiN_8.0_SA que contém 8 at.% de Si em sua composição, os resultados de MEV_FEG mostram uma morfologia bastante uniforme e sem a presença daquelas “ranhuras” verticais que foram consideradas como indicativas do crescimento de grãos colunares. Logo, sugere-se que, para este teor de Si, o crescimento dos grãos colunares diminuiu significativamente em comparação com as amostras ZrN_SA e ZrSiN_1.6_SA. Este comportamento também foi observado por Tang (2019), os autores afirmam que para elevados teores de Si, a microestrutura dos revestimentos muda de uma estrutura colunar fina para uma estrutura homogênea e sem características bem definidas (Tang *et al.*, 2019).

Yalamanchili (2014) sugere que este efeito ocorre pela formação de camadas amorfas de nitreto de Si, a partir da segregação deste elemento quando seu teor ultrapassa 6 at.% (Yalamanchili *et al.*, 2014). Evolução de microestrutura semelhante para revestimentos Zr-Si-N também foi relatada por outros autores (Dong, Zhao, Li, *et al.*, 2006; Nose *et al.*, 2002).

Segunda a literatura, ocorre segregação do Si na forma de uma camada de Si₃N₄ nos contornos de grãos do ZrN, de modo que há um estímulo ao processo de renucleação dos mesmos. Como resultado, além de uma redução no crescimento dos grãos de forma colunar, há também o efeito do refinamento destes grãos, conforme observado por outros autores (Freitas *et al.*, 2015; Neto *et al.*, 2018; Nose *et al.*, 2000; Yalamanchili *et al.*, 2014, 2016). Portanto, se justifica o comportamento observado para a amostras ZrSiN_8.0_SA.

Além das análises por MEV-FEG, com a finalidade de verificar sua morfologia superficial e características visuais, as amostras também foram submetidas a análise por

microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 17 são apresentados resultados para as amostras depositadas SA.

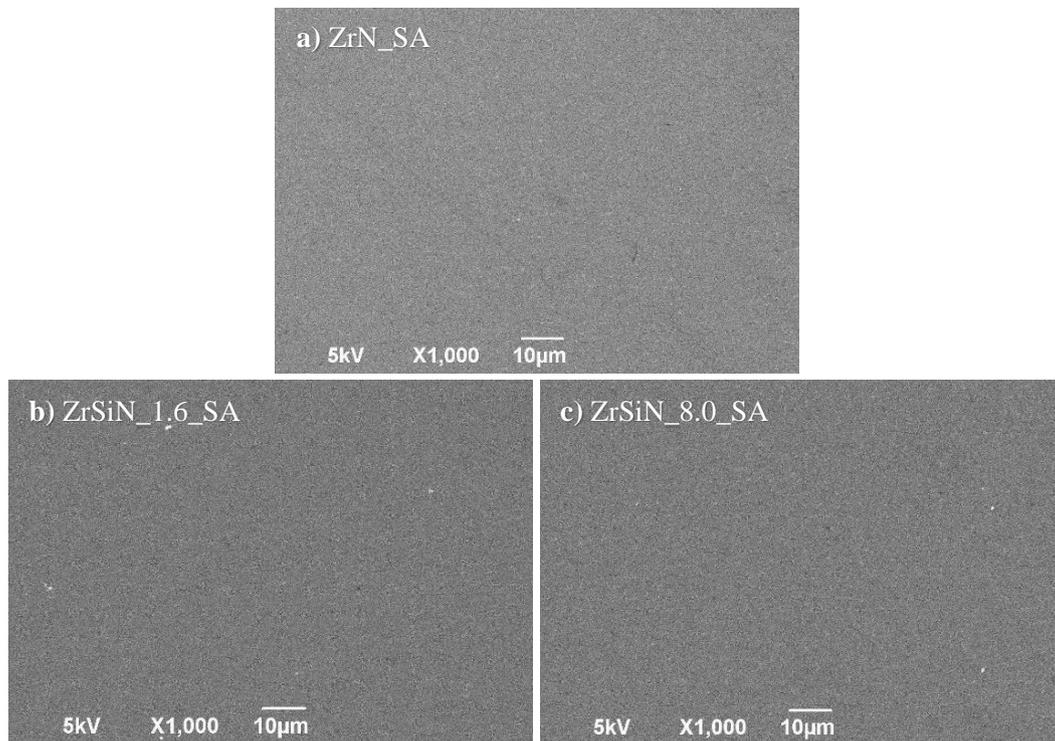


Figura 17: Imagens de MEV das superfícies das amostras a) ZrN_SA, b) ZrSiN_1.6_SA e c) ZrSiN_8.0_SA.

Todos os revestimentos apresentaram uma distribuição bastante uniforme sobre todas as áreas analisadas, característica necessária para a não formação de bolhas, delaminações ou falhas nos filmes finos que possam expor o substrato. Estes resultados mostram que a metodologia, desde a limpeza dos substratos até a deposição dos filmes finos, foi eficiente e permitiu a produção de revestimento de boa qualidade (Freitas, 2016; Neto *et al.*, 2018).

5.1.3. Estrutura Cristalina por GIXRD

Também foram realizadas análises por difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD) com o objetivo de verificar as fases cristalinas presentes nos revestimentos depositados sem aquecimento externo de substrato.

A partir dos resultados de GIXRD é possível observar que a amostra ZrN apresenta picos de difração correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) característicos de sua fase cristalina CFC (PDF 35-753), com o orientação preferencial na direção (111).

Na Figura 18 são apresentados os difratogramas com os resultados de GIXRD para todas as amostras sem aquecimento de substrato.

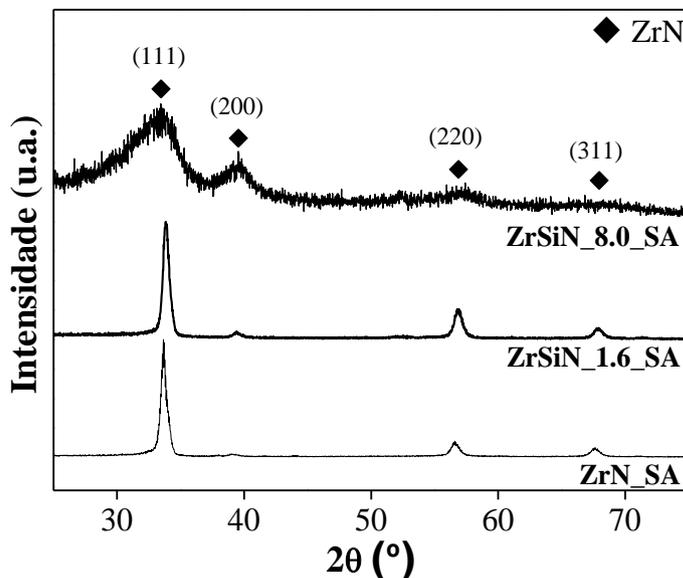


Figura 18: Resultados de GIXRD para as amostras ZrN_SA, ZrSiN_1.6_SA e ZrSiN_8.0_SA, depositadas sem aquecimento externo de substrato.

Com a adição de 1,6 at.% de Si não se observam alterações nos picos de difração, exceto pelo pequeno aumento na intensidade dos picos nas direções (200) e (220) e pelo leve deslocamento para a direita de todos os picos presentes no difratograma. A orientação preferencial na direção (111) nas amostras de ZrN_SA e ZrSiN_1.6_SA ocorre provavelmente pelo maior acúmulo de defeitos na estrutura cristalina do material, uma vez que, segundo Goldfarb (1991), este plano possui maiores parâmetros de rede em comparação com os demais, o que possibilita um maior acúmulo de defeitos e, nestas condições, a estrutura cristalina se arranja de forma a diminuir as tensões residuais do filme fino (Goldfarb *et al.*, 1991).

O pequeno deslocamento dos picos de difração na direção de ângulos maiores pode indicar uma diminuição nos parâmetros de rede do material. Este efeito possivelmente ocorre em função do arranjo do Si em solução sólida na matriz do ZrN, comportamento este relatado também nos trabalhos desenvolvidos por Chen (2017) (Chen, Y.-I., Chang e Chang, 2017) e Ghafoor (2015) (Ghafoor *et al.*, 2015).

A amostra com adição 8 at.% de Si apresenta fortes características amorfas, entretanto, ainda é possível identificar picos bastante largos e pouco intensos característicos do ZrN na sua fase CFC (PDF 35-753). A perda de cristalinidade pode ser atribuída a dois fatores: (a) a grande quantidade de silício presente em solução sólida, o que pode promover uma distorção no reticulado cristalino; (b) considerando que o nitreto

de silício é um material amorfo (Cui *et al.*, 2013), a perda de cristalinidade observada também pode ser considerada como um indicativo da formação deste nitreto em filmes finos contendo 8 at.% de Si, comportamento este que foi relatado em outros trabalhos, como os desenvolvidos por Yalamanchili (2014) e por Tang (2019) (Tang *et al.*, 2019; Yalamanchili *et al.*, 2014).

A fim de se verificar o efeito do aumento da temperatura do substrato nas propriedades morfológicas e mecânicas dos filmes finos de ZrN e ZrSiN, foram depositados novos revestimentos de ZrN puro e com adição de 1,6 e 8 at.% de Si utilizando os mesmos parâmetros de deposição descritos na Tabela 2, modificando somente a temperatura do substrato, que foi variada de 300 °C, 500 °C e 700 °C (Golosov, Melnikov e Dostanko, 2012; Henini, 2000).

A nomenclatura das amostras depositadas com aquecimento de substrato segue aquela apresentada anteriormente na Tabela 5, substituindo-se o SA pelo número correspondente a cada temperatura de deposição.

5.2. Caracterização das Amostras Depositadas com Aquecimento de Substrato

Após as deposições com aquecimento de substrato, todas as amostras foram submetidas a caracterizações morfológicas e microestruturais por MEV-FEG, MEV e GIXRD, e suas propriedades mecânicas e tribológicas foram analisadas por nanoindentação, ensaios tribológicos e perfilometria ótica. Além destas caracterizações, também foram realizados ensaios de oxidação.

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras depositadas com aquecimento, e comparados com os resultados obtidos para as aquelas depositadas sem aquecimento externo de substrato.

5.2.1. Caracterização Morfológica por MEV-FEG

Com objetivo de verificar a morfologia, tanto da seção transversal quanto da superfície das amostras, as mesmas foram submetidas a análises por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

O grupo de amostras de ZrN puro depositados com aquecimento de substrato apresentaram basicamente o mesmo comportamento apresentado pelas amostras com adição de 1,6 at.% de Si. Por este motivo suas imagens de MEV-FEG foram suprimidas no presente texto.

Na Figura 19 é apresentada a imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_300.

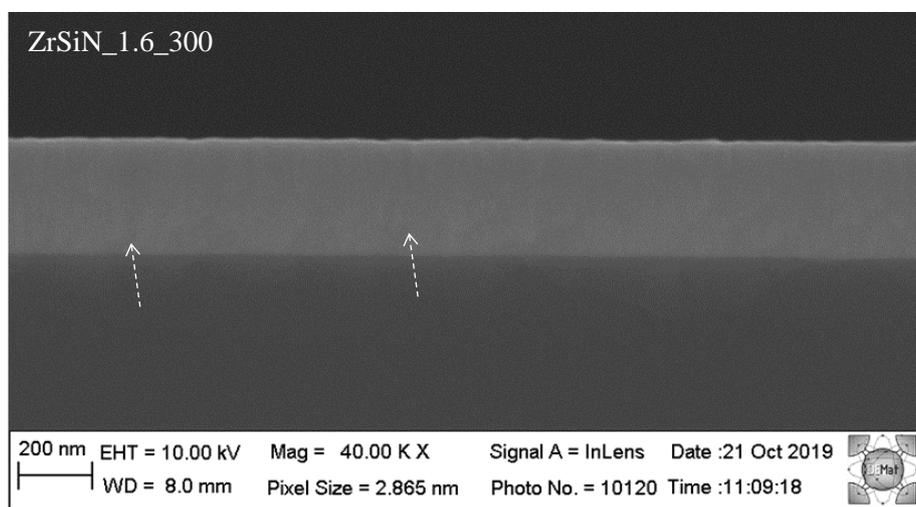


Figura 19: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_300.

Conforme discutido na seção anterior, os resultados de MEV-FEG das seções transversais do revestimento com adição de 1,6 at.% de Si depositado SA, apresentou uma estrutura com indicativos de crescimento de grãos colunares, semelhante ao ZrN_SA. À medida que a temperatura de deposição aumenta para 300 °C ainda é possível observar indícios das “ranhuras” que indicam grãos colunares, mas em menor quantidade em comparação com as amostras depositada SA, o que demonstra uma redução no crescimento de grãos colunares com o aumento da temperatura de deposição de 300 °C.

Na Figura 20 é mostrada a imagem de MEV_FEG para a amostra ZrSiN_1.6_500 com as indicações dos grãos colunares e globulares.

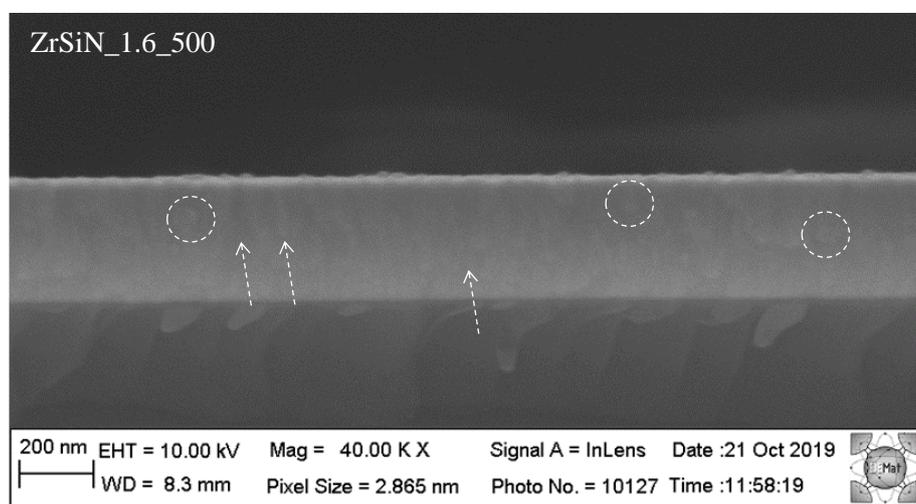


Figura 20: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_1.6_500.

Para a deposição a 500 °C, começa a surgir indícios da formação de uma morfologia mista, do tipo colunar e globular, seguindo a classificação de Thornton (Musil, 2012; Musil, 2015; Vanegas P *et al.*, 2019). Na Figura 20 é possível observar algumas das ranhuras que indicam a formação de grãos colunares, apontadas pelas setas tracejadas,

e alguns glóbulos que indicam a formação de grãos globulares, apontados por pequenos círculos tracejados na figura.

Este comportamento está de acordo com aquele descrito por Musil (2012). O autor afirma que este fenômeno surge a partir da incorporação de outros átomos ao material base, o que interrompe o crescimento dos grãos e estimula sua renucleação. Este processo resulta numa microestrutura com redução de grãos colunares e aumento de grãos globulares (Musil, 2012).

Além disso, segundo Musil e Vlček (2001) este fenômeno é provocado tanto pelo aumento na quantidade de átomos adicionados ao material base quanto pelo aumento nos valores da relação T_s/T_m , onde T_s é temperatura do substrato e T_m é a temperatura de fusão do material. Portanto, considerando T_m constante para o material aqui estudado, podemos indicar que essa alteração microestrutural aumenta com o aumento na temperatura de substrato durante as deposições. E neste sentido, tais modificações na microestrutura podem favorecer o aprimoramento de propriedades como dureza, módulo de elasticidade e a recuperação elástica do material (Musil, 2012; Musil e Vlček, 2001).

Segundo Yalamanchili (2014), esse é um comportamento típico dos nitretos de metais de transição quando depositados por RMS (Yalamanchili *et al.*, 2014). Comportamento semelhante também foi observado em outros sistemas, como por exemplo, no Zr-Cu-N estudado por Musil e Vlček (2001) (Musil e Vlček, 2001).

Na Figura 21 é mostrada a imagem de MEV-FEG para a amostra com o teor de 1,6 at.% de Si depositada a 700 °C.

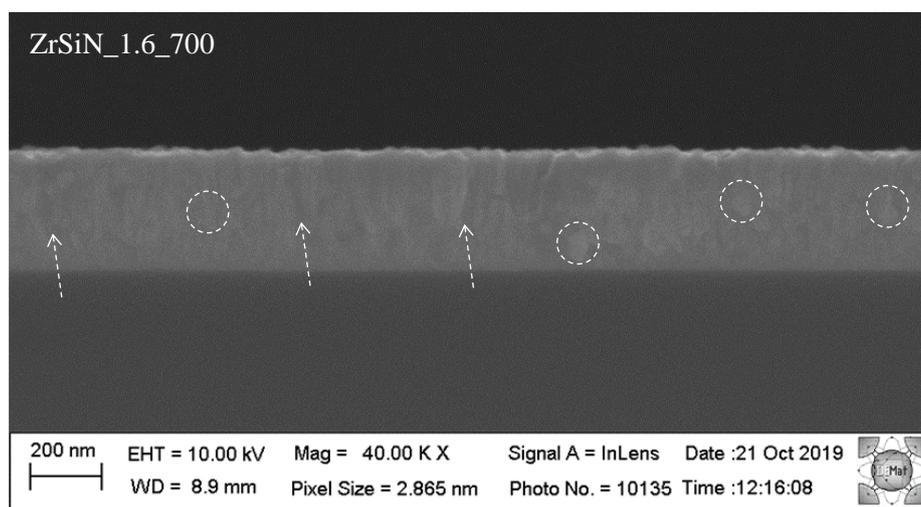


Figura 21: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_{1.6_700}.

Já para o caso da deposição a 700 °C ocorre a formação do mesmo tipo de microestrutura mista observado para a amostra depositada a 500 °C, de modo que a

mudança microestrutural é observada de forma ainda mais intensa, com muito mais indícios de grãos glóbulos e colunares, o que, de forma também similar a amostra depositada a 500 °C, pode caracterizar a microestrutura mista. Este comportamento está de acordo aquele descrito por Musil e Vlček (2001) (Musil e Vlček, 2001).

Desta forma, é possível inferir que a variação na microestrutura das amostras com 1,6 at.% de Si em sua composição acontece de forma gradual com o aumento da temperatura, passando de colunar quando depositada SA e 300 °C, para uma microestrutura mista do tipo colunar/globular quando depositadas a 500 °C e a 700 °C (Musil, 2012; Vanegas P *et al.*, 2019).

Na Figura 22 é apresentada a imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra com adição de 8 at.% de Si em sua composição, depositada a 300 °C.

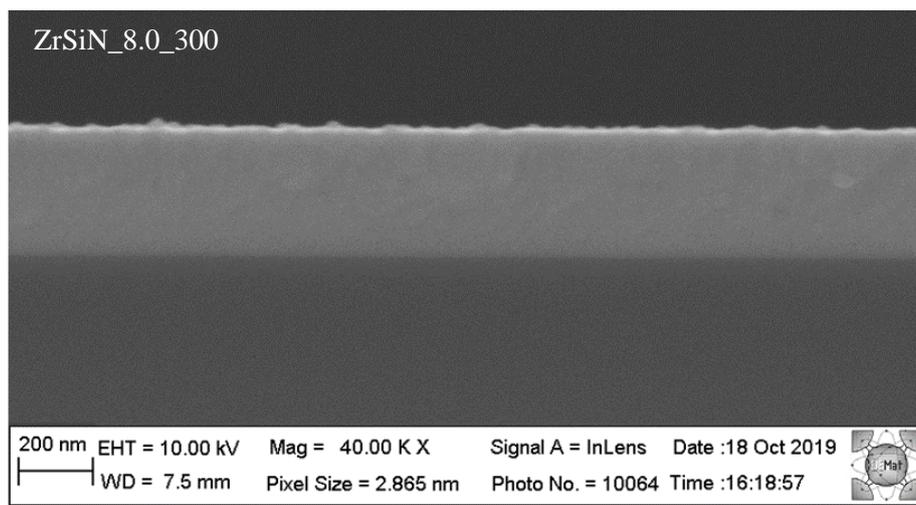


Figura 22: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_300.

A amostra ZrSiN_8.0_SA praticamente não apresentaram indícios da microestrutura colunar ou globular, conforme discutido anteriormente para as amostras de ZrN puro e com 1,6 at.%, mas à medida que a temperatura de deposição aumenta para 300 °C, sua microestrutura não se parece mais tão uniforme quanto aquela apresentada pela amostra depositada SA, conforme foi mostrado na Figura 16. Entretanto, as irregularidades observadas na Figura 22 ainda não permitem indicar a formação da microestrutura definida como colunar, globular ou mista.

Para o caso da amostra depositada a 500 °C, o resultado de MEV-FEG é mostrado na Figura 23.

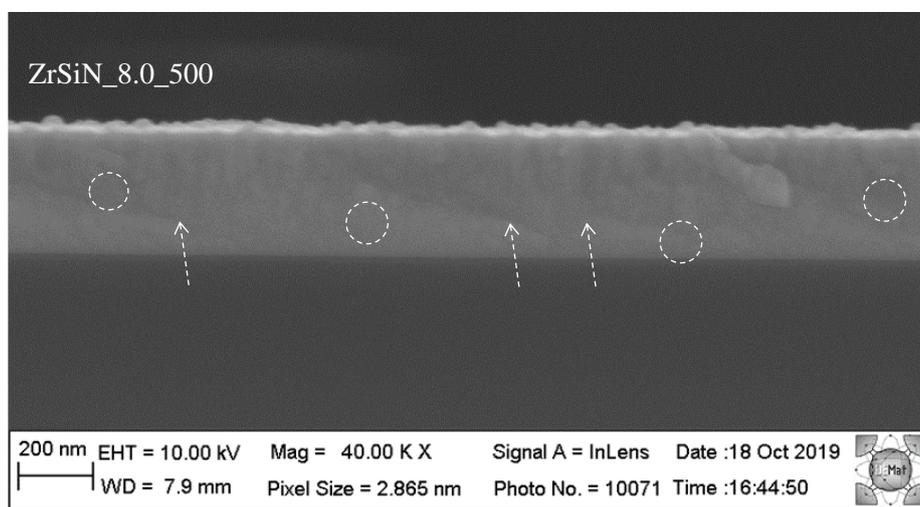


Figura 23: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_500.

Tanto as “ranhuras” verticais quanto os glóbulos voltam a ser observados na amostra ZrSiN_8.0_500, indicativo de que a microestrutura mista pode estar começando a se formar a partir da temperatura de deposição de 500 °C para os filmes finos nesta composição.

Este efeito pode ser observado de forma ainda mais intensa na amostra que contém 8 at.% de Si em sua composição, quando depositada a 700 °C, cuja imagem de MEV-FEG é mostrada na Figura 24.

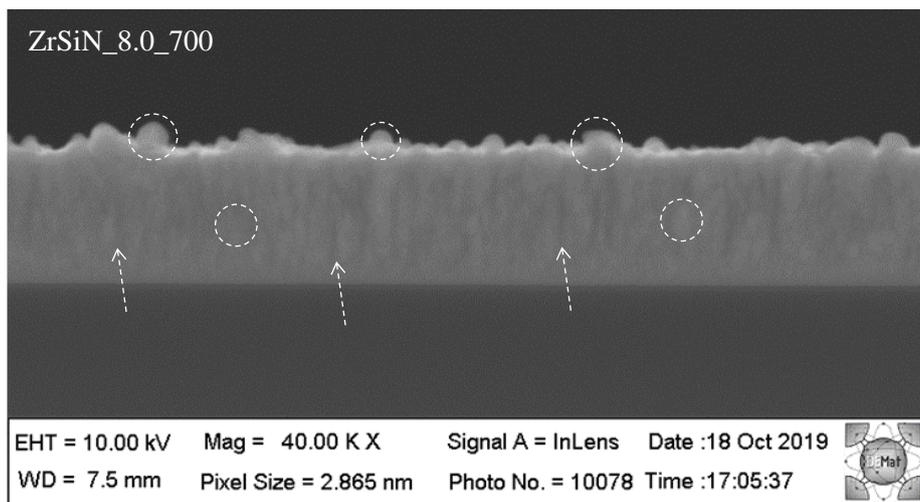


Figura 24: Imagem de MEV-FEG da seção transversal da amostra ZrSiN_8.0_700.

Na imagem da Figura 24 se observa os diferentes tipos de grãos formados, os glóbulos chegam a se projetar para a superfície do revestimento, conforme indicado na figura, o que, supostamente, pode provocar alterações inclusive na rugosidade do material.

Havendo variação na rugosidade da superfície do material, podem ocorrer também alterações em suas propriedades, como por exemplo, uma possível alteração no

coeficiente de atrito (Menezes e Kailas, 2016; Wang *et al.*, 2008). Entretanto, nas amostras analisadas no presente estudo não foi possível realizar testes para determinar a rugosidade do material.

A alteração superficial observada deve estar atribuída à projeção dos grãos globulares. Comportamento este que também foi observado em outros materiais semelhantes em estrutura ao ZrN, como o TiN estudado por Abadias (2006) (Abadias *et al.*, 2006). No estudo, os autores mostram que, para revestimentos com espessura de aproximadamente 100 nm, a elevação da temperatura de deposição associada a outros parâmetros, promove uma variação na topografia superficial do material. Este fenômeno é atribuído ao processo de *re-sputtering* preferencial que ocorre com os átomos com muita energia ao atingirem a superfície do filme em crescimento (Abadias *et al.*, 2006).

O comportamento apresentado pela amostra ZrSiN_8.0_700 pode ser considerado como um indicativo da formação da microestrutura mista, com uma redução no crescimento dos grãos colunares a partir de sua renucleação, o que pode dar origem a grãos em formatos globulares, seguindo a classificação de Thornton (Musil, 2012, 2015; Vanegas P *et al.*, 2019), assim como ocorreu nas amostras com 1,6 at.%.

Para a amostra com 8,0 at.% de Si, este efeito ocorre de forma mais intensa, uma vez que o terceiro elemento é adicionado em maior quantidade. Este comportamento segue o modelo de zona morfológica que também foi discutido por Patscheider (2001) (Patscheider, Zehnder e Diserens, 2001).

De uma forma geral, foi observado a partir dos resultados de MEV-FEG que o aumento no teor de Si adicionado aos revestimentos, assim como o aumento na temperatura de deposição, provocou uma mudança microestrutural no material. Sua microestrutura passou de predominantemente colunar para mista com grãos globulares. Este efeito ocorre possivelmente porque estes dois fatores estimulam a renucleação dos grãos colunares, o que resulta na formação de grãos globulares. O que está de acordo com o modelo de zonas morfológicas proposto por Thornton (1977) (Thornton, 1977) e discutido por outros autores como Musil e Vlček (2001) (Musil e Vlček, 2001) e Patscheider (2001) (Patscheider, Zehnder e Diserens, 2001).

Também foram realizadas análises da superfície das amostras por MEV. Os resultados para as amostras com adição de 8 at.% de Si são mostrados na Figura 25. As demais amostras se comportaram de forma muito semelhantes e, por este motivo, foram aqui suprimidas.

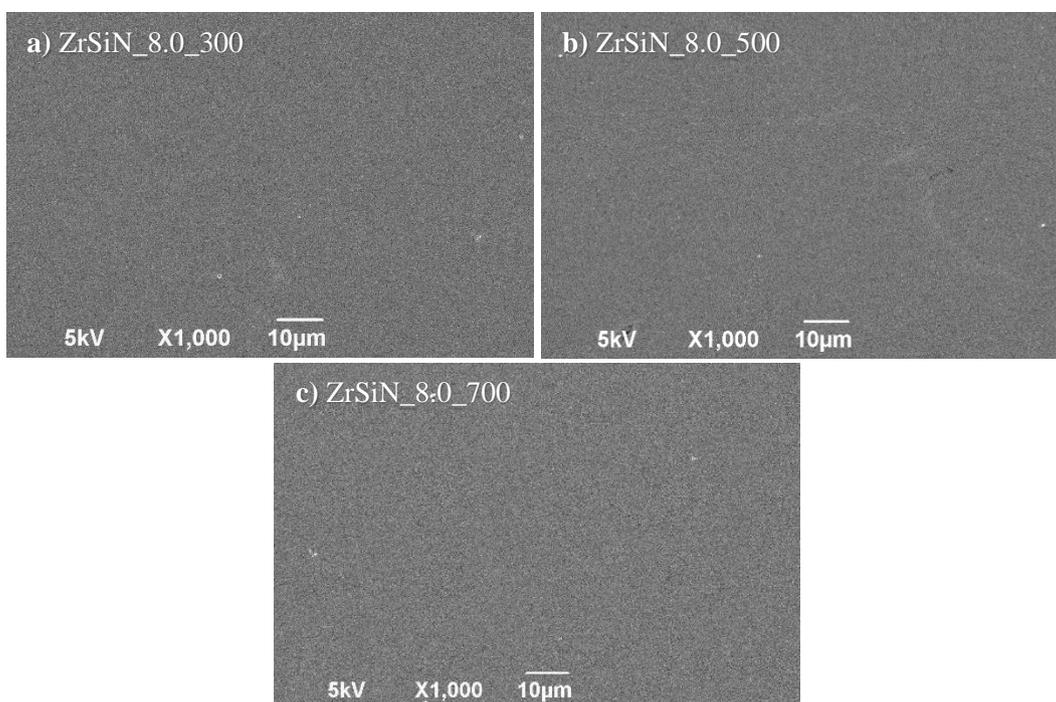


Figura 25: Imagens de MEV das superfícies das amostras a) ZrSiN_8.0_300, b) ZrSiN_8.0_500 e c) ZrSiN_8.0_700.

As imagens de MEV mostram que a temperatura de deposição não afetou de forma significativa a morfologia das amostras, onde todas apresentaram morfologia superficial muito semelhantes. Não foram observadas nenhuma falha como delaminações, trincas ou buracos. Estas características indicam que os filmes finos apresentam uma boa adesão e uniformidade sobre os substratos (Henini, 2000).

5.2.2. Estrutura Cristalina por GIXRD

Na Figura 26 são mostrados os difratogramas obtidos por difração de raios-X com ângulo de incidência rasante (GIXRD), das amostras de ZrN puro, depositadas a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostras depositadas sem aquecimento externo de substrato.

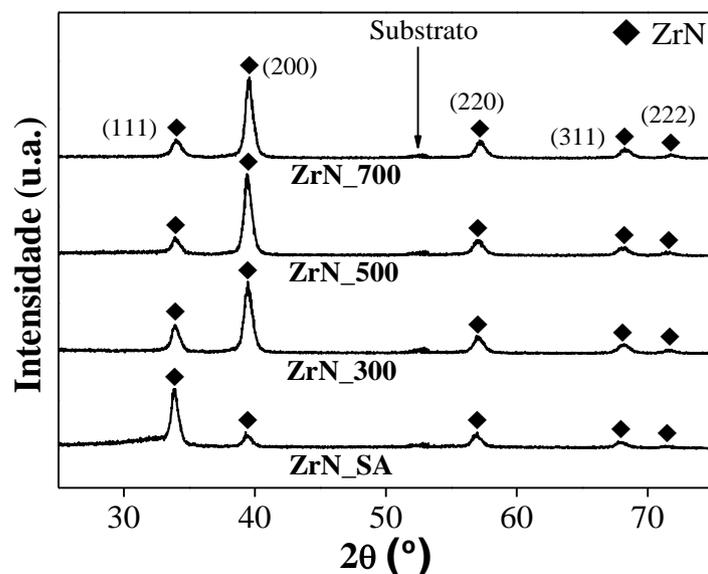


Figura 26: Resultados de GIXRD para as amostras de ZrN puro depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.

Os resultados mostram que os revestimentos de ZrN apresentam os picos de difração correspondentes aos planos (111), (200), (220) e (311) característicos de sua fase cristalina CFC (PDF 35-753). Os picos são relativamente intensos e bem definidos, indicativo de uma microestrutura com cristalitos de tamanhos bastante reduzidos (Mae *et al.*, 2001; Yalamanchili *et al.*, 2014).

A partir dos difratogramas também é possível observar que o aumento da temperatura de deposição induziu uma tendência de mudança na orientação preferencial da estrutura cristalina, passando da direção (111) para (200). Este efeito ocorre possivelmente em função da maior mobilidade atômica no processo de formação dos revestimentos, provocada pelas elevadas temperaturas, permitindo que os mesmos se arranjam de forma que o número de defeitos acumulados na estrutura cristalina seja reduzido, o que favorece a orientação (200) (Abadias *et al.*, 2006; Goldfarb *et al.*, 1991; Tang *et al.*, 2019). Os demais picos se mantêm praticamente inalterados para as deposições a partir de 300 °C.

Sabe-se que a intensidade de um pico de difração aumenta com o aumento da concentração atômica no correspondente plano cristalino, uma vez que a intensidade de cada pico depende da interferência construtiva da radiação de raios-X após a difração por aquele plano. Em uma estrutura do tipo CFC, os planos (111) e (200) se cruzam em sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos, respectivamente (Kittel, 2007), portanto, considerando que os átomos de nitrogênio são capazes de ocupar tanto sítios tetraédricos quanto octaédricos, a observação experimental da mudança de orientação preferencial de

(111) para (200) com o aumento na temperatura de deposição pode ser explicada pela troca de átomos de N entre estes dois sítios intersticiais (Roman *et al.*, 2011).

Comportamento semelhante foi observado para outros materiais que apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina, como é o caso do carbeto de vanádio (VC) estudado por Portolan (2009) (Portolan *et al.*, 2009), e também para filmes finos de ZrN depositados em altas temperaturas estudados por (Carvalho *et al.*, 2008).

Uma das possíveis consequências da mudança de orientação preferencial para a direção (200) é a variação nos tamanhos de cristalito do material, o que pode acarretar alterações em suas propriedades, como por exemplo na dureza do revestimento. Portanto, como objetivos de fazer uma comparação entre o comportamento dos cristalitos de todas as amostras analisadas no presente estudo em função da temperatura de deposição, foi utilizado os dados de GIXRD para, a partir do método de Scherrer, calcular os tamanhos de cristalitos aproximados para todas as amostras (Chung *et al.*, 2012; Warren, 1941). Na Tabela 6 são apresentados os resultados para as amostras de ZrN.

Tabela 6: Tamanhos de cristalitos T das amostras de ZrN puro depositadas SA, a 300 °C, a 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.

Temperatura de deposição (°C)	Amostra	T (nm)
SA	ZrN_SA	12,5
300	ZrN_300	12,7
500	ZrN_500	13,0
700	ZrN_700	13,9

Conforme mostrado na Tabela 6, o aumento na temperatura de deposição promoveu um leve aumento gradual nos tamanhos de cristalito do ZrN. Seus valores variaram de aproximadamente 12 nm na deposição SA, para aproximadamente 14 nm na deposição a 700 °C. O que está de acordo com o que foi observado nos resultados de GIXRD.

Este comportamento é semelhante ao descrito por Zhu (2009), onde os autores mostram tamanhos de cristalitos próximos aos encontrados no presente estudo e apresentam também uma leve tendência em aumento nestes tamanhos com o aumento da temperatura de deposição (Zhu *et al.*, 2019).

Na Figura 27 são apresentados os difratogramas obtidos por GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si em sua composição, depositadas á 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com as amostras depositadas sem aquecimento externo de substrato.

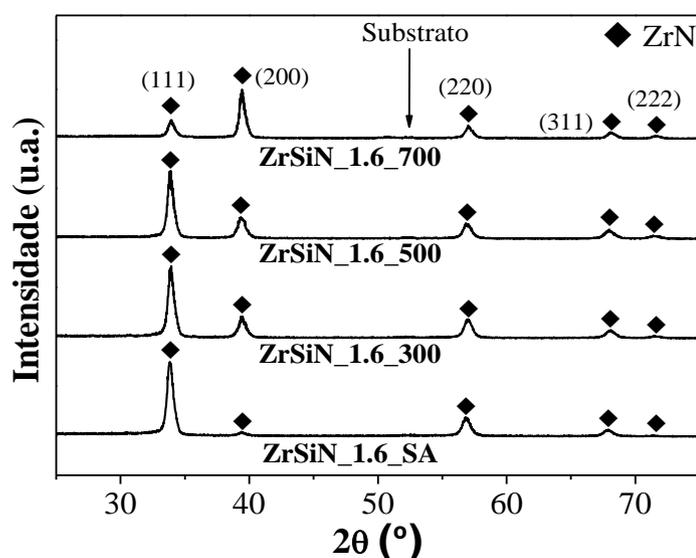


Figura 27: Análises de GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si em sua composição, depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.

Os resultados de GIXRD mostram que os revestimentos com a adição de 1,6 at.% de Si apresentaram basicamente o mesmo comportamento do ZrN puro, o fenômeno de mudança na orientação preferencial também foi observado à medida que a temperatura de deposição aumentou. A diferença observada foi apenas um retardamento no surgimento deste fenômeno que foi observado a partir das deposições a 300 °C para o ZrN, enquanto que para as amostras com adição de 16 at.% de Si foi observado apenas para a amostra depositada a 700 °C.

A orientação preferencial na direção dos planos (111), observada nas deposições a temperaturas de até 500 °C, ocorre possivelmente pelo maior acúmulo de defeitos na estrutura cristalina do material, provocado pelos átomos de Si que entra em solução sólida e atuam como mais de um tipo de defeito na matriz cristalina do ZrN, o que favorece a orientação na direção (111). Comportamento semelhante foi observado por Yalamanchili (2014) em deposições sem aquecimento de substrato (Yalamanchili *et al.*, 2014).

Segundo Goldfarb (1991), o plano (111) possui maiores parâmetros de rede em comparação com os demais planos. Portanto, permite a acomodação de um maior número de defeitos da rede, e, nestas condições, a estrutura cristalina arranja de forma a diminuir as tensões residuais do filme fino. Ou seja, este plano contribui na redução da energia de deformação associada a tensão residual do filme (Goldfarb *et al.*, 1991).

A partir dos dados de GIXRD também utilizado o método de Scherrer para calcular os tamanhos de cristalitos das amostras com 1,6 at.% de Si em sua composição. Os resultados mostram que a adição de 1,6 at.% de Si promoveu uma leve diminuição nos tamanhos de cristalitos dos filmes finos, em comparação com os ZrN puro.

Na Tabela 7 são mostrados os valores de tamanhos de cristalitos calculados para todas as amostras com adição de 1,6 at.% de Si.

Tabela 7: Tamanhos de cristalitos T das amostras com 1,6 at.% de Si em sua composição, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.

Temperatura de deposição (°C)	Amostra	T (nm)
SA	ZrSiN_1.6_SA	10,6
300	ZrSiN_1.6_300	10,9
500	ZrSiN_1.6_500	11,2
700	ZrSiN_1.6_700	11,2

Esta diminuição nos tamanhos de cristalitos ocorre possivelmente em função do arranjo dos átomos de Si em solução sólida na matriz do ZrN, o que pode promover a renucleação do ZrN e, conseqüentemente, diminuir os tamanhos de cristalitos. Comportamento semelhante para este mesmo material também foi observado em estudos desenvolvidos por outros autores, como Saladukhin (2017) (Saladukhin *et al.*, 2017), assim como em outros materiais com estrutura cristalina semelhante, como o TiSiN estudado por Barshilia (2006) (Barshilia *et al.*, 2006)

Para teores mais elevados de Si, a partir de aproximadamente 6 at.% em filmes finos de nitreto de zircônio depositados sem aquecimento externo de substrato, é de conhecimento que ocorre a segregação do Si e a formação de uma camada relativamente espessa de Si₃N₄ amorfo nos contornos de grãos cristalinos de ZrN. Comportamento este relatado por diversos autores, como Pilloud (2004) (Pilloud *et al.*, 2004), Nose (2002) (Nose *et al.*, 2002) e Yalamanchili (2014) (Yalamanchili *et al.*, 2014).

Neste sentido, conforme mostra os resultado de GIXRD na Figura 28 abaixo, a amostra de ZrSiN_8.0_SA apresentou comportamento amorfo. Para as deposições a partir de 300 °C o material volta a apresentar comportamento cristalino, de forma que os picos ficaram gradualmente mais intensos e bem definidos à medida que a temperatura de deposição aumenta.

Na Figura 28 são apresentados os resultados de GIXRD para as amostras que contém 8 at.% de Si em sua composição, depositadas á 300 °C, 500 °C. e a 700 °C, em comparação com a amostras depositada SA.

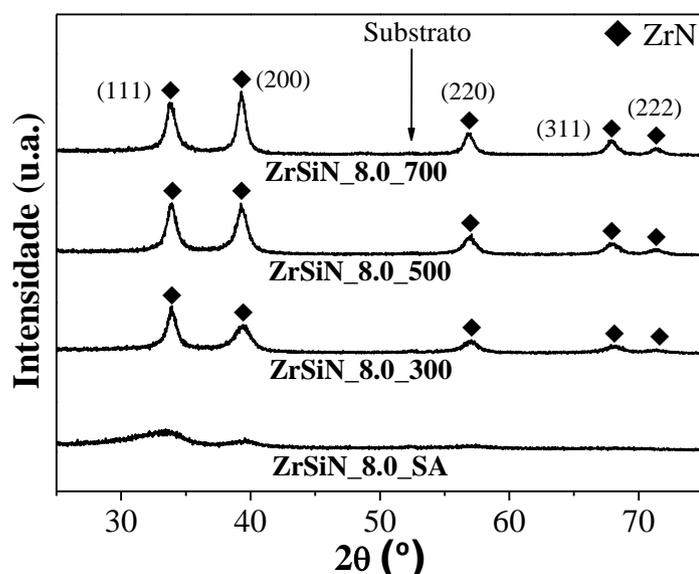


Figura 28: Análises de GIXRD para as amostras com adição de 8 at.% de Si em sua composição, depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a amostra depositada SA.

Para a amostra depositada a 300 °C, o pico mais intenso corresponde a orientação (111). Esta orientação varia com o aumento da temperatura de forma que a deposição a 700 °C o pico na direção (200) se torna o mais intenso, ou seja, o aumento na temperatura de deposição promoveu a mudança de orientação preferencial de (111) para (200), tal como ocorreu para as amostras com 1,6 at.% de Si. Além dos motivos anteriormente apontados para esta mudança na orientação preferencial, segundo Ran (2019), materiais com estrutura cristalina cúbica do tipo NaCl, a direção (200) apresenta menor energia superficial e, portanto, é favorecida por temperaturas mais altas (Ran *et al.*, 2019).

De modo geral, o aumento na temperatura de deposição parece ter promovido um aumento gradual no grau de cristalinidade dos revestimentos com adição de 8 at.% de Si, uma vez que foi possível observar a formação do ZrN cristalino a partir das deposições a 300 °C. Este efeito ocorreu provavelmente pelo aumento no teor de Si em solução sólida na estrutura cristalina do ZrN, isto é, pela indução de uma solução supersaturada em Si, o que, conseqüentemente, pode induzir uma diminuição na espessura da camada de nitreto de silício amorfa nos contornos de grão, em comparação com este mesmo material depositado sem aquecimento de substrato.

Para efeitos comparativos, também foram calculados os tamanhos de cristalito das amostras com adição de 8 at.% de Si pelo método de Scherrer, na Tabela 8 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 8: Tamanhos de cristalitos T das amostras com 8 at.% de Si em sua composição, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, calculados pelo método de Scherrer.

Temperatura de deposição (°C)	Amostra	T (nm)
SA	ZrSiN_8.0_SA	-
300	ZrSiN_8.0_300	6,7
500	ZrSiN_8.0_500	7,5
700	ZrSiN_8.0_700	9,8

A amostra depositada ZrSiN_8.0_SA não apresenta resultado por ser amorfa. A demais deposições apresentaram tamanhos de cristalitos muito reduzidos em comparação com aqueles apresentados pelas amostras ZrN puro e com adição de 1,6 at.% de Si. Uma possibilidade é que este fenômeno ocorra em função do processo de refinamento de grãos, provocado pela camada de nitreto de silício segregada nos contornos de grãos do ZrN, a partir da renucleação dos mesmos. Comportamento semelhante foi descrito por Musil (2005) (Musil *et al.*, 2005).

5.2.3. Nanodureza (H)

Os filmes finos foram submetidos também a ensaios de nanoindentação instrumentada, este tipo de ensaio permite determinar os valores de nanodureza (H) e módulo de elasticidade (E). Além disso, é possível estimar ainda a resistência a deformação plástica e tenacidade à fratura dos filmes finos, a partir da relação entre os valores de H e E (Leyland e Matthews, 2000). A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as amostras com adição de 1,6 at.% e 8 at.% de Si em sua composição, em comparação com o ZrN puro.

Na Figura 29 são mostrados os resultados de nanodureza para os revestimentos com adição de 1,6 at.% e 8 at.% de Si, em comparação com os revestimentos de ZrN puro, ambas depositadas SA, a 300 °C, a 500 °C e a 700 °C.

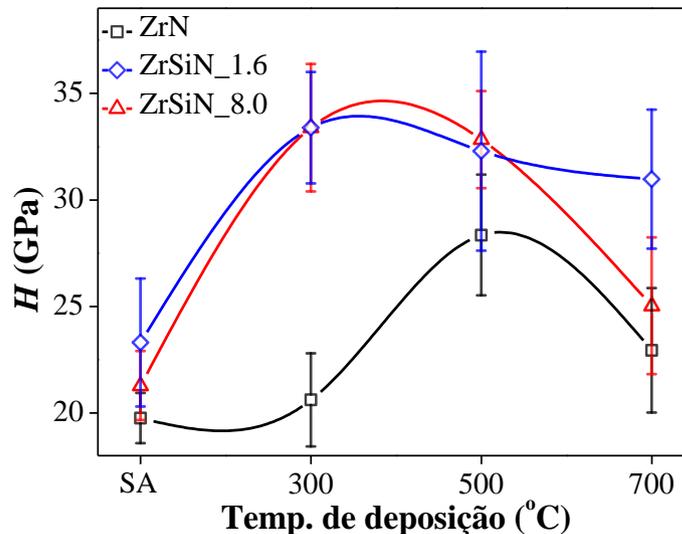


Figure 29: Resultados de nanodureza das amostras com adição com a dição de 1,6 e 8 at.% de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, 300 °C, 500 °C and 700 °C.

Para os revestimentos de ZrN puros, os resultados mostram que o aumento na temperatura de deposição provocou um aumento na dureza do material. Os valores de H variaram de 19,7 GPa para a amostra depositada SA, a um valor máximo de 28,3 GPa para a deposição a 500 °C. Já para a deposição a 700 °C ocorreu uma redução no valor H para 22,9 GPa, valor mais próximo daquele alcançado pela amostra depositada SA. Comportamento semelhante também foi relatado por Roman (2010) (Roman, 2010).

Segundo Mae (2001), a relação entre as tensões residuais internas e a dureza para filmes finos de ZrN ou de Zr-Si-N, independentemente do teor de Si, é expressa por uma linha reta onde, quanto menor as tensões residuais, menor a dureza.

Uma vez que a energia fornecida por elevadas temperaturas no processo de formação dos filmes finos promove uma maior mobilidade atômica, favorece também seu rearranjo e permite minimizar a energia global do sistema, de forma que o número de defeitos interno e, conseqüentemente, de tensões residuais é reduzido. Esta redução nos níveis de tensões residuais internas dos revestimentos pode provocar uma redução na dureza dos revestimentos (Mae *et al.*, 2001; Tang *et al.*, 2019). Possivelmente seja este o mecanismo responsável pela redução na nanodureza da amostra ZrN_700.

As amostras com 1,6 at.% de Si também apresentaram ganhos na dureza com o aumento da temperatura de deposição, passando de 25 GPa quando depositada SA, para um valor máximo de 33,6 GPa quando depositado a 500 °C. Seu comportamento foi bastante similar ao ZrN puro, exceto pela deposição a 700 °C que manteve o valor H em 32,4 GPa, dentro da margem de erro do valor máximo atingido.

Mesmo com baixo teor de Si, o aumento na temperatura de deposição permitiu atingir valores de nanodureza mais elevados, semelhantes aos valores reportados em

outros trabalhos, como os desenvolvidos por Dong (2006) (Dong, Zhao, Li, *et al.*, 2006) e por Chen (2017) (Chen, Y. I., Chang e Chang, 2017).

As amostras com adição de 8 at.% de Si depositadas SA apresentaram dureza de 21,3 GPa, o que está de acordo com valores descritos na literatura, superior àquele alcançado por Chen (2017), que foi de aproximadamente 19 GPa (Chen, Y. I., Chang e Chang, 2017). Com o aumento na temperatura de deposição foi possível atingir valores máximos de 33,4 GPa e 32,8 GPa para as deposições a 300 °C e 500 °C, respectivamente. São valores superiores aos máximos descritos na literatura para revestimentos com teores de Si similares. Os valores máximos alcançados por Dong (2006) (Dong, Zhao, Li, *et al.*, 2006) e por Wu (2016) (Wu *et al.*, 2016) foram de aproximadamente 25 GPa.

Já para a amostra depositada a 700 °C houve uma redução no valor de H para 25 GPa. Assim como no caso do revestimento com adição de 1,6 at.% de Si, esta redução pode estar associada, possivelmente, ao efeito de redução das tensões residuais provocada pela temperatura elevada. Segundo Mae (2001), quanto menor os níveis de tensões residuais, menor os valores da dureza apresentada pelo material (Mae *et al.*, 2001).

A amostra com 8 at.% de Si em sua composição foi aquela que apresentou um resultado mais elevado de nanodureza em função da temperatura de deposição. A amostra depositada a 300 °C apresentou um aumento proeminente na dureza, que se manteve para a deposição a 500 °C; já para a deposição a 700 °C, houve uma tendência de redução nos valores de H . Quando se compara com os resultados de GIXRD, este efeito ocorre em paralelo com a recristalização do material, onde o material passa de completamente amorfo SA e volta a recristalizar a 300 °C.

Os resultados de GIXRD mostraram que o material se apresentou completamente amorfo quando depositado SA, característica que, provavelmente, se deve às camadas muito espessas de nitreto de Si presentes no material, o que acarreta um material com baixa dureza, característica do nitreto de Si tal como observado por Zhang (200) (Zhang, Byrne e Lad, 2009).

Já para a deposição a 300 °C, o material apresenta comportamento cristalino, uma vez que o aumento na temperatura de deposição favoreceu o crescimento dos grãos do ZrN e, conseqüentemente, permitiu um maior número de átomos de Si em solução sólida, provavelmente formando uma solução supersaturada em Si. Uma dos principais efeitos da solução sólida supersaturada é um aumento significativo nos níveis de tensões residuais internas, de forma que este efeito se torna um possível mecanismo de endurecimento do material (Péllisson, 2009).

A supersaturação ocorre possivelmente pela energia fornecida pelas elevadas temperaturas de deposição associada a própria técnica de RMS que favorece o processo de formação dos filmes finos em condições fora de equilíbrio e, desta forma, permite a formação da solução sólida supersaturada (Fritze, 2020; Shang *et al.*, 2017).

Desta forma, a recristalização do material possivelmente tenha ocorrido em função da diminuição na espessura da camada amorfa de nitreto de Si com a formação da solução supersaturada, em função do aumento na temperatura de deposição, o que está de acordo com o observado por Hu (2002) (Hu *et al.*, 2002), sendo este, provavelmente, o mecanismo de endurecimento do material. O mecanismo de redução dos defeitos internos ao material pode ser o responsável pela tendência na diminuição nos valores de nanodureza para as amostras depositada a 700 °C.

5.2.4. Módulo de Elasticidade (E)

A variação nos valores de módulo de elasticidade (E) em função da temperatura de deposição segue um comportamento muito semelhante ao da nanodureza, com aumento significativo em seus valores à medida que a temperatura de deposição aumentou para 300 °C e 500 °C e uma tendência a diminuir para a deposição a 700 °C, mas ainda dentro da margem de erro.

Na Figura 30 são mostrados os valores de E para os revestimentos com adição de Si, depositados SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com os revestimentos de ZrN puro.

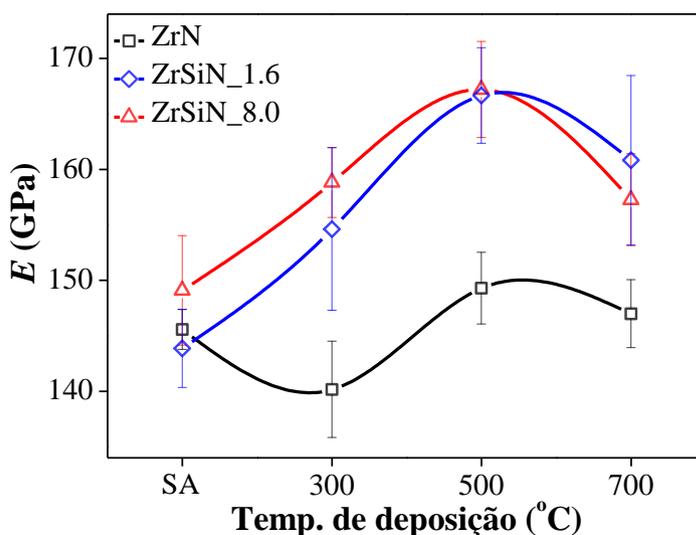


Figure 30: Resultados de módulo de elasticidade das amostras com adição de 1,6 e 8 at.% de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, 300 °C, 500 °C e 700 °C.

A partir dos resultados de H e E é possível estimar indiretamente a resistência ao desgaste e a tenacidade à fratura do material. Mais especificamente, a grandeza H^3/E^2 pode ser considerada um bom indicador da resistência ao desgaste do revestimento (Jin, Duan e Li, 2017).

Os resultados para a relação H^3/E^2 apresentada pelos revestimentos analisados no presente estudo, estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Razão H^3/E^2 para cada amostras, em função da temperatura de deposição.

Temp. de deposição (°C)	Amostra	H^3/E^2	Amostra	H^3/E^2	Amostra	H^3/E^2
SA	ZrN_SA	0,4	ZrSi_1.6_SA	0,7	ZrSiN_8.0_SA	0,4
300	ZrN_300	0,4	ZrSi_1.6_300	1,1	ZrSiN_8.0_300	1,5
500	ZrN_500	1,0	ZrSi_1.6_500	1,4	ZrSiN_8.0_500	1,3
700	ZrN_700	0,5	ZrSi_1.6_700	1,3	ZrSiN_8.0_700	0,6

Para que um filme fino seja considerado tenaz a fratura, com uma boa recuperação elástica e presumidamente resistente ao desgaste, ele deve apresentar um valor mínimo de 0,1 para a razão H^3/E^2 , este valor é considerado também um indicativo de boas propriedades tribológicas (Jin, Duan e Li, 2017; Mishra *et al.*, 2007). Na Tabela 9 é possível observar que todos os revestimentos apresentaram valores acima de 0,1, indicativo que são materiais com boa resistência ao desgaste mecânico e a fratura e com boas propriedades tribológicas.

5.2.5. Ensaios de Microabrasão do Tipo Calowear

Uma das principais observações a serem feitas antes de iniciar os ensaios tribológicos diz respeito à espessura dos revestimentos, de forma que os mesmos suportem a carga normal aplicada sobre sua superfície durante todo o tempo de ensaio (Andrade, 2008). Para o caso da utilização de cargas que variem de 1 N até 100 N, o ideal é que os filmes finos possuam uma espessura de, no mínimo 1 μm (Andrade, 2008; Banerjee e Chattopadhyay, 2015).

A partir dos resultados de RBS que permitem obter as espessuras, e dos parâmetros de deposição das amostras depositadas para as análises discutidas acima, foi possível estimar o tempo de deposição necessário para atingir a espessura mínima exigida pelos ensaios tribológicos. No presente trabalho, foram feitas estimativas de tempo de deposição para se obter filmes finos com aproximadamente 2 μm de espessura. Neste

sentido, apenas para comprovação destas espessuras, as amostras depositadas sobre aço inoxidável 304 exclusivamente para os testes tribológicos, foram submetidas a ensaios de microabrasão do tipo *calowear*.

De forma ilustrativa às demais amostras, na Figura 31 é mostrada o resultado de *calowear* para a amostras ZrSiN_8.0 depositada SA.

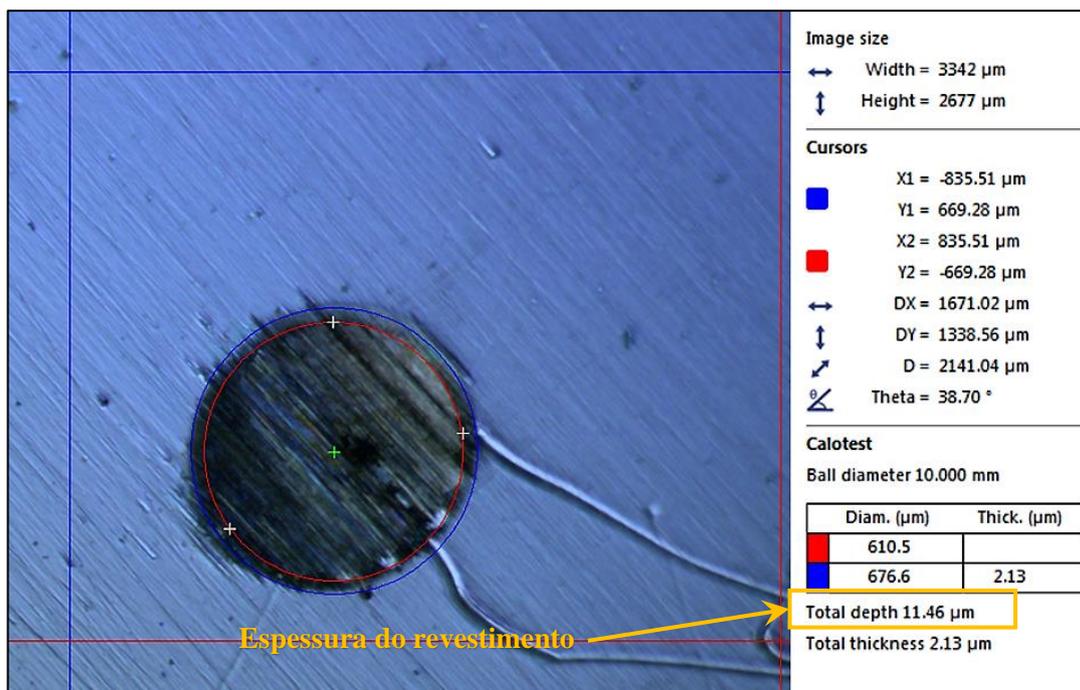


Figura 31: Resultado do ensaio de microabrasão do tipo *calowear* da amostra ZrSiN_8.0_SA.

Conforme indicado na figura, para a amostra ZrSiN_8.0_SA, a espessura medida foi de 2,13 µm, dentro da margem de erro admitida para a espessura estimada pelo tempo de deposição. De modo geral, a espessura média para todos os demais revestimentos, obtida pelo ensaio de microabrasão, foi de aproximadamente 2 µm.

5.2.6. Ensaios de Desgaste do Tipo Esfera-Sobre-Plano com Movimento Linear Recíproco (*Ball-on-Flat Reciprocating*)

Com o objetivo de verificar a influência da temperatura de deposição nas propriedades tribológicas dos revestimentos, foram realizados ensaios de desgaste do tipo esfera-sobre-plano com movimento linear recíproco (*ball-on-flat reciprocating*) e, na sequência, também foram realizados teste de riscamento (*scratch test*).

Os ensaios de desgaste, realizados em um tribômetro recíproco, foram feitos com objetivo de verificar a influência da temperatura de deposição no comportamento tribológico dos revestimentos de ZrSiN com adição de 1,6 at.% e 8 at.% de Si, em comparação com o ZrN puro. A principal finalidade do ensaio foi verificar o coeficiente

de atrito (μ) e a taxa de desgaste médio (K) dos revestimentos analisados. Nos ensaios foi utilizada como contracorpo uma esfera de aço cromo, os parâmetros de ensaio estão descritos na Metodologia do trabalho, conforme mostrado na Tabela 3.

Os valores de μ aqui descritos foram medidos após a estabilização das curvas de atrito, no chamado regime permanente de atrito, no qual as curvas atingem um patamar aproximadamente constante. Nos primeiros instantes dos ensaios, período chamado de *running-in*, geralmente as curvas de atrito ainda não estão estáveis e apresentam elevadas flutuações. Tais flutuações estão geralmente associadas à presença contaminantes superficiais, a rugosidade ou as camadas superficiais de óxidos instáveis, entre outros motivos que podem culminar na geração de resíduos e, juntamente com outros fatores, levam a dispersões e flutuações no coeficiente de atrito no período de *running-in* (Juste, 2012; Serra, 2019).

Na Figura 32 são apresentadas as curvas de atrito em função do tempo de ensaio para os revestimentos de ZrN.

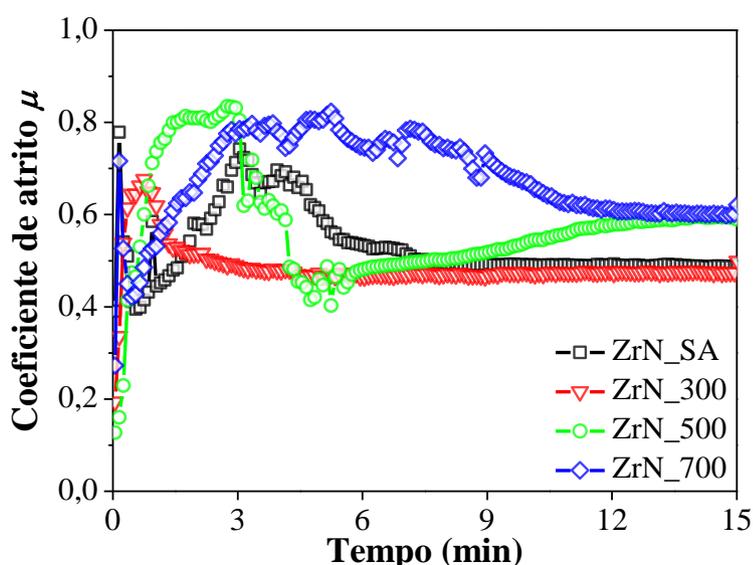


Figura 32: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras de ZrN depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em função do tempo de ensaio.

Os resultados mostram que, de forma geral, o aumento na temperatura de deposição provocou aumento nos valores do coeficiente de atrito dos revestimentos de ZrN puro. Para as amostras depositadas SA e a 300 °C os valores μ praticamente não sofreram alteração e se mantiveram dentro da margem de erro. Os valores registrados foram aproximadamente 0,49 e 0,47, respectivamente, o que está de acordo com a literatura (Jianxin *et al.*, 2008).

Com o aumento na temperatura de deposição para 500 °C e 700 °C foi observado um aumento no coeficiente de atrito das amostras, os valores de μ registrados foram de 0,56 e 0,60 respectivamente. Este aumento está possivelmente relacionado com o aumento na rugosidade superficial provocado pela microestrutura mista discutida no tópico 5.2.1, na qual ocorre a projeção de grãos globulares a partir da superfície, aumentando assim sua rugosidade (Menezes e Kailas, 2016; Wang *et al.*, 2008).

É possível observar essa diferença de rugosidade ao se analisar as imagens de MEV-FEG mostradas naquele tópico (ver Figura 24), entretanto, não foi possível obter os valores efetivos de rugosidade superficial e as afirmações são feitas com base na morfologia visualizada por MEV-FEG.

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de atrito em função do tempo de ensaio para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si em sua composição.

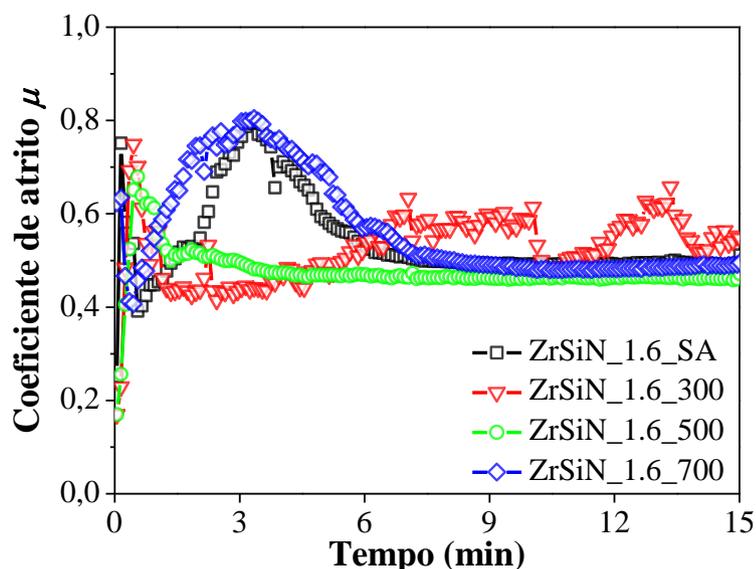


Figura 33: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras com adição de 1,6 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em função do tempo de ensaio.

Para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si, o revestimento depositado SA apresentou coeficiente de atrito muito próximo daqueles apresentados pelo ZrN puro, o valor de μ registrado foi de 0,49. Já para a deposição a 300 °C curva de atrito não chegou a atingir o regime permanente de atrito, foram observadas flutuações em toda a curva, indicativo de que pode ter ocorrido aderência de algum material na região de atrito, fazendo com que as flutuações ocorressem (Luo, 2010; Serra, 2019). Mesmo assim, o valor médio de μ medido foi de aproximadamente 0,50. Com o aumento na temperatura de deposição para 500 °C e 700 °C, os revestimentos apresentaram uma leve diminuição

nos valores de μ , em comparação com o ZrN, sendo 0,46 o menor valor mais baixo alcançado, para a amostra depositada a 500 °C.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de atrito em função do tempo de ensaio para as amostras com adição de 8 at.% de Si em sua composição.

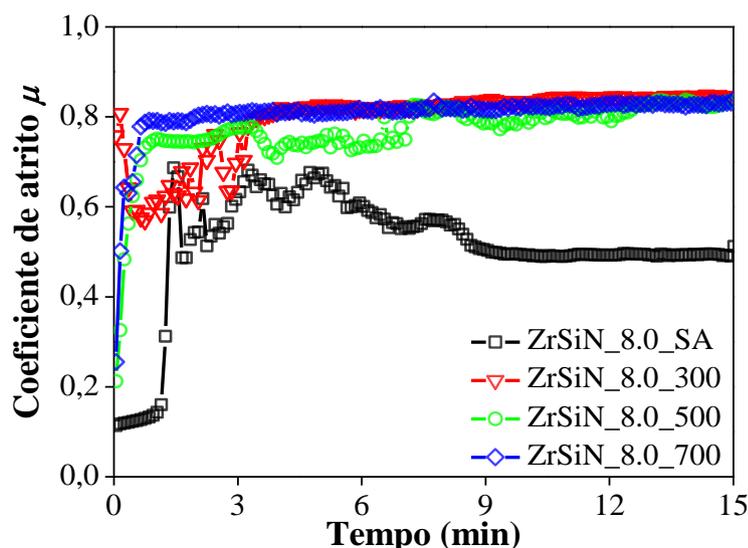


Figure 34: Curvas com a variação do coeficiente de atrito das amostras com adição de 8 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em função do tempo de ensaio.

Para a amostra ZrSiN_8.0_SA o coeficiente de atrito se manteve semelhante ao ZrN e ao ZrSiN_1.6, na ordem de 0,49. Já para as demais temperaturas de deposição foi observado aumento considerável nos valores μ , atingindo valores da ordem de 0,8.

As análises morfológicas por MEV-FEG mostraram que, para as amostras com 8 at.% de Si, ocorreu um aumento na rugosidade do material como resultado da formação da microestrutura mista com grãos colunares e globulares, conforme foi mostrado nas Figuras 22, 23 e 24 e discutido no tópico 5.2.1. Portanto, possivelmente esta rugosidade aumentada tenha atuado como mecanismo de aumento no coeficiente de atrito das amostras em questão (Menezes e Kailas, 2016; Wang *et al.*, 2008).

Na Tabela 10 são mostrados os valores μ para todos os revestimentos analisados, em função da temperatura de deposição, calculados a partir dos dados obtidos das curvas de atrito após o período de estabilização.

Tabela 10: Coeficientes de atrito das amostras analisadas.

Amostra	μ	Amostra	μ	Amostra	μ
ZrN_SA	0,49±0,02	ZrSi_1.6_SA	0,49±0,03	ZrSiN_8.0_SA	0,49±0,03
ZrN_300	0,47±0,03	ZrSi_1.6_300	0,50±0,02	ZrSiN_8.0_300	0,83±0,09
ZrN_500	0,56±0,01	ZrSi_1.6_500	0,46±0,03	ZrSiN_8.0_500	0,80±0,04
ZrN_700	0,60±0,03	ZrSi_1.6_700	0,48±0,05	ZrSiN_8.0_700	0,82±0,08

É importante observar que, apesar do comportamento das curvas de atrito ter sido muito parecido, relativamente aos períodos de *running-in* e ao regime permanente, o valor do coeficiente de atrito médio para cada amostra variou, de modo que, para amostras com o maior teor de Si essa variação foi bastante intensa, conforme pode ser visto na Tabela 10.

5.2.7. Perfilometria Ótica

As regiões de atrito, também chamadas de zonas ou trilhas de desgaste, foram submetidas a análises por perfilometria ótica. Na Figura 35 são mostrados os perfis em duas dimensões (2D) e em três dimensões (3D), e imagens de MEV da trilha de desgaste para a amostra ZrSiN_8.0 depositada a 700 °C. As imagens para as demais amostras foram aqui suprimidas por apresentarem comportamento muito semelhante.

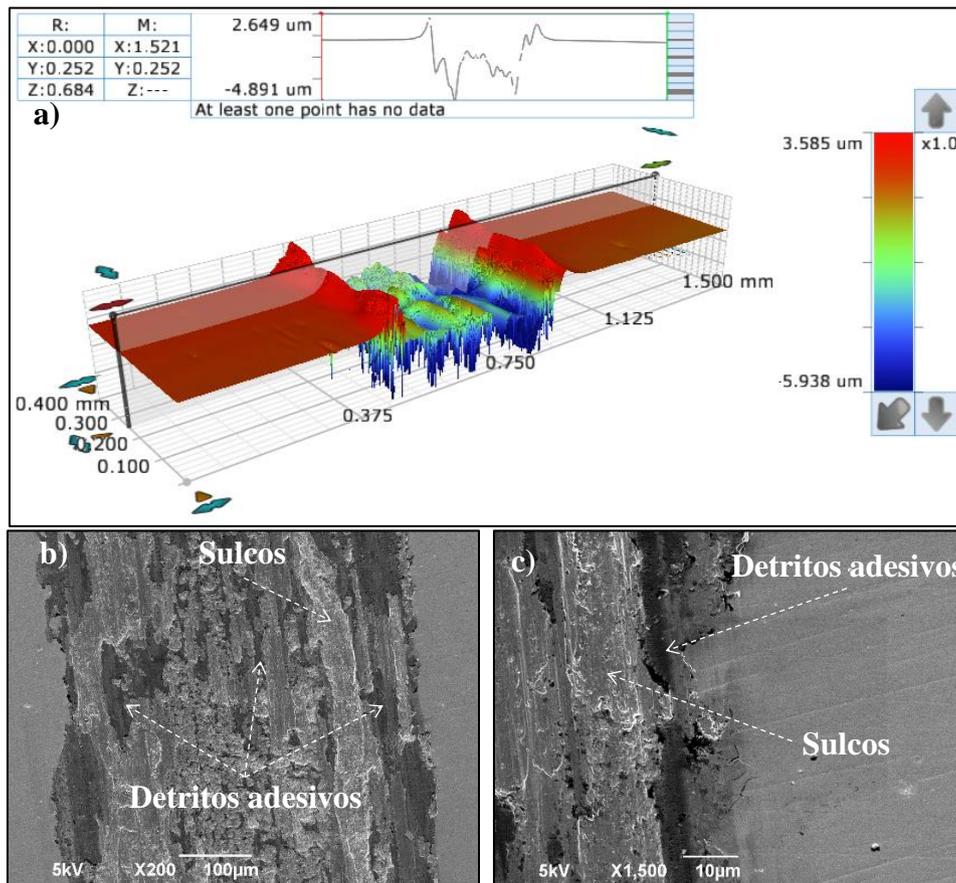


Figura 35: a) Perfis 2D e 3D da trilha de desgaste, b) imagens de MEV de toda a largura da trilha e c) imagens de MEV da borda da trilha de desgaste da amostra ZrSiN_8.0_700.

Os resultados mostraram uma grande transferência de material da esfera de aço para o filme, conforme pode ser observado nos perfis 2D e 3D da imagem de perfilometria ótica (Figura 35a), na qual se observa os detritos adesivos (*adhesive debris*) na forma de

elevações na região central da trilha de desgaste. Resultados semelhantes também foram relatados por Choi (2014) (Choi *et al.*, 2014).

Estes detritos podem ser observados também nas imagens de MEV, nas regiões mais escurecidas indicadas nas Figuras 35b e 35c. O material dos detritos adesivos pode formar uma tribocamada que pode ter contribuído para o aumento nos valores de coeficiente de atrito, conforme foi discutido no tópico anterior. Segundo Gomes (2012), estes detritos podem atuar como resíduos abrasivos capazes de produzir dispersões, flutuações e elevação no coeficiente de atrito ao longo do ensaio (Gomes, 2012).

Os sulcos indicados nas imagens de MEV são regiões constituídas pelo próprio filme fino desgastado, ou até mesmo pelo substrato no caso do completo rompimento do revestimento. Estas regiões não apresentam os detritos adesivos.

A ocorrência dos debris adesivos também pode estar associada à ocorrência do efeito de desgaste adesivo (*adhesive wear*) na região de atrito, este fenômeno consiste da adesão de material na forma de detritos que aderem à superfície dos revestimentos, transferido pela esfera de aço para o revestimento. O que também pode provocar um aumento nos valores de coeficiente de atrito, conforme observado para as amostras com 8 at.% de Si em sua composição (Pilloud, Pierson e Takadoum, 2006). Este comportamento também foi detectado por Archard (1953) (Archard, 1953) e Tomastik (2013) (Tomastik e Ctvrtlik, 2013).

A análise por perfilometria ótica objetiva também a obtenção de dados relativos às medidas de largura e profundidade médias das seções transversais de cada trilha de desgaste e, a partir destes dados, obter o volume médio de cada trilha (Serra, 2019). Para tanto, foram feitas cinco medidas em diferentes pontos distribuídos uniformemente ao longo de cada trilha de desgaste.

De posse destes dados e dos parâmetros do ensaio, é possível calcular a taxa de desgaste médio aproximada (K) para todas as amostras. Estes cálculos foram feitos a partir do modelo de Archard, utilizando a equação simplificada de Archard (equação 3.5) (Archard, 1953; Tomastik e Ctvrtlik, 2013).

Na Tabela 11 são mostrados os valores de volume médio calculados e, posteriormente, utilizados para o cálculo de K para todos os revestimentos analisados.

Tabela 11: Volume médio das trilhas de desgaste das amostras analisadas.

Amostra	Volume médio (m ³)	Amostra	Volume médio (m ³)	Amostra	Volume médio (m ³)
ZrN_SA	$3,91 \times 10^{-9}$	ZrSi_1.6_SA	$2,23 \times 10^{-8}$	ZrSiN_8.0_SA	$3,67 \times 10^{-10}$
ZrN_300	$4,11 \times 10^{-10}$	ZrSi_1.6_300	$2,61 \times 10^{-8}$	ZrSiN_8.0_300	$1,86 \times 10^{-8}$
ZrN_500	$3,60 \times 10^{-9}$	ZrSi_1.6_500	$4,45 \times 10^{-5}$	ZrSiN_8.0_500	$4,19 \times 10^{-8}$
ZrN_700	$2,69 \times 10^{-9}$	ZrSi_1.6_700	$1,12 \times 10^{-8}$	ZrSiN_8.0_700	$4,11 \times 10^{-8}$

Com os valores da força normal (4 N) e da distância total percorrida pelo contracorpo (9 m) durante os ensaios, e substituindo os dados da Tabela 11 na equação simplificada de Archard, foram calculadas as taxas de desgaste médio para todos os filmes finos analisados. Os resultados são apresentados na forma de diagramas na Figura 36, nos quais é mostrada a evolução de K em função da temperatura de deposição para todas as amostras analisadas.

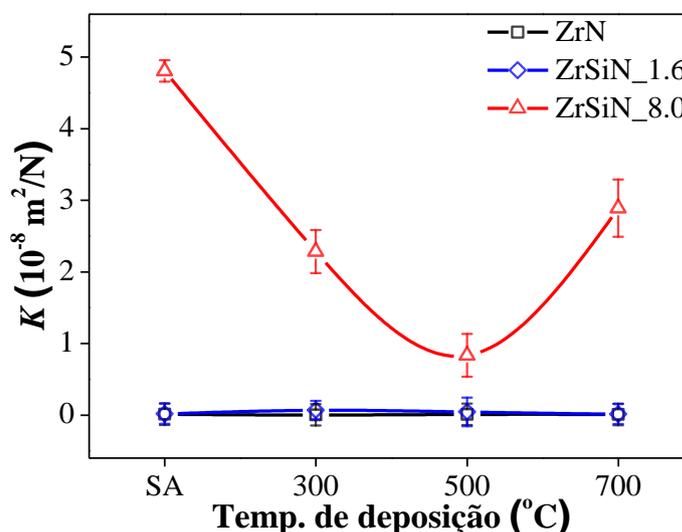


Figura 36: Taxa de desgaste médio K em função da temperatura de deposição para as amostras com adição de Si, em comparação com o ZrN puro, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e 700 °C.

Considerando o teor de Si adicionado aos revestimentos de ZrN, o valor da taxa de desgaste aumenta quando o teor deste elemento aumenta, passando de $0,017 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{N}$ para $4,81 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{N}$ para as amostras com os teores de 1,6 at.% e 8 at.% de Si, respectivamente, depositadas SA. Comportamento similar também foi observado por Choi (2014) (Choi *et al.*, 2014).

Os revestimentos de ZrN puro e com adição de 1,6 at.% de Si praticamente não sofreram desgaste, K apresenta valores bem próximos de zero. Este comportamento se repete para todas as temperaturas de deposição. Já os revestimentos com 8 at.% de Si em sua composição apresentam uma elevada taxa de desgaste quando depositadas SA,

seguida de uma diminuição nestes valores à medida que a temperatura aumentou até 500 °C, e volta a aumentar para a temperatura de 700 °C.

Estes resultados estão de acordo com o previsto pela relação dureza/módulo de elasticidade mostrados anteriormente na Tabela 9, e também justificam o aumento nos valores de coeficiente de atrito observados no tópico anterior.

De modo geral, é possível inferir que o aumento na temperatura de deposição não influenciou na taxa de desgaste dos filmes finos analisados, com exceção da amostra com 8 at.% de Si, cujo desgaste médio diminuiu gradualmente até 500 °C e voltou a crescer para a deposição a 700 °C. Esta foi a temperatura para a qual os revestimentos apresentaram a menor taxa de desgaste.

5.2.8. Teste de Riscamento (*Scratch Test*)

A força de adesão dos revestimentos, caracterizada pelos valores da carga crítica (L_c), foi determinada a partir dos ensaios de riscamento (*scratch test*) e os resultados foram analisados pelo método da sonda de emissão acústica (Shan *et al.*, 2015; Tomastik e Ctvrtlik, 2013). Para tanto, foram utilizados os dados gerados a partir dos gráficos da emissão acústica de cada amostra para verificar a ocorrência da primeira falha do revestimento, que está relacionada a carga crítica.

As Figuras 37 e 38 mostram gráficos típicos de emissão acústica em função da carga aplicada e a morfologia da trilha no ponto em que ocorre a primeira falha no revestimento (Shan *et al.*, 2016). Na Figura 37 é apresentado o gráfico da emissão acústica em função da carga aplicada, a micrografia da trilha e uma ampliação do ponto em que ocorre a primeira falha no revestimento, correspondente a L_c , para a amostra ZrN_700.

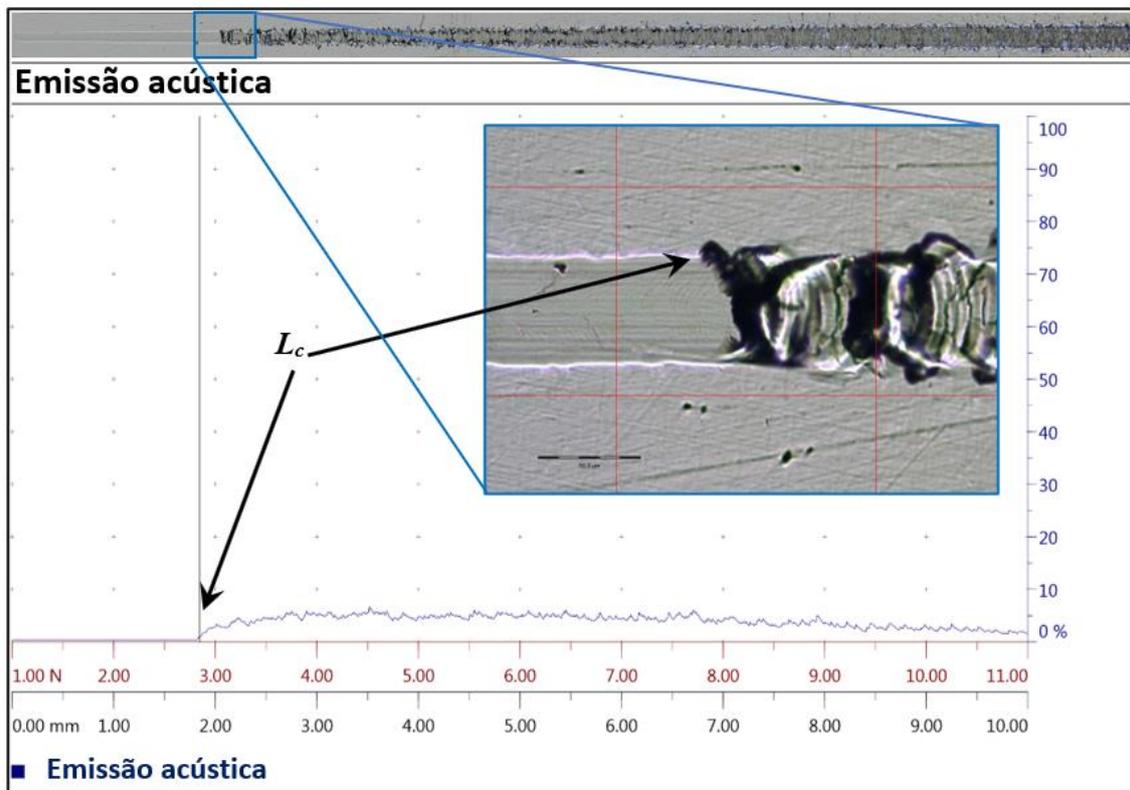


Figura 37: Gráfico da emissão acústica em função da carga aplicada, morfologia da trilha e uma ampliação do ponto em que ocorre a primeira falha no revestimento, correspondente a L_c , para a amostra ZrN_700.

O gráfico mostrado na Figura 37 foi obtido para a amostra com adição de 8 at.% de Si depositada a 700 °C. Na figura também é mostrada a micrografia da trilha e uma ampliação da região onde ocorreu a primeira falha no revestimento.

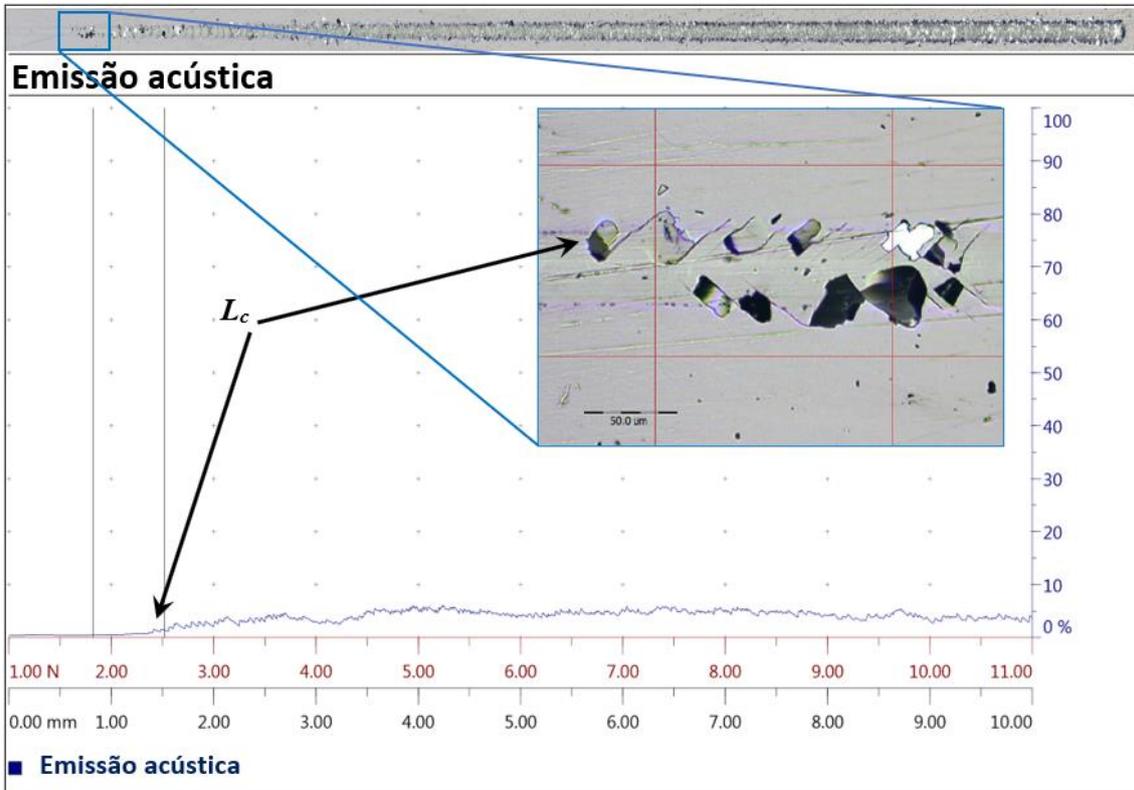


Figura 38: Gráfico da emissão acústica em função da carga aplicada, morfologia da trilha e uma ampliação do ponto em que ocorre a primeira falha no revestimento, correspondente a L_c , para a amostra de ZrSiN_8.0_700.

As demais amostras apresentaram comportamento muito semelhante, tanto com relação ao comportamento das curvas de emissão acústica quanto para a morfologia visual das primeiras falhas apresentadas, por este motivo foram aqui suprimidas.

A carga crítica L_c é determinada como a carga correspondente a um aumento repentino dos sinais de emissão acústica que representa a delaminação do revestimento, e representa a carga inicial que gera a trinca durante o ensaio (Shan *et al.*, 2016).

A partir da identificação da primeira falha para cada uma das amostras analisadas no presente estudo, foi possível estimar carga crítica L_c para os respectivos revestimentos, individualmente. Os valores obtidos são apresentados no histograma da Figura 39.

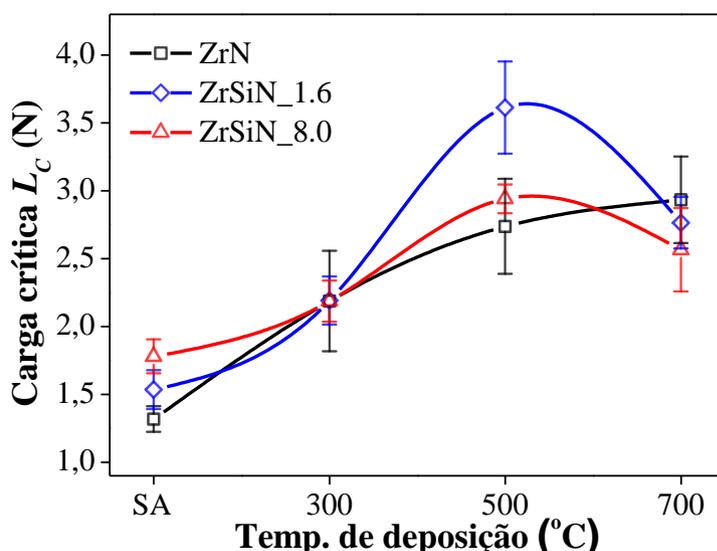


Figure 39: Carga crítica L_c em função da temperatura de deposição para as amostras depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e 700 °C.

Os resultados mostram que todos os revestimentos depositados SA apresentaram baixa carga crítica, o ZrN apresentou o menor valor de L_c entre eles, seguido dos revestimentos com 1,6 e 8 at.% de Si, respectivamente. Esta é uma característica típica de revestimentos duros e frágeis (Banerjee e Chattopadhyay, 2015). O melhor comportamento foi apresentado pela amostra ZrSiN_1.6_500 que apresentou o maior valor de L_c , os demais apresentaram valores dentro da margem de erro.

A elevada dureza contribui para que a ponta do indentador gere tensões que se propagam da superfície do filme até o substrato, produzidas pelas menores deformações plásticas superficiais. Isso pode provocar a propagação de trincas ao longo da espessura do revestimento, o que acarreta em deslocamento de pequenas partes do material, conforme pode ser observado, por exemplo, no *insert* da Figura 38 (Banerjee e Chattopadhyay, 2015; Tomastik e Ctvrtlik, 2013).

Com o aumento da temperatura de deposição para 300 °C, é observado um leve aumento na carga crítica de todos os revestimentos. Nos ensaios, todos apresentaram a primeira falha ao atingirem aproximadamente o mesmo valor de L_c . Este efeito pode estar associado provavelmente a diminuição dos defeitos na rede cristalina e, conseqüentemente, uma diminuição nas tensões residuais do material, provocado pelo aumento na temperatura de deposição (Ran *et al.*, 2019).

Para as deposições a 500 °C, mais uma vez todos os revestimentos apresentaram aumento nos valores de carga crítica, de modo que as amostras com 1,6 e 8 at.% de Si apresentaram os maiores valores, respectivamente. Este efeito provavelmente ocorreu pelo efeito de refinamento de grãos provocado pelo aumento da temperatura de deposição

associado a adição do Si. Comportamento semelhante também foi observado em outros materiais como, por exemplo, o Si-C-N estudado por Mishra (2007) (Mishra *et al.*, 2007).

Já as deposições a 700 °C todos os revestimentos voltaram a apresentar valores de carga crítica muito próximos. Aqueles com adição de Si apresentaram valores ligeiramente menores do que o ZrN puro. Os resultados observados estão de acordo com a tenacidade e resistência à fratura determinada indiretamente pela relação H^3/E^2 , conforme mostrado na Tabela 9. São resultados próximos dos encontrados para outros materiais duros, como é o caso dos revestimentos CrN/TiN estudados por Ou (2016) (Ou *et al.*, 2016).

A partir dos resultados é possível observar que, de uma forma geral, a temperatura de deposição influenciou positivamente na resistência a falhas nos filmes finos, a partir do aumento nos valores de L_c dos revestimentos analisados. A temperatura de 500 °C foi a que apresentou melhores resultados, com maiores valores de carga crítica, o que significa revestimentos com maior força de adesão ao substrato.

5.3. Ensaio de Oxidação

Em um trabalho desenvolvido e publicado anteriormente por Neto (2018), revestimentos de ZrN e Zr-Si-N com diversos teores de Si, depositados sem aquecimento externo de substrato, foram submetidos a ensaios de oxidação em temperaturas que variaram de 500 °C a 800 °C (Neto *et al.*, 2018).

No estudo foi constatado que os revestimentos de ZrN puros e também aqueles com adição de Si em teores muito próximos aos utilizados no presente estudo foram completamente oxidados após serem submetidos a ensaios de oxidação a 600 °C (Neto *et al.*, 2018).

No presente estudo foram repetidos os ensaios de oxidação na mesma temperatura (600 °C), com o objetivo de verificar se o aquecimento do substrato nas deposições afetaria ou não na resistência à oxidação dos revestimentos estudados, sendo que após os ensaios, os revestimentos foram submetidos a caracterização GIXRD.

Na Figura 40 são mostrados os difratogramas dos revestimentos de ZrN depositados a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com aqueles depositados sem aquecimento externo de substrato.

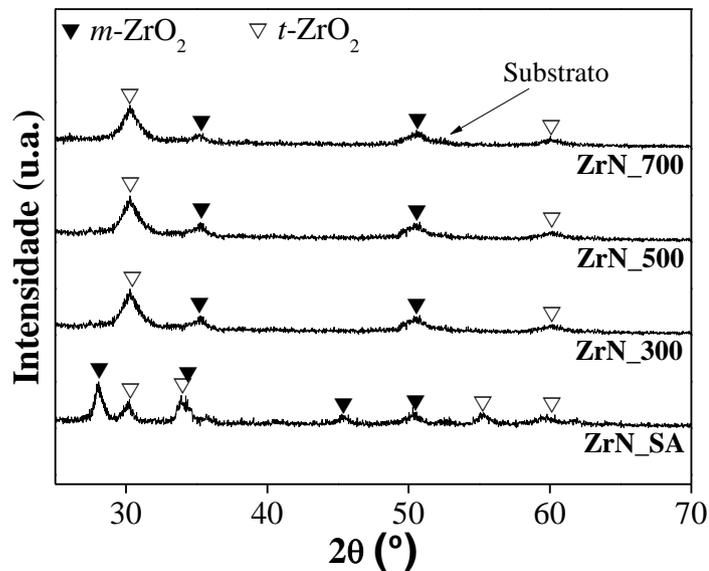


Figure 40: Resultados de GIXRD para as amostras de ZrN puro depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

A partir dos resultados é possível concluir que todas as amostras de ZrN puro oxidaram, uma vez que os picos de difração observados são apenas os referentes ao óxido de zircônio (ZrO_2). São detectadas as duas principais fases do ZrO_2 , a monoclínica ($m-ZrO_2$) e a tetragonal ($t-ZrO_2$). Os resultados foram comparados com as fichas cristalográficas padrão PDF 65-1023 e PDF 71-1282 para o óxido de zircônio em suas fases monoclínica e tetragonal, respectivamente. Resultados semelhantes também foram observados por Saladukhin (2017) (Saladukhin *et al.*, 2017) e por Musil (2012) (Musil, 2012).

As amostras também foram submetidas à análise morfológica por MEV. A Figura 41 mostra a imagem de MEV para a amostra de ZrN depositada a 700 °C. As demais amostras apresentam morfologia bastante similar, por este motivo não são apresentadas no texto.

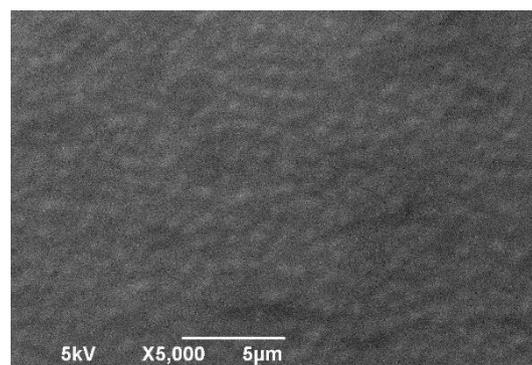


Figure 41: Imagem de MEV da amostra de ZrN_700, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

Os resultados mostram a formação de pequenas bolhas distribuídas uniformemente por toda a superfície de todas as amostras. Estas bolhas são formadas possivelmente pelo excesso de gás nitrogênio liberado pelas reações de oxidação (Freitas, 2016).

Na Figura 42 são apresentados os resultados de GIXRD para as amostras com 1,6 at.% de Si depositadas a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, em comparação com a deposição SA.

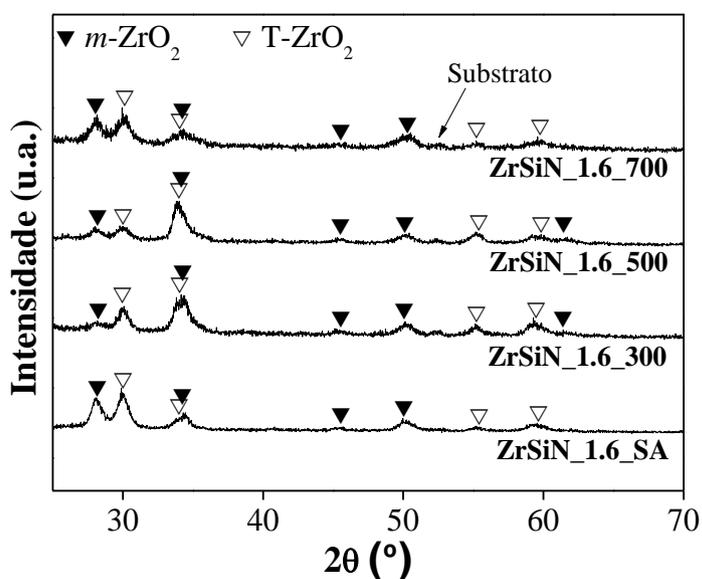


Figura 42: Resultados de GIXRD para as amostras com adição de 1,6 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

De forma muito similar ao ZrN puro, após os ensaios de oxidação, os padrões de difração não aparecem nenhum pico referente ao ZrN, são observados apenas os picos relativos ao *t*-ZrO₂ e ao *m*-ZrO₂ para todas as temperaturas de deposição. Ou seja, para as amostras com adição de pequenos teores de Si de até 1,6 at.%, a temperatura de deposição parece não ter sido capaz de influenciar na resistência à oxidação dos revestimentos. Os resultados estão de acordo com observados por Neto (2018) (Neto *et al.*, 2018) e por Freitas (2016) (Freitas, 2016).

Com objetivo de verificar a morfologia superficial dos revestimentos após os ensaios de oxidação, as amostras também foram submetidas a análise morfológica por MEV. A Figura 43 mostra uma micrografia da amostra com adição de 1,6 at.% de Si depositada a 700 °C. Todas as demais amostras apresentaram comportamento muito semelhante e, por este motivo, não foram aqui apresentadas.

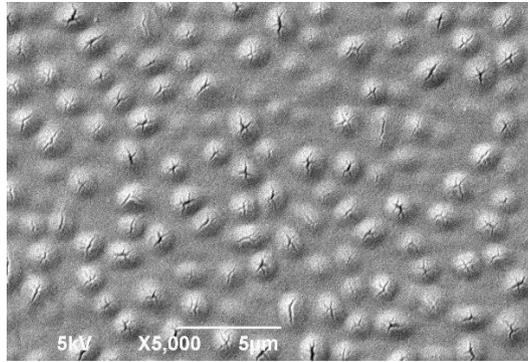


Figura 43: Imagem de MEV da amostra de ZrSiN_{1.6_700}, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

Os resultados mostraram que, de forma similar as amostras do ZrN puro, os revestimentos com adição de 1,6 at.% de Si também apresentam a formação de bolhas, porém, são bolhas maiores e que se rompem em trincas no topo das mesmas, o que pode provocar a exposição do substrato e, conseqüentemente, a degradação das propriedades apresentadas pelo revestimento (Freitas, 2016; Neto *et al.*, 2018).

As amostras com adição de 8 at.% de Si também foram analisadas por GIXRD após os ensaios de oxidação. Os resultados obtidos em todas as temperaturas de deposição, em comparação com a amostra depositada sem aquecimento externo de substrato, são mostrados no difratograma da Figura 44.

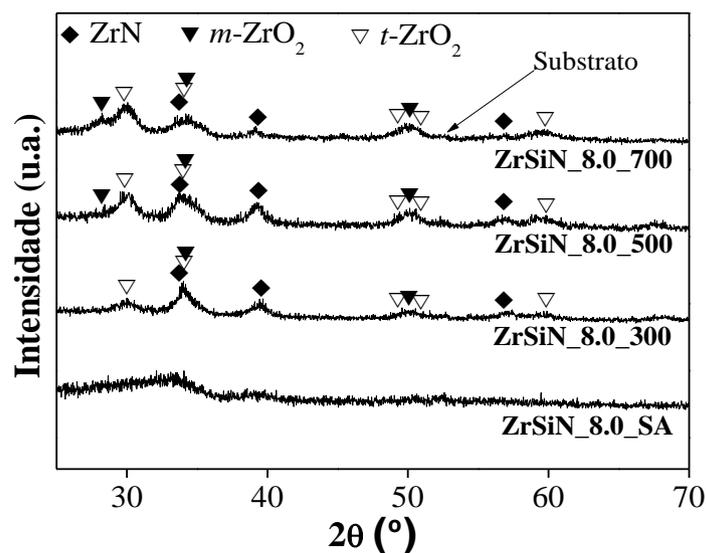


Figura 44: Resultados de GIXRD para as amostras com adição de 8 at.% de Si, depositadas SA, a 300 °C, 500 °C e a 700 °C, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

Para este teor de Si, nos resultados de GIXRD já é possível observar indícios da formação do ZrN cristalino, a partir do aumento na temperatura de deposição. O revestimento depositado SA aparece completamente amorfo, nenhum pico de difração é identificado, já para as temperaturas a partir 300 °C começam a surgir os picos de difração

nas direções dos planos (111), (200) e (220) correspondentes ao ZrN cúbico (PDF 35-753), além dos picos associados ao óxido de zircônio nas fases *m*-ZrO₂ e *t*-ZrO₂.

Os resultados indicam, portanto, que para esta composição, o aumento na temperatura de deposição a partir de 300 °C começa a contribuir para a resistência à oxidação dos revestimentos. Neste sentido, a formação da solução sólida supersaturada de Si é, possivelmente, um dos mecanismos que favorecem a recristalização e a resistência à oxidação pelos filmes finos depositados a partir dos 300 °C.

No caso, a supersaturação promove uma redução significativa de vacâncias na estrutura do material, o que diminui as chances de ligações com o oxigênio e, conseqüentemente, da formação dos óxidos. Situação que confere ao material uma elevada estabilidade (Héau *et al.*, 1999).

As amostras também foram submetidas a análise por MEV com objetivos de verificar sua morfologia superficial. Na Figura 45 é mostrada a micrografia de MEV referente a amostra com 8 at.% de Si depositada a 700 °C. As demais amostras foram aqui suprimidas por apresentarem comportamento semelhante.

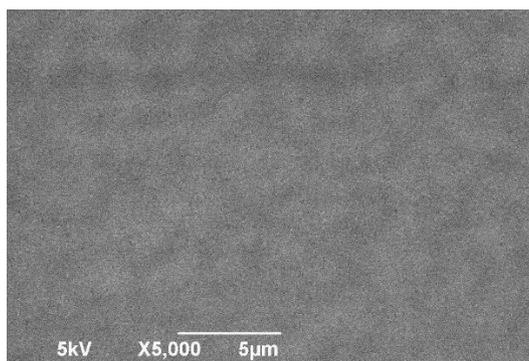


Figura 45: Imagem de MEV da amostra de ZrSiN_8.0_700, após os ensaios de oxidação a 600 °C.

Diferentemente das amostras de ZrN puro e daquelas com adição de 1,6 at.% de Si, nas micrografias das amostras com 8 at.% de Si não é mais possível observar a formação das bolhas, trincas ou delaminações, e os filmes finos se mostram bastante uniformes. Isto indica que, neste caso, houve uma menor degradação dos revestimentos a partir das reações de oxidação. O que corrobora com os resultados de GIXRD, no qual foi observado a fase cúbica do ZrN juntamente com seu óxido.

5.3.1. Tamanhos de Cristalitos das Amostras Oxidadas

A literatura mostra que a fase tetragonal do óxido de zircônio só é estável a temperaturas muito elevadas, a partir de 1120 °C (Garvier e Nicholson, 1972). Logo, para os ensaios realizados a 600 °C a fase monoclinica deveria ser a única observada.

No entanto, Pilloud (2004) afirma que é possível estabilizar a zircônia tetragonal em temperaturas abaixo de 1120 °C, desde que o material possua tamanhos de cristalitos muito reduzidos, da ordem de alguns nanômetros (Pilloud *et al.*, 2004).

Este efeito é possível em filmes finos oxidados a baixas temperaturas porque a energia superficial da *m*-ZrO₂ é mais elevada do que da *t*-ZrO₂. Assim, quando os cristalitos são muito pequenos, com tamanhos máximos de 12 nm, a fim de minimizar a energia superficial dos filmes, o sistema promove a estabilização da fase *t*-ZrO₂ (Garvie, 1965; Pilloud *et al.*, 2004).

Portanto, uma vez que as análises de GIXRD das amostras oxidadas mostraram a presença do óxido de zircônio na sua fase tetragonal nos revestimentos analisados no presente estudo, foi considerado necessário verificar seus tamanhos de cristalitos (*T*) das amostras após os ensaios de oxidação, a fim de justificar a presença do *t*-ZrO₂.

Com os dados de GIXRD das amostras oxidadas e utilizando-se o método de Scherrer, foram calculados os valores de *T* para as amostras analisadas após os ensaios de oxidação. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Tamanhos de cristalitos *T* após ensaios de oxidação a 600 °C.

Amostra	<i>T</i>	Amostra	<i>T</i>	Amostra	<i>T</i>
ZrN_SA	11,6	ZrSi_1.6_SA	8,1	ZrSiN_8.0_SA	-
ZrN_300	9,4	ZrSi_1.6_300	7,3	ZrSiN_8.0_300	6,7
ZrN_500	5,9	ZrSi_1.6_500	7,4	ZrSiN_8.0_500	6,0
ZrN_700	5,7	ZrSi_1.6_700	7,2	ZrSiN_8.0_700	4,7

Os resultados mostram que as amostras oxidadas apresentam tamanhos de cristalitos muito reduzidos, com valores abaixo de 12 nanômetros. Desta forma, provavelmente é este o principal fator que contribuiu para a formação e estabilização do óxido de zircônio na fase tetragonal nos ensaios de oxidação à temperatura de 600 °C (Garvie, 1965; Musil, 2012; Pilloud *et al.*, 2004).

6. CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo depositar e avaliar a influência de temperatura de deposição nas propriedades e na resistência á oxidação de filmes finos de $Zr_{1-x}Si_xN$. A partir das análises dos resultados obtidos após as caracterizações das amostras foi possível concluir que os mesmos foram depositados com sucesso por meio da técnica de *magnetron sputtering* reativo e a adição do Si ao ZrN nos teores pretendidos de 1,6 e 8 at.% foram alcançados de forma bem sucedida.

Foi constatado que as amostras com adição de 8 at.% de Si eram completamente amorfas quando depositadas SA, característica associada a grande quantidade do nitreto de Si segregado nos contornos de grãos do ZrN, e que recristalizaram com o aumento na temperatura de deposição, voltando a apresentar a fase cúbica do ZrN. Este comportamento indica que foi possível aumentar a quantidade do Si em solução sólida na matriz do ZrN e, desta forma, reduzir o nitreto de silício segregado a partir de uma solução sólida supersaturada em Si.

Estas amostras também apresentaram uma grande redução nos tamanhos de cristalitos e, com isto, um aumento significativo nos valores de dureza do material à medida que a temperatura de deposição aumentou. Sendo o melhor resultado apresentado pela amostra depositada a 300 °C (ZrSiN_8.0_300) que também apresentou o menor tamanho de cristalito.

Os ensaios tribológicos mostraram que a temperatura de deposição contribuiu para o aumento no coeficiente de atrito das amostras com 8 at.% de Si. Este efeito possivelmente ocorreu em função do aumento na rugosidade superficial destas amostras provocado pela projeção de grãos do tipo globular, conforme foi observado nas análises de MEV-FEG. Comportamento semelhante também foi observado para a taxa de desgaste do material e para a força de adesão ao substrato. Nestes casos, as amostras com 1,6 at.% de Si apresentaram resultados muito próximos ao ZrN puro e, portanto, foram as amostras com melhores resultados tribológicos.

Após os ensaios de oxidação, análises de GXRD mostraram que as amostras de ZrN puro e com adição de 1,6 at.% de Si oxidaram completamente. Já aquelas com adição de 8 at.% de Si apresentaram os melhores resultados, uma vez que começaram a resistir à oxidação com o aumento na temperatura de deposição a partir de 300 °C. Este comportamento pode ter ocorrido em função da formação de uma solução sólida supersaturada com o aumento na temperatura de deposição, o que diminui

significativamente o número de vacâncias na estrutura do material e, conseqüentemente, diminui as chances de ligação com o oxigênio para a formação de óxidos.

6.1. Perspectivas de Estudos Futuros

Há a perspectiva de realizar futuramente um estudo ainda mais aprofundado do material a partir das caracterizações dos mesmos por:

- a) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS);
- b) Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

REFERÊNCIAS

- ABADIAS, G.; IVASHCHENKO, V. I.; BELLIARD, L.; DJEMIA, P. Structure, phase stability and elastic properties in the $Ti_{1-x}Zr_xN$ thin-film system: Experimental and computational studies. **Acta Materialia**, v. 60, n. 15, p. 5601–5614, set. 2012.
- ABADIAS, G.; TSE, Y. Y.; GUÉRIN, P.; PELOSIN, V. Interdependence between stress, preferred orientation, and surface morphology of nanocrystalline TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 11, jun. 2006.
- ABDALLAH, B.; NADDAF, M.; A-KHARROUB, M. Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrN_x films deposited by Ar/N₂ vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 298, p. 55–60, mar. 2013.
- ANDERSSON, S. **AJA Orion , change of targets and some common errors**. Disponível em: <https://www.nanophys.kth.se/nanolab/aja/manual-web/change-target-sebbe/target_change_and_common_err.html>. Acesso em: 24 abr. 2021.
- ANDRADE, M. DE F. G. DA C. **Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efectuados por PVD**, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia , Universidade do Porto, Porto, PT, 2008.
- ANICÉZIO, T. M. F. DE. **Avaliação da Resistência ao Desgaste Microabrasivo da Liga Ti-12Cr Revestida por Filmes Finos de TiN E CrN**. Tese de D.Sc., Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, BR, 2015.
- ARCHARD, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, ago. 1953.
- ARIZA, R.; DANIEL, J.; MELLO, B. DE; MALDONADO, K.; GUIMARÃES, F. Avaliação da Resistência ao Desgaste de Pisos Cerâmicos através da Resistência Equivalente aos Padrões de Dureza Mohs. v. 9, n. 1, p. 16–20, 2004.
- BANERJEE, T.; CHATTOPADHYAY, A. K. Structural, mechanical and tribological properties of pulsed DC magnetron sputtered $TiN-WS_x/TiN$ bilayer coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 282, p. 24–35, nov. 2015.

BARSHILIA, H. C.; DEEPTHI, B.; ARUN PRABHU, A. S.; RAJAM, K. S. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 1–2, p. 329–337, set. 2006.

BARSHILIA, H. C.; SURYA PRAKASH, M.; POOJARI, A.; RAJAM, K. . Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process. **Thin Solid Films**, v. 460, n. 1–2, p. 133–142, jul. 2004.

BIRKHOLZ, M. **Thin Film Analysis by X-Ray Scattering**. Weinheim: Wiley, 2005.

BUNSHAH, R. F. **Handbook Of Deposition Technologies For Films And Coatings**. Second Edi ed. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications, 1994.

CARVALHO, P.; CHAPPÉ, J. M.; CUNHA, L.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; ALPUIM, P.; VAZ, F.; ALVES, E.; ROUSSELOT, C.; ESPINÓS, J. P.; GONZÁLEZ-ELIPE, A. R. Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 10, p. 104907, 15 maio 2008.

CHANG, L.-C.; ZHENG, Y.-Z.; CHEN, Y.-I.; CHANG, S.-C.; LIU, B.-W. Bonding Characteristics and Chemical Inertness of Zr–Si–N Coatings with a High Si Content in Glass Molding. **Coatings**, v. 8, n. 5, p. 181, 11 maio 2018.

CHE, M. **Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2. ed. Weinheim: Wiley, 2012.

CHEN, Y.-I.; CHANG, S.-C.; CHANG, L.-C. Oxidation resistance and mechanical properties of Zr–Si–N coatings with cyclic gradient concentration. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 168–173, jun. 2017.

CHEN, Y. I.; CHANG, S. C.; CHANG, L. C. Oxidation resistance and mechanical properties of Zr–Si–N coatings with cyclic gradient concentration. **Surface and Coatings Technology**, v. 320, p. 168–173, 2017.

CHENG, Y. H.; TAY, B. K.; LAU, S. P. Influence of deposition temperature on the structure and internal stress of TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 20, n. 4, p. 1270–1274, jul. 2002.

CHOI, H.; JANG, J.; ZHANG, T.; KIM, J.-H.; PARK, I.-W.; KIM, K. H. Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr–Si–N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system. **Surface and Coatings Technology**, v. 259, Part C, p. 707–713, nov. 2014.

CHUNG, C. K.; CHANG, H. C.; CHANG, S. C.; LIAO, M. W. Evolution of enhanced crystallinity and mechanical property of nanocomposite Ti–Si–N thin films using magnetron reactive co-sputtering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 537, p. 318–322, out. 2012.

CUI, X.; JIN, G.; HAO, J.; LI, J.; GUO, T. The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr–Si–N films. **Surface and Coatings Technology**, v. 228, n. SUPPL.1, p. S524–S528, ago. 2013.

DONG, Y.; ZHAO, W.; LI, Y.; LI, G. Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N composite films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 14, p. 5057–5062, maio 2006.

DONG, Y.; ZHAO, W.; YUE, J.; LI, G. Crystallization of Si₃N₄ layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN/Si₃N₄ nanomultilayers. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 12, p. 121916, 18 set. 2006.

FLINK, A.; LARSSON, T.; SJÖLÉN, J.; KARLSSON, L.; HULTMAN, L. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5–6, p. 1535–1542, nov. 2005.

FREITAS, F. G. R. **Influência do Teor de Silício em Filmes Finos de Nitreto de Zircônio Depositados por Magnetron Sputtering Reativo**. Tese de D.Sc., Dep. de Ciência e Eng. de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2016.

FREITAS, F. G. R.; HÜBLER, R.; SOARES, G.; CONCEIÇÃO, A. G. S.; VITÓRIA, E. R.; CARVALHO, R. G.; TENTARDINI, E. K. Structural and Mechanical Properties of Zr-Si-N Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering. **Materials Research**, v. 18, n. suppl 2, p. 30–34, 23 out. 2015.

FRITZE, S. **Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Sputtered Refractory Metal Thin Films**. M.Sc. dissertation, Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2020.

GARVIE, R. C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 1238–1243, 1 abr. 1965.

GARVIER, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase Analysis in Zirconia Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 6, p. 303–305, jun. 1972.

GHAFOOR, N.; PETROV, I.; KLENOV, D. O.; FREITAG, B.; JENSEN, J.; GREENE, J. E.; HULTMAN, L.; ODÉN, M. Self-organized anisotropic $(\text{Zr}_{1-x}\text{Si}_x)\text{N}_y$ nanocomposites grown by reactive sputter deposition. **Acta Materialia**, v. 82, p. 179–189, jan. 2015.

GOLDFARB, I.; PELLEG, J.; ZEVIN, L.; CROITORU, N. Lattice distortion in thin films of IVB metal (Ti, Zr, Hf) nitrides. **Thin Solid Films**, v. 200, n. 1, p. 117–127, maio 1991.

GOLOSOV, D. A.; MELNIKOV, S. N.; DOSTANKO, A. P. Calculation of the elemental composition of thin films deposited by magnetron sputtering of mosaic targets. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 48, n. 1, p. 52–59, 27 fev. 2012.

GOMES, R. J. N. **Efeito Da Temperatura Na Resistência Ao Desgaste De Ligas A Base De Cobalto.**, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, BR, 2012.

HÉAU, C.; FILLIT, R. Y.; VAUX, F.; PASCARETTI, F. Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 120–121, p. 200–205, nov. 1999.

HENINI, M. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. **Microelectronics Journal**, v. 31, n. 3, p. 219, mar. 2000.

HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. 1. ed. Porto Alegre: Biblioteca Geociências - UFRGS, 2014.

HU, X.; HAN, Z.; LI, G.; GU, M. Microstructure and properties of Ti–Si–N nanocomposite films. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 20, n. 6, p. 1921, 2002.

HULTMAN, L. Thermal stability of nitride thin films. **Vacuum**, v. 57, n. 1, p. 1–30, abr. 2000.

JIANXIN, D.; JIANHUA, L.; JINLONG, Z.; WENLONG, S.; MING, N. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes. **Wear**, v. 264, n. 3–4, p. 298–307, fev. 2008.

JIN, J.; DUAN, H.; LI, X. The influence of plasma nitriding on microstructure and properties of CrN and CrNiN coatings on Ti6Al4V by magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 136, p. 112–120, 2017.

JUSTE, K. R. DE C. **Caracterização Tribológica da Lubrificação Sólida**. Tesede D.Sc., Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia -MG, BR, 2012.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, v. 246, n. 1–2, p. 1–11, nov. 2000.

LIN, Y.-W.; HUANG, J.-H.; YU, G.-P. Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 24, p. 7308–7311, out. 2010.

LUO, D. **Selection of coatings for tribological applications.**, D.Sc. Thesis, Ecole Centrale de Lyon, Lyon, France, 2009.

LUO, Q. Origin of Friction in Running-in Sliding Wear of Nitride Coatings. **Tribology Letters**, v. 37, n. 3, p. 529–539, 25 mar. 2010.

MAE, T.; NOSE, M.; ZHOU, M.; NAGAE, T.; SHIMAMURA, K. The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 954–958, jul. 2001.

MAKHLOUF, A. S. H. Current and advanced coating technologies for industrial applications. *In: Nanocoatings and Ultra-Thin Films.*, 1th ed., Elsevier, 2011. p. 3–23.

MANN, A. B. Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films. *In: Nanotribology and Nanomechanics I*. 3. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 391–437.

MARTIN, P. M. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. 3. ed. USA: Elsevier, 2000.

MATTOX, D. M. **Handbook Of Physical Vapor Deposition (Pvd) Processing**. 1. ed. Westwood: Noyes Publications, 1998.

MAYER, M. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). **Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association, Garching, Germany**. May, p. 19–30, 2003.

MAYRHOFER, P. H.; STOIBER, M.; MITTERER, C. Age hardening of PACVD TiBN thin films. **Scripta Materialia**, v. 53, n. 2, p. 241–245, jul. 2005.

MEERBEEK, B. VAN; WILLEMS, G.; CELIS, J. P.; ROOS, J. R.; BRAEM, M.; LAMBRECHTS, P.; VANHERLE, G. Assessment by Nano-indentation of the Hardness and Elasticity of the Resin-Dentin Bonding Area. **Journal of Dental Research**, v. 72, n. 10, p. 1434–1442, 8 out. 1993.

MENEZES, P. L.; KAILAS, S. V. Role of surface texture and roughness parameters on friction and transfer film formation when UHMWPE sliding against steel. **Biosurface and Biotribology**, v. 2, n. 1, p. 1–10, mar. 2016.

MISHRA, S. K.; SHEKHAR, C.; RUPA, P. K. P.; PATHAK, L. C. Effect of pressure and substrate temperature on the deposition of nano-structured silicon–carbon–nitride superhard coatings by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 11, p. 4738–4744, abr. 2007.

MUSIL, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 50–65, ago. 2012.

MUSIL, J. Flexible hard nanocomposite coatings. **RSC Advances**, v. 5, n. 74, p. 60482–60495, 2015.

MUSIL, J.; DANIEL, R. Structure and mechanical properties of magnetron sputtered Zr–Ti–Cu–N films. **Surface and Coatings Technology**, v. 166, n. 2–3, p. 243–253, mar.

2003.

MUSIL, J.; DANIEL, R.; ZEMAN, P.; TAKAI, O. Structure and properties of magnetron sputtered Zr–Si–N films with a high (≥ 25 at.%) Si content. **Thin Solid Films**, v. 478, n. 1–2, p. 238–247, maio 2005.

MUSIL, J.; VLČEK, J. Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 142–144, p. 557–566, jul. 2001.

MUSIL, J.; VLČEK, J.; REGENT, F.; KUNC, F.; ZEMAN, H. Hard Nanocomposite Coatings Prepared by Magnetron Sputtering. **Key Engineering Materials**, v. 230–232, p. 613–622, out. 2002.

NETO, P. C. DA S. **Efeito da adição de háfnio na estrutura, resistência ao desgaste e oxidação a altas temperaturas em filmes finos de MoS₂**. Tesede de D.Sc., Dep. de Ciência e Egen. de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, BR, 2019.

NETO, P. C. S.; FREITAS, F. G. R.; FERNANDEZ, D. A. R.; CARVALHO, R. G.; FELIX, L. C.; TERTO, A. R.; HUBLER, R.; MENDES, F. M. T.; SILVA JUNIOR, A. H.; TENTARDINI, E. K. Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with different Si content. **Surface and Coatings Technology**, v. 353, p. 355–363, nov. 2018.

NJOROGE, E. G.; THERON, C. C.; MALHERBE, J. B.; NDWANDWE, O. M. Kinetics of solid-state reactions between zirconium thin film and silicon carbide at elevated temperatures. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 332, February, p. 138–142, ago. 2014.

NOSE, M.; CHIOU, W. A.; ZHOU, M.; MAE, T.; MESHII, M. Microstructure and mechanical properties of Zr–Si–N films prepared by rf-reactive sputtering. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 20, n. 3, p. 823–828, maio 2002.

NOSE, M.; ZHOU, M.; NAGAE, T.; MAE, T.; YOKOTA, M.; SAJI, S. Properties of Zr–Si–N coatings prepared by RF reactive sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 132, n. 2–3, p. 163–168, out. 2000.

OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2002.

OLIVEIRA, B. F. **Efeito Dos Tratamentos Térmicos Sobre a Microestrutura E As Propriedades De Um Aço Arbl Microligado Com Estrutura Bruta De Solidificação.**

Dissertação de M.Sc., Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ, 2014.

OU, Y. X.; LIN, J.; TONG, S.; SPROUL, W. D.; LEI, M. K. Structure, adhesion and corrosion behavior of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v. 293, p. 21–27, maio 2016.

PATSCHEIDER, J.; ZEHNDER, T.; DISERENS, M. Structure–performance relations in nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 146–147, p. 201–208, set. 2001.

PÉLISSON, A. **Al-Si-N Transparent Hard Nanostructured Coatings.** D.Sc. Thesis, Universitat Basel, Basel, Switzerland, 2009.

PILLOUD, D.; PIERSON, J. .; MARCO DE LUCAS, M. .; ALNOT, M. Stabilisation of tetragonal zirconia in oxidised Zr-Si-N nanocomposite coatings. **Applied Surface Science**, v. 229, n. 1–4, p. 132–139, maio 2004.

PILLOUD, D.; PIERSON, J. F.; TAKADOUM, J. Structure and tribological properties of reactively sputtered Zr–Si–N films. **Thin Solid Films**, v. 496, n. 2, p. 445–449, fev. 2006.

PORTOLAN, E.; AMORIM, C. L. G.; SOARES, G. V.; AGUZZOLI, C.; PEROTTONI, C. A.; BAUMVOL, I. J. R.; FIGUEROA, C. A. Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by direct current reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, p. 6493–6496, 2009.

RAN, Y.; LU, H.; ZHAO, S.; JIA, L.; LI, Y.; JIANG, Z.; WANG, Z. Effects of substrate bias and temperature on the structure and dielectric properties of Ti Zr₁–N ternary nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 359, p. 258–264, fev. 2019.

RANE, A. V.; KANNY, K.; ABITHA, V. K.; THOMAS, S. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. *In: **Synthesis of Inorganic Nanomaterials.*** Elsevier, 2018. p. 121–139.

ROMAN, D. **Deposição de Filmes Finos de Nitreto de Zircônio para Aplicação em**

Biomateriais., Dissertação de M.Sc., Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul-RS, Brasil, 2010.

ROMAN, D.; BERNARDI, J.; AMORIM, C. L. G. DE; SOUZA, F. S. DE; SPINELLI, A.; GIACOMELLI, C.; FIGUEROA, C. A.; BAUMVOL, I. J. R.; BASSO, R. L. O. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1–2, p. 147–153, out. 2011.

RUPETSOV, V.; MINCHEV, R. Experimental Calo Tester for the Coating Thickness Measurement. **XV International Scientific Conference**, n. 11, p. 188–192, 2016.

SALADUKHIN, I. A.; ABADIAS, G.; UGLOV, V. V.; ZLOTSKI, S. V.; MICHEL, A.; JANSE VAN VUUREN, A. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN_x multilayered coatings: A comparative study. **Surface and Coatings Technology**, v. 332, n. April, p. 428–439, dez. 2017.

SANDU, C. S.; SANJINÉS, R.; BENKAHOUL, M.; MEDJANI, F.; LÉVY, F. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 7 SPEC. ISS., p. 4083–4089, 2006.

SERRA, E. C. **Influência da temperatura e do teor de WS_x no comportamento tribológico e de oxidação em filmes finos de TiN + WS_x depositados por magnetron sputtering reativo**. Tesede de D.Sc., Departamento de Ciência e Egen. de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, BR, 2019.

SHAN, L.; WANG, Y.; LI, J.; JIANG, X.; CHEN, J. Architecture of Multilayer Cr/CrN Coatings for Wear Protection in Seawater: Cr/CrN Ratio and Total Thickness. **Tribology Transactions**, v. 58, n. 5, p. 914–923, 2015.

SHAN, L.; ZHANG, Y. R.; WANG, Y. X.; LI, J. L.; JIANG, X.; CHEN, J. M. Corrosion and wear behaviors of PVD CrN and CrSiN coatings in seawater. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 26, n. 1, p. 175–184, 2016.

SHANG, H.; MA, B.; SHI, K.; LI, R.; LI, G. The strengthening effect of boron interstitial supersaturated solid solution on aluminum films. **Materials Letters**, v. 192, p. 104–106, abr. 2017.

SHARMA, S.; SANGAL, S.; MONDAL, K. On the optical microscopic method for the

determination of ball-on-flat surface linearly reciprocating sliding wear volume. **Wear**, v. 300, n. 1–2, p. 82–89, mar. 2013.

SIGNORE, M. A.; RIZZO, A.; MIRENGHI, L.; TAGLIENTE, M. A.; CAPPELLO, A. Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 17, p. 6798–6804, jun. 2007.

SIGNORE, M. A.; SYTCHKOVA, A.; DIMAIO, D.; CAPPELLO, A.; RIZZO, A. Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: a material and growth process study. **Optical Materials**, v. 34, n. 4, p. 632–638, fev. 2012.

SOARES, V. F. D.; FERNANDEZ, D. A. R.; JUNIOR, A. S. F.; CARVALHO, R. G.; MACHADO, R.; MENDES, F. M. T.; TENTARDINI, E. K. Structure and high temperature oxidation of $Zr_{(1-x)}Mo_{(x)}N$ thin films deposited by reactive magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 485, n. 10, p. 490–495, ago. 2019.

TANG, Q.-L.; WU, Y.-C.; LOU, B.-S.; CHEN, Z.-Y.; LEE, J.-W. Mechanical property evaluation of ZrSiN films deposited by a hybrid superimposed high power impulse-medium frequency sputtering and RF sputtering system. **Surface and Coatings Technology**, v. 376, n. January, p. 59–67, out. 2019.

TENTARDINI, E. K. **Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos**. Dissertação de M.Sc., Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2000.

TENTARDINI, E. K. **Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti, Al) N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes**. Tese de D.Sc., Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 2004.

THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A. K.; MISHRA, R. K. Index. *In: Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*. 1. ed., Elsevier, 2017. v. 3p. 271–276.

THORNTON, J. A. High Rate Thick Film Growth. **Annual Review of Materials Science**, v. 7, n. 1, p. 239–260, ago. 1977.

TOMASTIK, J.; CTVRTLÍK, R. Nanoscratch test - A tool for evaluation of cohesive and adhesive properties of thin films and coatings. **EPJ Web of Conferences**, v. 48, p. 00027,

3 maio 2013.

VANEGAS P, H. S.; CALDERON V, S.; ALFONSO O, J. E.; OLAYA F, J. J.; FERREIRA, P. J.; CARVALHO, S. Influence of silicon on the microstructure and the chemical properties of nanostructured ZrN-Si coatings deposited by means of pulsed-DC reactive magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 481, n. November 2018, p. 1249–1259, jul. 2019.

VASYLYEV, M. A.; MORDYUK, B. N.; SIDORENKO, S. I.; VOLOSHKO, S. M.; BURMAK, A. P.; KRUHLOV, I. O.; ZAKIEV, V. I. Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary Ar⁺ ions treated 2024 Al-alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 361, p. 413–424, mar. 2019.

VEPŘEK, S.; HAUSSMANN, M.; REIPRICH, S.; SHIZHI, L.; DIAN, J. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials. **Surface and Coatings Technology**, v. 86–87, n. Part 1, p. 394–401, 1996.

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

VEPREK, S.; VEPREK-HEIJMAN, M. J. G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 21, p. 5063–5073, jul. 2008.

W. C. OLIVER, G. M. P. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Dental Research**, v. 72, n. 10, p. 1434–1442, 1993.

WANG, S.; HU, Y.-Z.; WANG, W.-Z.; WANG, H. Transition of frictional states and surface roughness effects in lubricated contacts. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology**, v. 222, n. 3, p. 407–414, 8 mar. 2008.

WARREN, B. E. X-Ray Diffraction Methods. **Journal of Applied Physics**, v. 12, n. 5, p. 375–384, maio 1941.

WASA, K. M. K. H. A. Thin films material technology: sputtering of compound materials. **Metal Finishing**, v. 95, n. 11, p. 94, nov. 1997.

- WILLIAM D. CALLISTER, J. **Materials Science and Engineering An Introduction**. 7th ed. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2007. v. 26
- WU, Z. T.; QI, Z. B.; WEI, B. B.; ZHANG, D. F.; WANG, Z. C. Understanding hardness evolution of Zr–Si–N nanocomposite coatings via investigating their deformation behaviors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 14, p. 3329–3339, nov. 2016.
- YALAMANCHILI, K.; FORSÉN, R.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; JOHANSSON JÖESAAR, M. P.; ROA, J. J.; GHAFOR, N.; ODÉN, M. Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr–Si–N hard films. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 1100–1107, nov. 2014.
- YALAMANCHILI, K.; JIMÉNEZ-PIQUÉ, E.; PELCASTRE, L.; BAKOGLIDIS, K. D.; ROA, J. J.; JOHANSSON JÖESAAR, M. P.; PRAKASH, B.; GHAFOR, N.; ODÉN, M. Influence of microstructure and mechanical properties on the tribological behavior of reactive arc deposited Zr-Si-N coatings at room and high temperature. **Surface and Coatings Technology**, v. 304, p. 393–400, out. 2016.
- YANG, J.-F.; PARAKASH, B.; HARDELL, J.; FANG, Q.-F. Tribological properties of transition metal di-chalcogenide based lubricant coatings. **Frontiers of Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 116–127, 22 jun. 2012.
- YANG, L.; LIU, C.; WEN, M.; DAI, X.; ZHANG, Y.; CHEN, X.; ZHANG, K. Small atoms as reinforced agent for both hardness and toughness of Group-VIB transition metal films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 1105–1110, fev. 2018.
- ZHANG, C.; FENG, K.; LI, Z.; LU, F.; HUANG, J.; WU, Y. Microstructure and mechanical properties of sputter deposited Ni/Ni₃Al multilayer films at elevated temperature Chao. **Applied Surface Science**, v. 378, p. 408–417, 2016.
- ZHANG, S.; WANG, H. L.; ONG, S.-E.; SUN, D.; BUI, X. L. Hard yet Tough Nanocomposite Coatings – Present Status and Future Trends. **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, n. 3, p. 219–228, 23 abr. 2007.
- ZHANG, X.; BYRNE, M. S.; LAD, R. J. Structure and optical properties of Zr₁–Si N thin films on sapphire. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 5, p. 1522–1526, dez. 2009.
- ZHOU, W.; APKARIAN, R.; WANG, Z. L.; JOY, D. Fundamentals of Scanning Electron

Microscopy (SEM). *In: Scanning Microscopy for Nanotechnology*. New York, NY: Springer New York, 2006. p. 1–40.

ZHU, F.; ZHU, K.; HU, Y.; LING, Y.; WANG, D.; PENG, H.; XIE, Z.; YANG, R.; ZHANG, Z. Microstructure and Young's modulus of ZrN thin film prepared by dual ion beam sputtering deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 374, n. December 2018, p. 997–1005, set. 2019.