



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

EDIOMAR COSTA SERRA

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini

São Cristóvão, SE - Brasil

Fevereiro de 2019

EDIOMAR COSTA SERRA

**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**

Tese apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe - UFS, Campus São Cristóvão, como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr Eduardo Kirinus
Tentardini

São Cristóvão, SE - Brasil

Fevereiro de 2019

“Influência da temperatura e do teor de WS_x no comportamento tribológico e de oxidação em filmes finos $TiN+WS_x$ depositados por magnetron sputtering reativo”

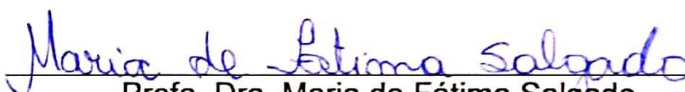
Ediomar Costa Serra

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

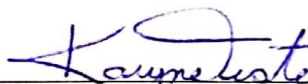
Aprovada por:



Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini



Profa. Dra. Maria de Fátima Salgado



Profa. Dra. Karyne Ramos de Campos Juste



Prof. Dr. Sandro Griza



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Fevereiro/2019

S487i

Serra, Ediomar Costa

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 / Ediomar Costa Serra ; orientador Eduardo Kirinus Tentardini. - São Cristóvão, 2019.

123 f.

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

1. Ciência dos materiais. 2. Nitreto de titânio. 3. Revestimentos. 4. Oxidação. 5. Atrito. 6. Desgaste mecânico. I. Serra, Ediomar Costa orient. II. Título.

CDU 66.017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, o criador de todo conhecimento que o homem busca, a minha esposa Francilene Alves de Souza Serra e aos meus filhos João Paulo de Souza Serra e Sara Isabel de Souza Serra, que sempre estiveram comigo nos momentos de alegria e de lutas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela graça de conhecer sua bondade e pela capacidade de enfrentar as batalhas da vida com coragem e determinação, sabendo que Ele está sempre presente em todas as situações. Ao SENHOR meu DEUS, meu muito obrigado;

Ao Professor Eduardo Kirinus Tentardini, pela paciência, dedicação e por exercer com maestria o papel de orientador, fornecendo os subsídios necessários para o desenvolvimento e concretização desta tese.

Ao Prof. Dr. Roberto Hübler, ao André Vargas e ao GEPSI – PUCRS, pelas análises de nanodureza. Agradeço também ao Agenor Hentz e ao Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pelas análises de RBS. Agradeço ao Daniel, Alberto Júnio, Renata e Lucas pelas instruções sobre RBS e Rump.

A todos do DCEM e P²CEM, aos professores da disciplina Pesquisa, em especial ao Mário Ernesto, Wilton, Sandro Griza, Ledjane e Sandra que contribuíram nas suas avaliações para melhor andamento deste trabalho.

Ao grupo de engenharia de superfície, em especial ao Alberto Júnior, Daniel, Lucas, Renata, Givanilson, Pedro, Vagner, André e Íkaro.

Agradeço à UEMA e à SEDUC, pelo auxílio financeiro que contribuiu para realização deste trabalho. Ao amigo Iúre, por diversas colaborações.

Ao amigo Antonio de Macedo, pelo apoio e intermediação da parceria com a UFPI. Ao Cleânio Luz, pelas análises por Raman e perfilometria no laboratório de Física da UFPI. À professora Maria de Fátima, por conceder o laboratório de materiais da UEMA para preparação das amostras para tribologia. Ao professor Adilson Reis do SENAI/MA, por conceder o laboratório de mecânica para corte das amostras destinadas aos testes tribológicos. Ao Tardele que foi decisivo na preparação dessas amostras.

À Karyne Juste, pela parceria com este trabalho através do ISI/FIEMG, onde foram realizadas as análises tribológicas, de adesão, perfilometria e confocal.

A minha esposa Francilene Alves de Souza Serra, aos meus filhos João Paulo de Souza Serra e Sara Isabel de Souza Serra, pela paciência, companheirismo e compreensão durante o andamento e concretização desta tese.

Aos meus pais José do Nascimento Castro Serra e Raimunda Costa Serra, por serem os instrumentos pelos quais Deus me trouxe à existência e dos quais carrego muita estima.

RESUMO

Revestimentos de $\text{TiN}+\text{WS}_x$ foram depositados por *magnetron sputtering* reativo para investigar a influência da temperatura e do dissulfeto de tungstênio (WS_x) no comportamento tribológico e de oxidação desse composto. Os teores de WS_x utilizados foram 4; 19 e 40 at% calculados por RBS. Análises de GIXRD mostraram somente picos da estrutura cristalina do TiN, sem a presença de picos característicos do WS_x . O plano (111) teve orientação preferencial, com perda de intensidade e discreto deslocamento dos picos para ângulos menores, devido à incorporação de 4% de WS_x na matriz de TiN, resultando em estado amorfo para os demais teores. A nanodureza apresentou uma tendência na redução de seus valores à medida que os teores de WS_x aumentaram na estrutura dos filmes finos de TiN. Foi observada ótima resistência à oxidação até 400°C, mas ficando evidente a oxidação parcial dos filmes a 500°C. Os testes de riscamento exibiram melhor desempenho na adesão para o filme com 19% de WS_x . Os ensaios tribológicos recíprocos foram realizados contra esfera de alumina (Al_2O_3). Na temperatura ambiente os revestimentos com 4 e 19 at% de WS_x tiveram seus coeficientes de atrito (μ) reduzidos em relação ao TiN puro, com melhor resultado para o revestimento contendo 19 at%, que também exibiu menor taxa de desgaste. O filme com 40 at% de WS_x , apesar de ter oferecido efeito de baixo atrito, indicou falha do revestimento antes do término do teste, devido a sua baixa dureza, resultando no aumento do coeficiente de atrito e na taxa de desgaste. A composição com 4 at% de WS_x apresentou ligeiro aumento do coeficiente de atrito, acima de 70°C, assim como na taxa de desgaste, atribuído à elevação da abrasão. O revestimento com 19 at% de WS_x exibiu efeito de baixo atrito até 12 min do ensaio realizado a 150°C, havendo a partir de então aumento do coeficiente de atrito, que alcançou um valor médio similar ao teste efetuado a 300°C. Baixos valores de taxa de desgaste foram registrados até 70°C, acima disso, observou-se uma tendência no crescimento da mesma em decorrência dos efeitos abrasivos. O filme com 40 at% de WS_x apresentou comportamento tribológico semelhante até 70°C, mostrando tendência no aumento do valor do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste para temperaturas maiores.

Palavras-chaves: Nitreto de titânio; revestimentos; oxidação; coeficiente de atrito; desgaste.

ABSTRACT

TiN+WS_x coatings were deposited by reactive magnetron sputtering to investigate the influence of temperature and tungsten disulphide (WS_x) on the tribological and oxidation behavior of this compound. The WS_x contents used were 4; 19 and 40 at%, calculated by RBS. GIXRD analysis showed only peaks of the crystalline structure of TiN, without the presence of peaks characteristic of the WS_x. The plan (111) had preferential orientation, with loss of intensity and discrete displacement of the peaks to smaller angles due to the incorporation of 4% WS_x in the TiN matrix, resulting in an amorphous state for the other contents. The nanohardness showed a tendency to reduce its values as the WS_x contents increased in the thinness of TiN thin films. The reciprocal tribological tests were performed against alumina sphere (Al₃O₂). At room temperature the coatings with 4 and 19 at% WS_x had their coefficients of friction (μ) reduced in relation to pure TiN, with best result for 19 at%, which also exhibited a lower wear rate. The 40% WS_x film despite having a low friction effect indicated failure of the coating before the end of the test due to its low hardness, resulting in an increase in the coefficient of friction and the rate of wear. The composition with 4 at% WS_x showed a slight increase in the coefficient of friction, above 70°C, as well as in the wear rate, attributed to the increase in abrasion. The 19 at% WS_x coating exhibited a low friction effect up to 12 min of the test performed at 150°C, and thereafter increased coefficient of friction, which reached an average value similar to the test at 300°C. Low wear rate values were recorded up to 70°C, above that, a tendency was observed in the growth of the same due to the abrasive effects. The film with 40 at% of WS_x showed similar tribological behavior to 70°C, showing increasing tendency in friction coefficient value and wear rate to higher temperatures.

Keywords: Nitride of titanium; coatings; oxidation; coefficient of friction; wear.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Filmes finos	18
2.2 <i>Sputtering</i>	19
2.2.1 Deposição de filmes finos por <i>Sputtering</i>	20
2.2.2. DC <i>Sputtering</i>	22
2.2.3 RF <i>Sputtering</i>	23
2.2.4 <i>Magnetron Sputtering</i> Reativo	23
2.3 Nitretos	25
2.3.1 Nitreto de titânio.....	25
2.4 Dissulfeto de tungstênio	27
2.4.1 Influência do WS ₂ em Filmes finos de TiN.....	28
2.5 Oxidação de filmes finos de TiN em altas temperaturas	31
2.6 Caracterização tribológica de revestimentos em diferentes temperaturas.....	33
2.7 Técnicas de caracterização	37
2.7.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV).....	37
2.7.2 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	38
2.7.3 Difração de raios X (DRX).....	39
2.7.4 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)	40
2.7.5 Espectroscopia Raman.....	42
2.7.6 Nanodureza.....	45
2.7.7 Teste de riscamento	46
2.7.8 Tribômetro pino sobre plano recíproco (<i>ball-on-flat reciprocating</i>).....	47
2.7.9 Perfilometria	50
3 METODOLOGIA	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Deposição dos filmes estequiométricos.....	58
4.1.1 Contaminação por oxigênio dos filmes finos depositados	61
4.2 Análise da estrutura cristalina.....	62
4.3 Análise mecânica.....	65
4.4 Comportamento de oxidação dos revestimentos em altas temperaturas	67
4.4.1 Oxidação de filmes finos de TiN+WS _x _4	68
4.4.2 Oxidação do revestimento TiN+WS _x _19	73

4.4.3 Oxidação do Filme fino TiN+WS _x _40	77
4.5 Ensaio de adesão por riscamento	81
4.6 Testes tribológicos dos revestimentos de TiN+WS _x em temperatura ambiente.....	84
4.6.1 Taxa de desgaste dos revestimentos à temperatura ambiente.....	88
4.7 Caracterização tribológica dos revestimentos em diferentes temperaturas	91
4.7.1 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS _x _4.....	92
4.7.2 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS _x _19	97
4.7.3 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS _x _40	103
5 CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da secção transversal de revestimento de TiN [12]. Com adaptações.	18
Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura das fases de crescimento de filme fino de ouro produzido através do processo de deposição por sputtering [26]. Com adaptações. 19	
Figura 3 - Efeitos das partículas incidentes sobre a superfície de um sólido [25].	20
Figura 4 - Ilustração da formação do plasma e da deposição de átomos no substrato para a formação de um filme fino [36]. Com adaptações.	21
Figura 5 - <i>Sputtering yield</i> para vários materiais em função da energia de íons [37]. Com adaptações.....	22
Figura 6 - Ilustração do aprisionamento de elétrons pelo campo magnético gerado por ímãs localizados no cátodo, caracterizando a técnica magnetron sputtering [41]. Com adaptações.....	24
Figura 7 - Alguns materiais revestidos com TiN [2]. Com adaptações.....	26
Figura 8 - Ilustração da estrutura cristalina do TiN [49]. Com adaptações.....	26
Figura 9 - Estrutura cristalina do 2H-WS ₂ [58].....	28
Figura 10 - Imagem de HRTEM da secção transversal de revestimento de TiN mostrando <i>clusters</i> de WS ₂ entre seus grãos colunares [12]. Com adaptações.....	29
Figura 11 - Esquema do processo de oxidação de um filme fino até atingir o substrato. A entrada do oxigênio ocorre através dos defeitos existentes na microestrutura do material.	31
Figura 12 - Ilustração típica do mecanismo de desgaste (a) adesivo e (b) abrasivo [73]. Com adaptações.....	34
Figura 13 - Esquema da emissão e interação de um feixe de elétrons contra a superfície de uma amostra, provocando fenômenos de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e emissão de raios X característicos.....	37
Figura 14 - Ilustração da remoção de um elétron da camada K e a ocupação de sua vacância por outro elétron da camada mais energética L, durante a transição da emissão de raios X característicos [77]. Com adaptações.....	38
Figura 15 - Esquema do processo de retroespalhamento do feixe de partículas alfa incidentes sobre a superfície de uma amostra para análises por RBS [86]. Com adaptações.....	41

Figura 16 - Espectro obtido por RBS e sua simulação através do <i>software Rump</i> correspondente a um filme fino de WS ₂	42
Figura 17 - Ilustração do Espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes [89]. Com adaptações.....	43
Figura 18 - Principais modos de vibração das moléculas do TiN descritas nas bandas 211, 301 e 551 cm ⁻¹	44
Figura 19 - Ilustração do ensaio de nanodureza da carga e descarga variando com a profundidade [92]. Com adaptações.....	45
Figura 20 - Teste de risco progressivo de um revestimento composto de nitreto de titânio e dissulfeto de tungstênio (TiN+WS _x) com destaque para a carga crítica Lc ₂	47
Figura 21 - Variação do coeficiente de atrito de um revestimento composto de TiN+WS _x contra esfera de alumina (Al ₂ O ₃) destacando o período running-in e o regime estacionário.	49
Figura 22 - Representação de uma zona de desgaste após um teste de atrito [100]. Com adaptações.....	49
Figura 23 - Imagem do perfil topográfico de uma região da zona de desgaste de um revestimento composto de TiN+WS _x	51
Figura 24 - Equipamento de deposição por <i>magnetron sputtering</i> reativo com visão de partes internas da câmara de vácuo.	52
Figura 25 - Representação da estrutura dos filmes finos compostos de TiN+WS _x	54
Figura 26 - Identificação da fase do WS ₂ por GIXRD em filme fino de WS _x	59
Figura 27 - Espectro obtido por RBS para o filme fino de TiN com 19 at% de WS _x em sua matriz.....	60
Figura 28 - Padrões de GIXRD obtidos dos filmes finos de WS _x , TiN, TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	63
Figura 29 - Curvas de carga-descarga obtidas dos filmes finos de TiN, TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	65
Figura 30 - Resultados da dureza de filmes finos de TiN, TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	66
Figura 31 - Espectros de GIXRD de filmes finos de TiN como depositado (c.d) e TiN+WS _{x_4} (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.....	68
Figura 32 - Espectros Raman do filme fino de TiN como depositado (c.d) e do filme TiN+WS _{x_4} (c.d) e oxidados a 300°C, 400°C e 500°C. Identifica-se bandas (N) do TiN, do TiO ₂ anatase (A) e rutila (R) e uma banda (M) do WO ₃	70

Figura 33 - Padrões de DRX do filme fino de WS _x como depositado (c.d) e oxidados a 300°C e 400°C.....	71
Figura 34 - Imagens de MEV da superfície das amostras de TiN+WS _{x_4} aquecidas (a) 400°C e (b) a 500°C.	72
Figura 35 - Padrões de DRX de filme fino de TiN puro (c.d), de TiN+WS _{x_19} (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.....	73
Figura 36 - Espectros Raman do filme fino de TiN como depositado (c.d) e de TiN+WS _{x_19} (c.d) e oxidados a 300°C, 400°C e 500°C. Identifica-se bandas (N) do TiN, bandas (A) e (R) do TiO ₂ anatase e rutila e uma banda (M) do WO ₃	75
Figura 37 - Imagens de MEV da superfície do filme fino de TiN+WS _{x_19} aquecidos (a) 400°C e (b) 500°C.	77
Figura 38 - Padrões de DRX do filme fino de TiN puro (c.d) e de filme TiN+WS _{x_40} (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.....	78
Figura 39 - Espectros Raman do filme fino de TiN (c.d) e do filme TiN+WS _{x_40} (c.d) e oxidados a 300°C, 400°C e 500°C, sendo (N) bandas de TiN, (A) e (R) bandas das fases do TiO ₂ anatase e rutila, (T) banda do TiON e (X) banda do TiN _x	79
Figura 40 - Imagens de MEV da superfície do filme fino TiN+WS _{x_40} oxidados (a) 400°C (b) 500°C.....	80
Figura 41 - Imagens óticas obtidas dos sulcos produzidos durante o teste de riscamento nos revestimentos de TiN e TiN+WS _{x_19}	82
Figura 42 - Valor médio da carga crítica Lc ₂ obtida da pista de risco dos respectivos revestimentos.....	82
Figura 43 - Análises tribológicas obtidas a 24°C dos revestimentos de TiN, TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	85
Figura 44 - Valor médio do coeficiente de atrito obtido do filme de TiN puro e dos revestimentos compostos de TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	85
Figura 45 - Resultados obtidos por EDS das pistas tribológicas de revestimentos (a) TiN puro, (b) TiN+WS _{x_4} , (c) TiN+WS _{x_19} e (d) TiN+WS _{x_40} , respectivamente.	87
Figura 46 - Gráfico do perfil do sulco de desgaste da pista tribológica do revestimento de TiN puro.	88
Figura 47 - Taxa de desgaste do revestimento de TiN, TiN+WS _{x_4} , TiN+WS _{x_19} e TiN+WS _{x_40}	89

Figura 48 - Topografia de uma esfera de alumina utilizada contra a superfície do revestimento TiN+WS _x _40 em teste tribológico. A região escura indica uma certa quantidade de material do filme que aderiu durante o ensaio.	90
Figura 49 - Espectros Raman de revestimentos transferidos para esferas de alumina durante testes tribológicos, referentes as amostras de TiN+WS _x _4, TiN+WS _x _19 e TiN+WS _x _40.	91
Figura 50 - Curvas dos coeficientes de atrito obtidas das amostras de TiN+WS _x _4 nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.	92
Figura 51 - Coeficiente de atrito médio dos revestimentos de TiN+WS _x _4, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.	93
Figura 52 - Imagens obtidas por MEV das superfícies das zonas de desgaste dos revestimento de TiN+WS _x _4, após testes tribológicos efetuados (a) (24°C), (b) 70°C, (c) 150°C e (d) 300°C.	94
Figura 53 - Resultados de EDS dos revestimentos de TiN+WS _x _4 referentes as superfícies das zonas de desgaste obtidas nas temperaturas (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C.	95
Figura 54 - Taxas de desgaste dos revestimentos de TiN+WS _x _4 após testes tribológicos efetuados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.	96
Figura 55 - Resultados dos coeficientes de atrito obtidos das amostras de TiN+WS _x _19 nas temperaturas ambiente (24°C), 70, 150°C e 300°C.	97
Figura 56 - Valores estimados para os coeficientes de atrito obtidos dos revestimentos de TiN+WS _x _19, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.	98
Figura 57 - Imagens obtidas por MEV (a) e (c) e por perfilometria ótica (b) e (d) das zonas de desgaste de revestimentos de TiN+WS _x _19, após testes tribológicos realizados nas temperaturas ambiente (24°C) e 70°C.	99
Figura 58 - Imagens obtidas por MEV das superfícies das zonas de desgaste dos revestimentos de TiN+WS _x _19, após ensaios tribológicos realizados (a) 150°C e (b) 300°C.	100
Figura 59 - Resultados de EDS adquiridos dos revestimentos de TiN+WS _x _19 referentes às superfícies das zonas de desgaste obtidas (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C.	101
Figura 60 - Taxas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS _x _19, após ensaios tribológicos efetuados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.	102

Figura 61 - Curvas dos coeficientes de atrito obtidas dos revestimentos de TiN+WS _x _40 nas temperaturas ambiente (24°C), 70, 150°C e 300°C.	103
Figura 62 - Valores estimados para os coeficientes de atrito (μ) obtidos dos revestimentos TiN+WS _x _40, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.....	104
Figura 63 - Topografias das zonas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS _x _40 (a) 24°C, (b) 70°C, (c) 150 e (b) 300°C.....	105
Figura 64 - Espectros de EDS obtidos das zonas desgaste dos revestimentos de TiN+WS _x _40, após testes tribológicos realizados (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C. ..	107
Figura 65 - Taxas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS _x _40, após testes tribológicos realizados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de deposição dos filmes finos de TiN+WS _x depositados sobre polietileno, silício e aço inox AISI 304.	55
Tabela 2 - Concentração dos elementos Ti, N, W e S nos filmes finos de TiN, WS _x e TiN+WS _x depositados sobre polietileno, além dos teores aproximados de WS _x na matriz do TiN e as medidas estimadas das espessuras dos respectivos filmes.	60
Tabela 3 - Valores do volume médio obtidos das zonas de desgaste dos filmes como depositados (c.d), utilizando técnica de perfilometria, além dos parâmetros utilizados durante os testes tribológicos, bem como a força (F) e distância (d) total percorrida por ensaio.	89

1 INTRODUÇÃO

O notável crescimento da engenharia de superfícies, nas últimas décadas, está relacionado aos seus avanços no desenvolvimento de inovações tecnológicas de novos materiais. Um caso típico é a combinação de elementos químicos de um ou mais materiais que evidenciem numa única estrutura e de forma independente suas propriedades físicas e químicas requeridas para certas aplicações. Um exemplo clássico é a produção de filmes finos voltados para revestir superfícies duras que operam em situações de trabalho de alta agressividade ou em ambientes dessa natureza.

A adesão desses filmes na superfície de tais materiais devem modificar apenas suas propriedades superficiais, preservando aquelas do núcleo e do substrato, gerando assim uma combinação filme/substrato que atenda ao mesmo tempo o aprimoramento de propriedades como a tenacidade, dureza, resistência à propagação de trincas, resistência ao desgaste, à oxidação e à corrosão [1]. Ferramentas de usinagem a seco como brocas, discos de corte e engrenagens são alvos de aplicação desses revestimentos [2, 3].

Quando em operação, essas ferramentas podem atingir temperaturas relativamente elevadas devido à dissipação de calor gerada pelo atrito [4, 5]. Isso pode induzir modificações significativas no mecanismo de desgaste e no coeficiente de atrito, resultando em aumento da taxa de desgaste nas regiões de interface de contato dos materiais, limitando assim a vida útil dos mesmos [5]. Diminuir os valores do coeficiente de atrito é uma alternativa eficaz para reduzir a temperatura de contato e minimizar em grande escala esses problemas [5, 6, 7]. Para isso, normalmente se utiliza lubrificantes líquidos em tais operações, no entanto, esses materiais são de alto custo, ineficientes no vácuo, em altas e baixas temperaturas, além de serem agressivos ao meio ambiente [8, 9]. Diante disso, muitos esforços estão sendo feitos para reduzir ou eliminar o uso desses fluidos em serviço.

Para tanto, pesquisas sobre lubrificantes sólidos de filmes finos tem recebido atenção especial na engenharia de superfícies, tendo o dissulfeto de tungstênio (WS_2) como um dos principais protagonistas [5, 7-12]. O efeito lubrificante do WS_2 deriva principalmente das ligações fracas de Van Der Waals, que são facilmente quebradas entre suas camadas atômicas lamelares quando submetidas a forças cisalhantes, podendo atingir valores de coeficiente de atrito tão baixos quanto 0,1 contra o aço, operando em atmosferas inertes [10, 13, 14].

No entanto, a baixa dureza do WS_2 de aproximadamente 3,57 GPa [15] limita sua aplicabilidade em forma de filmes finos em situações de desgaste severo [7, 13, 11]. Além disso, sua alta sensibilidade à umidade do ar gera degradação fácil de sua propriedade lubrificante, ocasionada por reações de oxidação. Em ar seco essa propriedade tende a piorar em temperaturas superiores a 300°C, devido à aceleração do processo de oxidação desse material que normalmente ocorre acima dessa temperatura [7, 13, 16].

Paralelamente, o nitreto de titânio (TiN) têm sido extensivamente estudado e aplicado em escala industrial como revestimento protetor para diferentes ferramentas de fabricação, proporcionando significativa otimização da dureza e resistência à oxidação [2, 5, 11, 16]. Apesar de suas excelentes propriedades, o TiN possui um coeficiente de atrito consideravelmente elevado para as referidas aplicações, variando de 0,7 a 0,9 contra aços e carbonetos [2, 5, 12]. Tal fato pode comprometer o desempenho tribológico dos materiais revestidos com filme desse nitreto, uma vez que o atrito intenso pode gerar grande aquecimento no local de contato e levar a uma maior produção e adesão de resíduos, resultando em incremento do coeficiente de atrito e desgaste abrasivo das superfícies deslizantes [5-7, 12].

Uma alternativa eficaz que tem sido estudada para reduzir o coeficiente de atrito do TiN, com a possibilidade de retardar o processo de oxidação do WS_2 , é o desenvolvimento de filmes finos nanocompósitos auto lubrificantes de $TiN+WS_x$ utilizando processo de co-deposição *manetron sputtering* reativo. Há relatos recentes que, durante a deposição, o WS_x forma aglomerados de *clusters* entre as colunas do TiN, constituindo assim fase separada do nitreto [12, 14], o que otimiza em grande escala as propriedades tribológicas do revestimento [10, 11].

Ao ser envolvido pela estrutura matricial do TiN, espera-se que o WS_x receba até certas condições uma proteção contra processos de oxidação [17], uma vez que a temperatura de oxidação do TiN de 600°C é bem superior que a desse lubrificante que pode ocorrer logo acima de 300°C [7, 18, 19]. Temperaturas maiores que do ambiente restringem que moléculas de água e partículas de oxigênio dispersos na atmosfera tenham maior contato com a superfície do filme, fato que permite maior eficiência da ação do lubrificante WS_x , enquanto o revestimento mantiver nível de dureza significativo associado ao TiN [11]. Sabe-se que alto valor de dureza é um requisito fundamental para que o revestimento tenha um bom desempenho tribológico [11, 15, 20-22]. Portanto, atenção especial deve ser dada à concentração de WS_x na matriz do TiN, a fim de equilibrar idealmente as propriedades desejadas [14, 17].

Alguns trabalhos relatam que revestimentos de TiN-WS_x contendo de 4,9 a 61,5 at% de WS_x (8,9 a 42% em peso), otimizaram significativamente o coeficiente de atrito desse composto ao atingir valor mínimo da ordem de 0,25, contra 0,6 do TiN puro, mantendo ótimas propriedades mecânicas [14]. Tais medições foram obtidas somente à temperatura ambiente, entretanto, sabe-se que alguns processos industriais, como em ferramenta de corte, muitas vezes atingem temperaturas bem superiores que as normais durante operação, podendo chegar em valores tão altos quanto 1000°C na zona de contato [7].

Nesse contexto, pesquisas de TiN com partículas de lubrificantes sólidos em sua matriz também tem despertado interesse científico e industrial. Alguns estudos já foram realizados visando analisar os efeitos de lubrificantes sólidos como o Cl e MoS₂ na matriz do TiN em condições normais e em temperaturas elevadas [3, 23]. No entanto, estudos sobre revestimentos de TiN+WS_x que tratem ao mesmo tempo de estabilidade térmica e do comportamento tribológico em diferentes temperaturas ainda não foram relatados na literatura.

Além disso, ainda existem discussões sobre as relações microestruturais e de superfícies, assim como da influência dos parâmetros de deposição e dos teores ideais do WS₂ na matriz de TiN. Isso pode ser atribuído, em grande parte, a área de lubrificação sólida ser de inovação tecnológica em desenvolvimento e, portanto, novas pesquisas ainda estão sendo realizadas.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar a 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. Os revestimentos foram caracterizados por técnica de Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS), Difração de raios X com ângulo de incidência rasante (GIXRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e nanoindentação. O teste de adesão foi realizado por meio de ensaio de riscamento e a caracterização tribológica foi efetuada em um tribômetro na configuração pino sobre plano em movimento recíproco, utilizando esfera de alumina (Al₂O₃) como contracorpo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filmes finos

A tecnologia de deposição de filmes finos está entre as pesquisas de grande importância científica, devido suas aplicações em diversas áreas como na eletrônica, metalúrgica, metal mecânica, alimentícia, engenharias, odontologia, lubrificantes, entre outras. Como resultado, muitos dispositivos do dia a dia conduzem de alguma forma a tecnologia desses filmes que, em geral, possuem espessuras que variam de nanômetros a micrômetros e são constituídos de um ou mais materiais depositados sobre a superfície de um substrato, atribuindo-lhe melhores propriedades, como, por exemplo, dureza e resistência ao desgaste mecânico e corrosivo [2, 24-26]. É importante que esses filmes sejam aderentes à superfície do substrato, quimicamente estável, tenham espessura uniforme, composição controlável e o mínimo de densidade de defeitos [24].

O rápido crescimento dessa tecnologia está relacionado com a compreensão da física e da química dos filmes finos (superfícies, interfaces e microestruturas), possibilitando avanços notáveis em instrumentação, produtos e dispositivos revestidos, dentre os quais cita-se os condutores, isolantes, resistores, células fotovoltaicas, ferramentas, entre outros [24, 27-29]. A Figura 1 apresenta um revestimento de nitreto de titânio (TiN) depositado sobre o aço AISI 1040.

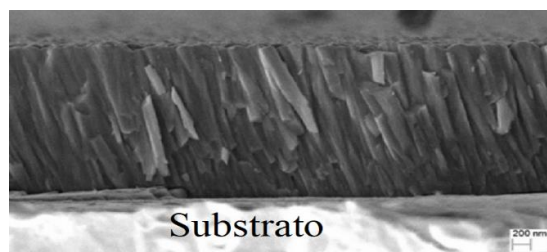


Figura 1 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) da seção transversal de revestimento de TiN [12]. Com adaptações.

Normalmente, filmes finos são estruturados sobre um substrato pela condensação de átomos ou moléculas que colidem com sua superfície. Esses átomos perdem sua energia durante as colisões e são adsorvidos pela superfície podendo se difundir por ela, interagindo com átomos vizinhos ou re-evaporarem. O resultado das interações produz núcleos ou ilhas distribuídas aleatoriamente, conforme esquematizado na Figura 2. Esse processo é conhecido como nucleação, ilustrado a partir da Figura 2b. Os núcleos crescem

à medida que mais átomos se unem até que haja contato entre as ilhas que coalescem, gerando estruturas maiores. Mantendo o processo de deposição, obtém-se um filme semi-contínuo com uma rede de canais e buracos sobre o substrato, que continua sendo preenchido até que toda a superfície seja coberta [25, 30, 31].

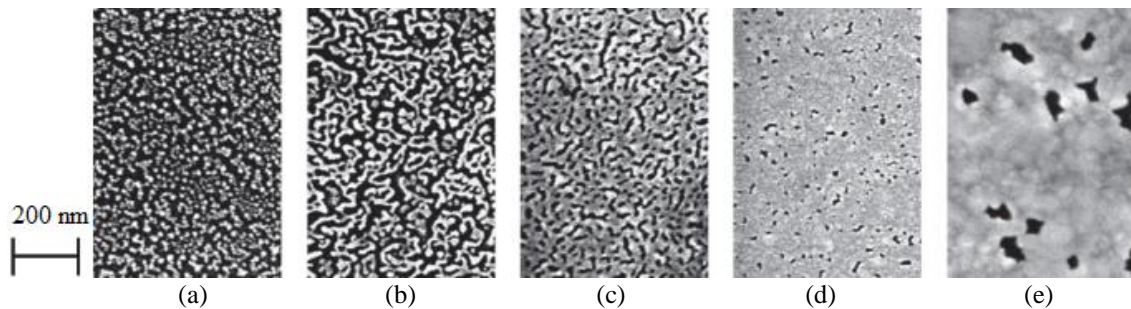


Figura 2 - Microscopia eletrônica de varredura das fases de crescimento de filme fino de ouro produzido através do processo de deposição por sputtering [26]. Com adaptações.

Quem define a mobilidade dos átomos sobre a superfície do material é sua energia cinética, de forma que as fortes forças interatômicas de átomos e superfícies promovem alta densidade do núcleo e as interações fracas geram núcleos espaçados [24, 32].

2.2 Sputtering

O avanço de estudos de filmes finos nos últimos anos se deve principalmente ao desenvolvimento de muitas técnicas de deposição que foram criadas. Dentre elas destaca-se o processo *sputtering*, que consiste na ejeção de átomos da superfície de um sólido pela transferência de momento linear de íons de gás energético. Nas colisões, os átomos da superfície recuam para novas posições, transmitindo a energia recebida para átomos vizinhos, gerando um efeito cascata. Parte dessa energia é transferida aos átomos da superfície, os quais podem ser removidos da mesma. Esta energia deve ser igual ou maior que a de ligação de um átomo da superfície para que o *sputtering* aconteça, geralmente variando entre 10 a 100 eV [27, 32, 33].

É muito importante conhecer a natureza atômica do substrato e das partículas incidentes como a massa, carga e energia cinética. Esta última em grande parte é quem ditará que fenômeno ocorrerá [34]. A Figura 3 mostra os principais fenômenos que ocorrem durante as colisões das partículas incidentes sobre a superfície de um sólido.

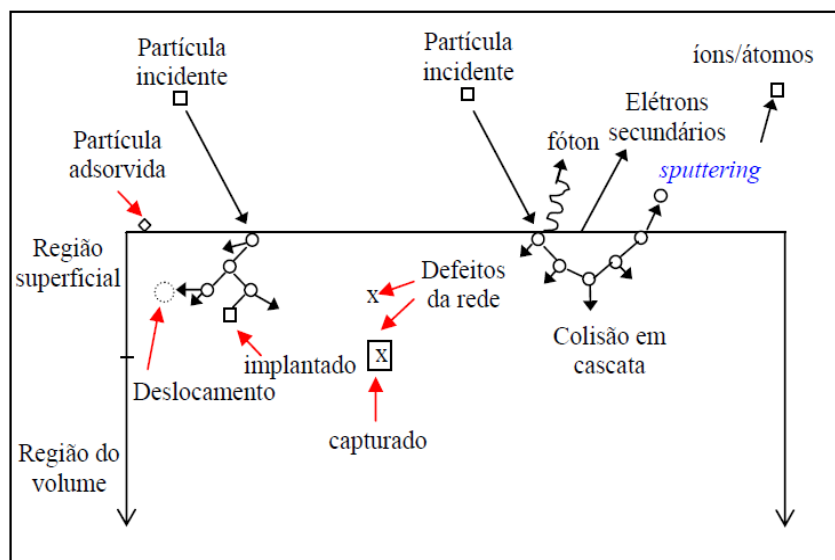


Figura 3 - Efeitos das partículas incidentes sobre a superfície de um sólido [25].

Geralmente, utiliza-se íons de um gás nobre para causar *sputtering*. Dentre os quais destaca-se o gás argônio, devido à facilidade de ser obtido na sua forma pura e por não reagir com os átomos da superfície de uma amostra. Além disso, os íons de argônio possuem massa e dimensões atômicas adequadas com secção transversal de choque suficiente para causar impacto com átomos individuais da superfície do sólido alvo, propiciando, desta forma, uma transmissão de momento bem eficiente. Partículas como elétrons não causam *sputtering*, assim como partículas muito grandes ou leves, estas últimas possuem pouco momento e as grandes não conseguem interagir com os átomos individuais da superfície, devido seu elevado volume [30, 34].

2.2.1 Deposição de filmes finos por *Sputtering*

No processo de deposição de um filme fino por *sputtering*, utiliza-se uma câmara de vácuo com gás de baixa pressão. Isto favorece o aumento da distância entre duas colisões sucessivas de partículas, conhecida como caminho livre médio (λ), fazendo com que a maioria dos átomos removidos do alvo cheguem até a superfície de um substrato colocado do lado oposto onde ocorre a formação do filme, conforme está ilustrado na Figura 4. A vantagem deste processo é que permite a obtenção de filmes finos uniformes, com boa adesão, controle dos parâmetros de crescimento e reprodutibilidade dos filmes [25, 27, 35].

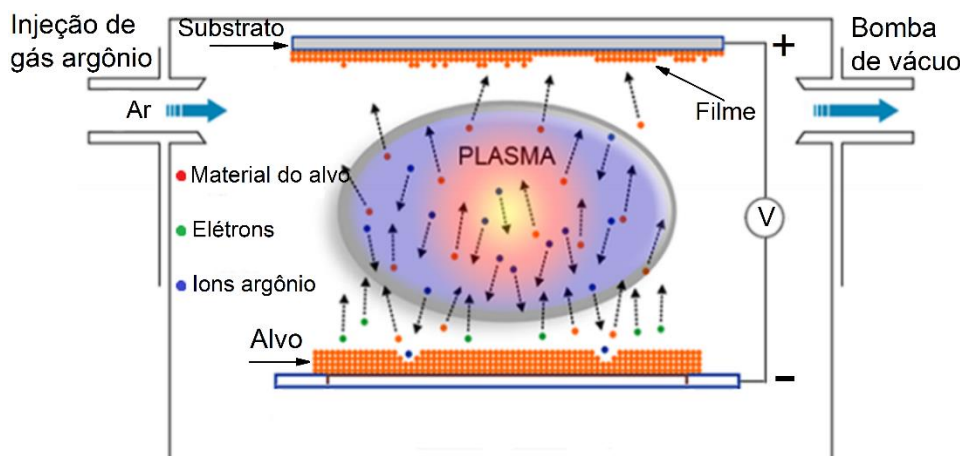


Figura 4 - Ilustração da formação do plasma e da deposição de átomos no substrato para a formação de um filme fino [36]. Com adaptações.

O princípio básico para que o referido processo ocorra se dá pela aplicação de uma alta tensão uniforme entre um cátodo e um ânodo, que podem ser estabelecidos no alvo e no shield (proteção ligada ao fio terra que atua como um cátodo induzido) ou no alvo e no substrato, respectivamente. De qualquer forma gera-se um campo elétrico, e elétrons livres são liberados pelo cátodo, produzindo, assim, uma descarga elétrica no gás. Estes elétrons, ao se dirigirem ao ânodo, colidem com os átomos do gás, transmitindo-lhe energia orbital a ponto de um elétron mudar para um nível energético mais elevado. Alguns átomos liberam a energia recebida em forma de fótons, enquanto outros sofrem ionização. Como resultado, têm-se elétrons livres desempenhando o mesmo papel do primeiro, e como ambos são influenciados pelo campo elétrico produzem novos elétrons, originando, assim, um efeito cascata [30, 33].

Em contraste aos elétrons, os íons do gás são acelerados pelo potencial do cátodo em direção ao alvo, iniciando o *sputtering*. Forma-se, então, uma região luminosa chamada de plasma (Figura 4), composta de quantidades significativas e iguais de íons de argônio e elétrons. Estes íons ao se chocarem contra o alvo, além de desalojarem átomos e moléculas, promovem a emissão de elétrons secundários que, por sua vez, ajudam a manter o plasma. Este pode ficar confinado próximo do alvo ou em todo espaço entre ele e o substrato, sobre o qual as partículas de vapor removidas do alvo são depositadas [30].

Um dos parâmetros mais importantes no referido processo de deposição é a eficiência de *sputtering* (Y), que mede o número médio de átomos ou moléculas removidas da superfície de um alvo por íon incidente. Dependendo basicamente da massa e da energia de ligação dos átomos do alvo, da energia e do ângulo de incidência dos íons,

do tipo de gás, da pressão, temperatura, da estrutura cristalina do material alvo e de sua orientação [1, 34]. A energia de ligação entre os átomos do alvo está relacionada a um limiar máximo e mínimo de energia, sendo que a eficiência Y varia entre eles, conforme ilustra a Figura 5 [34].

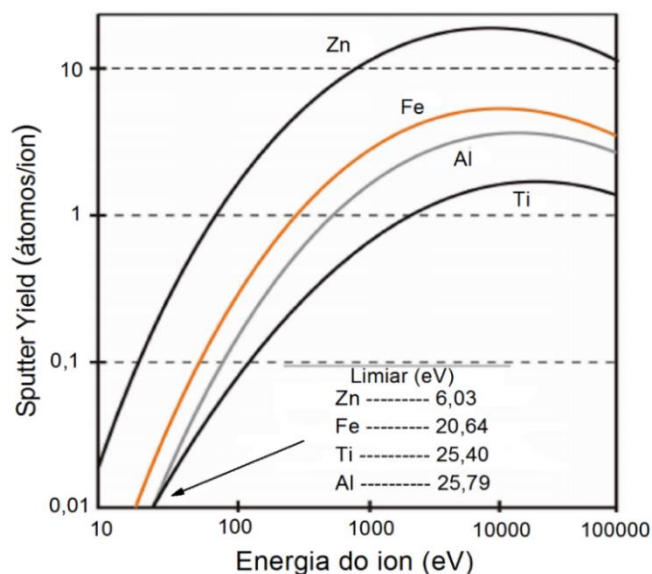


Figura 5 - *Sputtering* yield para vários materiais em função da energia de íons [37]. Com adaptações.

A eficiência de *sputtering* só é estabelecida se existir uma densa e uniforme quantidade de íons e elétrons nas proximidades do alvo. Isso ocorre somente quando o gás inserido na câmara atinge uma pressão entre 10^{-1} a 10^{-3} Torr, na qual o plasma se estabelece [33].

2.2.2. DC *Sputtering*

As formas de se obter o processo *sputtering* são diversas. A mais simples é o sistema DC *sputtering* ou diodo que utiliza uma fonte de corrente contínua. É necessário que o alvo esteja conectado ao polo negativo, para que os íons sejam acelerados contra ele e provoque o desgaste. As fontes de energia geradoras deste polo devem possuir tensões que estejam na faixa de -500 a -5000 V [25, 33].

Quando o potencial é acionado, um campo elétrico uniforme é produzido e todos os passos para que ocorra o *sputtering* se iniciam. Com isso, os átomos e moléculas removidos do alvo adquirem energia suficiente para chegar até a superfície do substrato e formar o filme desejado [38, 39].

2.2.3 RF *Sputtering*

A deposição utilizando uma fonte DC *sputtering* não é aconselhável para alvos isolantes porque pode ocorrer acúmulo iônico na superfície do alvo e causar queda na eficiência de *sputtering*. Para evitar este problema, utiliza-se uma fonte de corrente alternada de radiofrequência (RF), operando com frequência alta o suficiente para causar uma taxa de *sputtering* capaz de gerar o plasma. A função da fonte é alterar a polaridade da superfície não condutora para que os íons sejam lançados diretamente no alvo, podendo promover desbastes e absorção dos íons [30].

Geralmente, em sistema de plasma, a radiofrequência aplicada varia entre 5 a 30 MHz, sendo 13,56 MHz a mais usada. Com o início da descarga, os elétrons livres se deslocam na frequência da tensão RF entre os eletrodos, alguns colidem com um dos eletrodos, mas a maioria apenas oscila entre eles na região luminosa gerando mais ionização, reduzindo, assim, a participação dos elétrons secundários na manutenção do plasma. Os íons gerados não interagem com o campo RF devido sua grande inércia, isso permite que sejam acelerados contra o alvo no cátodo, causando *sputtering*. A descarga RF só consegue se manter autossustentável se cada elétron ionizar pelo menos uma molécula do gás [30, 33].

A grande vantagem do RF *sputtering* é que suas tensões podem ser obtidas por qualquer tipo de impedância sem que os eletrodos sejam condutores, permitindo, assim, a produção de filmes finos dos mais variados tipos de alvos independente de sua resistividade.

2.2.4 *Magnetron Sputtering* Reativo

Este processo permite controlar e elevar a taxa de deposição dos átomos e moléculas retiradas do alvo através do campo magnético gerado por ímãs ou eletroímãs instalados atrás dos alvos. O campo magnético aumenta a densidade do plasma em torno da superfície do alvo, favorecendo o *sputtering*. Além disso, impede que os elétrons neutralizem os íons incidentes no alvo e facilita a criação de íons através de colisões de elétrons com átomos nêutrons nas proximidades do alvo. Outro fator relevante é que o sistema pode operar com tensões e pressões mais baixas, isso torna o *sputtering* mais eficiente e seguro e aumenta o caminho livre médio para as moléculas ou átomos até o substrato [34, 40].

O processo inicia quando um elétron de carga (e) e velocidade (v) interage com um campo magnético (B) do sistema, e uma força magnética F_m atua ortogonalmente a direção dos vetores v e B . O elétron tende a se deslocar em movimento helicoidal próximo do alvo onde o campo magnético e a velocidade do elétron são de alta magnitude. Este movimento ocorre porque um componente do vetor v aponta na mesma direção das linhas de campo que aprisionam a partícula, promovendo-lhe uma maior trajetória, o que favorece o aumento das colisões. A Figura 6 apresenta de forma simplificada o princípio de funcionamento do processo *magnetron sputtering* [30, 33, 34].

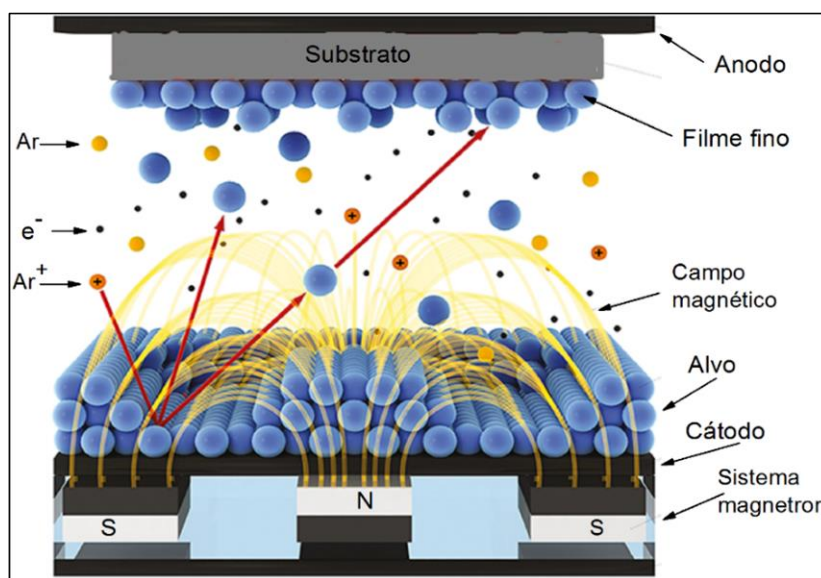


Figura 6 - Ilustração do aprisionamento de elétrons pelo campo magnético gerado por ímãs localizados no cátodo, caracterizando a técnica magnetron sputtering [41]. Com adaptações.

Como o fluxo de íons sobre a superfície do alvo aumenta em grande escala, na ordem de milhares de íons/mm², ocorre consequentemente um crescimento correspondente na taxa de deposição, normalmente maior que as taxas de deposição obtidas em outras técnicas de *sputtering* convencionais [24, 42].

Uma importante aplicação do processo *magnetron sputtering* é o desenvolvimento de filmes finos utilizando-se na câmara um gás inerte como o argônio, juntamente com gases reativos (*reactive magnetron sputtering*), tipo oxigênio, metano ou nitrogênio. Estes, ao sofrerem processo de dissociação (colisões com elétrons secundários) para formar íons, são acelerados em direção ao cátodo e reagem quimicamente com os átomos do próprio alvo formando, assim, moléculas, as quais exigem maior quantidade de energia para serem ejetadas do que átomos individuais [1, 39].

As características desses revestimentos são definidas de acordo com os parâmetros

escolhidos, como, por exemplo, o fluxo ou pressão parcial dos gases reativos + argônio, pressão de trabalho, temperatura de deposição, potência elétrica a ser utilizada em cada alvo e os tipos de fontes aplicadas, se corrente contínua ou radiofrequência [1, 43].

2.3 Nitretos

São compostos químicos produzidos pela ligação do nitrogênio com elementos da tabela periódica que possuem menor ou igual eletronegatividade. Suas aplicações industriais são variadas, dentre as quais destacam-se o revestimento de ferramentas de corte, isolantes, semicondutores, células de combustíveis, entre outras. Um dos tipos de filmes de nitretos utilizados na maioria das aplicações citadas, são os refratários, que possuem características importantes, tais como: resistência ao desgaste, alta dureza, elevado ponto de fusão (acima de 1800°C), estabilidade térmica e química. São formados pelos elementos de transição da referida tabela como Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Al e Si, conforme os grupos estabelecidos [38, 44].

Dependendo da estrutura eletrônica e do tipo de ligação, os nitretos podem ser classificados em cinco categorias: intersticiais, covalentes, intermediários, iônicos e voláteis. Na combinação entre o nitrogênio com metais do grupo A (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W), tem-se uma diferença de raio e de eletronegatividade (R.e) muito grande, de forma que o nitrogênio tende a se acomodar nos interstícios da rede metálica para formar nitretos, como é o caso do nitreto de titânio (TiN) e de cromo (CrN). As ligações eletrônicas são em sua maioria metálicas, mas podem ocorrer algumas covalentes e iônicas, o que melhora significativamente as propriedades desses materiais [44, 45].

2.3.1 Nitreto de titânio

O TiN é um composto cerâmico predominante no mercado industrial, largamente utilizado como revestimento de componentes de máquinas, equipamentos e ferramentas de corte. Ferramentas revestidas com TiN têm melhor desempenho em serviço que as não revestidas, uma vez que o TiN promove otimização de suas propriedades superficiais como alta dureza, resistência ao desgaste e ao riscamento, boa estabilidade térmica e química, dentre outras. Com isso, os materiais revestidos adquirem maior tempo de vida útil em serviço, além do bom equilíbrio entre suas propriedades de interesse industriais, como é o caso de brocas, ferramenta para fresamento, machos para roscas, matrizes,

rolamentos, pastilhas e engrenagens. Normalmente a coloração do TiN é dourada, podendo também ser utilizado como revestimento decorativo [2, 44]. A Figura 7, mostra alguns materiais revestidos com nitreto de titânio.



Figura 7 - Alguns materiais revestidos com TiN [2]. Com adaptações.

O TiN pode ser produzido por meio de técnica de deposição física a vapor (PVD), haja visto que proporciona melhor controle de parâmetros para se obter essa fase estequiométrica do TiN. Sendo tal fase constituída por um arranjo repleto de átomos de Ti que formam uma estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) com o nitrogênio ocupando seus sítios octaédricos [46, 47], como mostra a Figura 8. Suas ligações são do tipo metálicas, covalentes e iônicas. As ligações metálicas atribuem ao TiN propriedades como condutividade elétrica e refletância metálica e as ligações covalentes e iônicas produzem elevado ponto de fusão, alta dureza, alto módulo de elasticidade, baixo desgaste por fricção, elevada fragilidade e excelente estabilidade térmica e química [44, 47, 48].

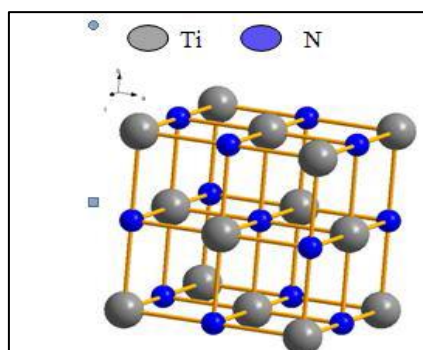


Figura 8 - Ilustração da estrutura cristalina do TiN [49]. Com adaptações.

Apesar das boas características citadas aqui para o TiN, sua estrutura cristalina

não promove excelência em lubrificação sólida, o que tem despertado novas pesquisas que visam aprimorar o melhor desempenho desse revestimento quanto as suas aplicações em peças e ferramentas [11, 12, 50].

2.4 Dissulfeto de tungstênio

O dissulfeto de tungstênio (WS_2) é um dicalcogeneto de metal de transição anisotrópico que tem sido amplamente estudado devido ao seu excelente desempenho em aplicações como lubrificante sólido, semicondutor, catalisador, etc, além de aplicações na indústria aeroespacial, automotiva, têxtil e alimentícia [51]. Sua propriedade de lubrificação sólida tem origem na sua estrutura cristalina que é constituída a partir do empilhamento de unidades bidimensionais chamadas de lamelas, facilmente cisalhadas entre os planos basais. Tem sido sugerido que a repulsão coulombiana entre as camadas adjacentes de enxofre também contribui para reduzir o coeficiente de atrito, podendo atingir valores que variam de 0,01 a 0,2 [11, 14].

Nas lamelas, as ligações são covalentes e entre elas as forças são do tipo Van der Waals, isto é, interações fracas, resultando em notáveis propriedades tribológicas, como, por exemplo, alta resistência ao desgaste. Por outro lado, apresenta pequena capacidade de carga e baixo valor de dureza, cerca de 3,57 GPa [15]. Suas aplicações são destinadas principalmente para ambientes em condições de vácuo, ou atmosferas inertes e secas, isso porque a presença de oxigênio ou umidade causa degradação rápida do WS_2 e proporciona aumento do coeficiente de atrito e da taxa de desgaste [52-55].

Na oxidação, ocorre a substituição de átomos de enxofre por oxigênio, e no caso da umidade, moléculas de água ocupam defeitos da estrutura cristalina do dissulfeto (causando resistência ao cisalhamento entre os planos basais) ou podem se difundir nas lacunas entre lamelas e promover aumento na aderência entre as mesmas. Em geral, os dois casos têm influência negativa no desempenho tribológico de um revestimento de WS_2 [52].

O WS_2 ocorre em quatro modificações polimórficas, sendo a mais estável termodinamicamente a 2H- WS_2 , na qual o 2 indica o número de lamelas por célula unitária e H a família cristalográfica hexagonal [56]. Os átomos de tungstênio ficam localizados no centro de um prisma trigonal regular e são coordenados por seis átomos de enxofre, formando um empilhamento ao longo do eixo vertical (c), como mostra a Figura 9. Neste composto, os menores coeficientes de atrito são encontrados quando as

duas superfícies estão totalmente orientadas nos planos basais e o deslizamento ocorre paralelamente a estes planos [52, 57].

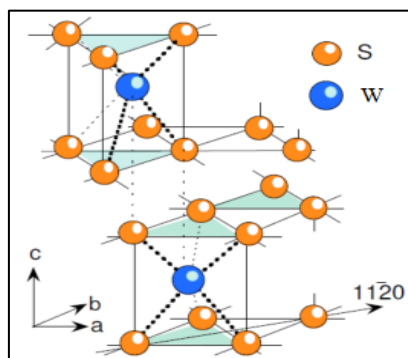


Figura 9 - Estrutura cristalina do 2H-WS₂ [58].

Existem outros dissulfetos da mesma família do WS₂ e com semelhante estrutura cristalina, como é o caso do dissulfeto de molibdênio (MoS₂), que apresenta propriedades tribológicas da mesma magnitude do WS₂, sendo que dentre os dicalcogenetos são bem conhecidos e bastante estudados como lubrificantes sólidos. O WS₂ é atualmente o sucessor do MoS₂, extensivamente mais investigado. No entanto, segundo a literatura, o WS₂ sustenta coeficiente de atrito menor que o MoS₂ em temperaturas elevadas, o que lhe favorece em certas aplicações [13, 14, 54, 59].

A maioria das aplicações modernas desses lubrificantes podem ocorrer na forma de pó compactado ou disperso em um líquido ou, ainda, como filmes finos. Estes últimos podem ser produzidos sobre uma superfície através de técnicas avançadas de deposição a vácuo, por exemplo, *manetron sputtering* [10, 12, 51]. Com isso, é possível inserir tanto moléculas de WS₂ como de MoS₂ na matriz de outros materiais de maior dureza, como é o caso do TiN, gerando, assim, revestimentos nanocompósitos duros com propriedades tribológicas otimizadas, além de manter boa resistência à oxidação [12, 54, 59].

2.4.1 Influência do WS₂ em filmes finos de TiN

Na seção 2.3.1, foram apresentadas as características e aplicações de filmes finos de TiN, destacando que o grande interesse de sua utilização está relacionada com suas propriedades como elevada dureza, resistência ao desgaste, estabilidade química, condutividade elétrica e térmica, entre outras [13]. Contudo, quando o filme fino de TiN é utilizado em processos de usinagens a seco, exibe coeficiente de atrito considerado

relativamente elevado para esse tipo de aplicação, podendo atingir valores entre 0,7 a 0,9 contra superfície de aços, carbetos e alumina. Isso ocorre devido ao excesso de carga térmica que surge durante o processo proveniente da alta velocidade ou corte a seco, causando assim o desgaste do filme com maior rapidez devido à alta produção de resíduos [9, 11].

Tradicionalmente, utiliza-se lubrificantes líquidos nesses processos para diminuir a temperatura de corte e do coeficiente de atrito. No entanto, esses lubrificantes apresentam desvantagens ambientais decorrentes da grande quantidade de resíduos produzidos, responsáveis por parte dos custos durante a usinagem e de possíveis danos à saúde de operadores. Em aplicações que envolvem vácuo, altas e muito baixas temperaturas ou condições extremas de pressão de contato, esses lubrificantes não permanecem na fase líquida e perdem sua capacidade de lubrificação [8, 59].

Muitas pesquisas têm sido realizadas buscando reduzir ou até mesmo eliminar o uso dos fluidos lubrificantes em processos como o de usinagem. Uma alternativa que vem sendo testada com sucesso e que pode diminuir consideravelmente os problemas citados, são os revestimentos de TiN com adição em sua matriz de moléculas de um lubrificante sólido, tipo o WS_2 , visando constituir um revestimento com estrutura de nanocompósito TiN+ WS_2 de coeficiente de atrito reduzido, de alta resistência ao desgaste e que suporte cargas dinâmicas elevadas em diversas temperaturas [51, 52, 54].

Segundo a literatura, a evolução da estrutura desses revestimentos (TiN+ WS_2), produzidos através de processo de co-deposição *magnetron sputtering* reativo, obedece a regra das misturas, uma vez que o conteúdo do WS_2 se distribui dentro da matriz do TiN, entre seus grãos colunares, formando aglomerados de *nanoclusters* ao longo da espessura do revestimento, como está indicado na imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão na Figura 10a e 10b [12, 51].

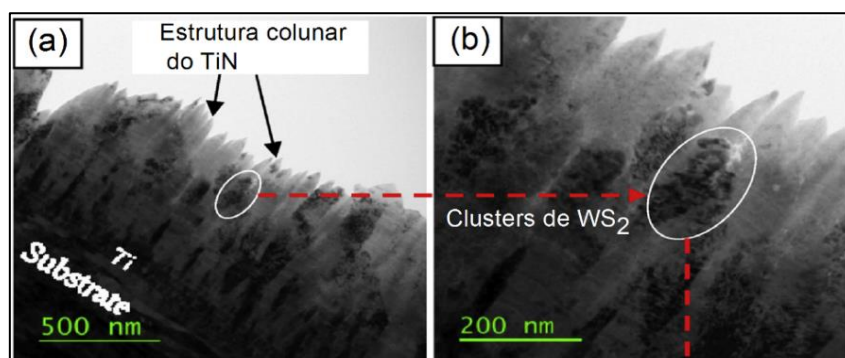


Figura 10 - Imagem de HRTEM da secção transversal de revestimento de TiN mostrando *clusters* de WS_2 entre seus grãos colunares [12]. Com adaptações.

Nessa nova estrutura do revestimento, propriedades como a dureza e resistência ao desgaste, por exemplo, passam a ser função do TiN e do teor de WS₂ em sua matriz [51, 54].

Recentemente, BANERJEE [12] desenvolveu revestimentos de TiN com diferentes teores de WS₂ em sua matriz, utilizando processo de deposição tipo *magnetron sputtering* reativo. Os resultados mostraram melhorias significativas para a carga crítica, resistência ao desgaste e coeficiente de atrito. Por outro lado, foi observado que os valores de dureza tendem a diminuir com o aumento da quantidade de WS₂, apesar de ocorrer diminuição do tamanho de grãos. Os valores de dureza variaram de 27,3 para 17,3 GPa, assim como os coeficientes de atrito que assumiram valores de 0,25 a 0,35, promovendo um ligeiro aumento nas taxas de desgaste. Isto também foi associado (para os melhores teores) a mudança de mecanismo desgaste, de abrasivo no revestimento de TiN para desgaste suave no filme de TiN+WS₂, sendo que para o teor relativamente elevado (42% em peso), foi observada a degradação do revestimento (deformação plástica superficial) atribuída à redução de sua dureza, resultando na elevação da taxa de desgaste.

O comportamento acima mencionado para o TiN está intrinsecamente relacionado com as alterações microestruturais causadas pela adição gradual de WS₂ em sua matriz, como é o caso da redução do tamanho dos cristalitos, que ocorre devido à concorrência entre os grãos de TiN e os *clusters* de WS₂ durante o crescimento do filme. Isso causa diminuição na intensidade dos picos de DRX do TiN e, dependendo do teor de WS₂, pode sofrer transição do estado cristalino para estado amorfo. Além disso, o deslocamento de picos do TiN para ângulos menores é normalmente atribuído ao aumento da distância interplanar entre os átomos de TiN, sendo que essa distância tem sido associada a esforços de tração induzidas, geradas pelo WS₂ sobre os cristais de TiN [11, 12, 14, 52].

Vale ressaltar que durante o processo de co-deposição pela técnica de *magnetron sputtering* reativo de filmes finos de TiN+WS₂ ocorre uma variação da taxa de S/W, havendo perda de enxofre em relação ao tungstênio. Essa perda é atribuída ao aumento da corrente de cátodo ou a potência aplicada no alvo do WS₂, que podem favorecer a dissociação de S e W durante as colisões de íons de Ar⁺ contra a superfície deste material. Além disso, há o processo de *resputtering* decorrente da preferência de colisões do Ar⁺ com átomos de enxofre (S) durante o crescimento do filme sobre o substrato, e uma vez que o S possui menor massa comparado ao W, tem maior dispersão e perda [11]. Apesar disso, os resultados obtidos para o coeficiente de atrito e resistência ao desgaste têm sido considerados significativos, isto é, otimizados em relação ao TiN puro [11].

Em pesquisas anteriores [10, 60], havia sido desenvolvido revestimentos de TiN+WS₂, fazendo-se uso de processos de deposição híbrida (injetora de moléculas de WS₂ acoplada ao equipamento de *magnetron sputtering*). POLCAR *et al.* [10], utilizando esse processo, injetou nanopartículas pré-formadas de WS₂ na matriz de TiN, produzindo filme fino composto desses materiais. Por análise de TEM, foi observada concentração de moléculas de WS₂ dentro da matriz TiN, fato que foi confirmado por análise de DRX ao identificar o plano (002) correspondente à fase hexagonal do WS₂. Análises, por espectroscopia Raman, apontaram a formação de fases de óxidos de titânio (Ti₂O₃) e da fase anatase do TiO₂, devido ao valor elevado de contaminação por oxigênio no filme. O maior valor de dureza obtido para o filme composto de TiN-WS₂ foi de 8 GPa, contra 20 GPa do TiN puro. Por outro lado, ocorreu redução significativa para o coeficiente de atrito que ficou em torno de 0,2, resultando no aumento da resistência ao desgaste.

2.5 Oxidação de filmes finos de TiN em altas temperaturas

Filmes finos produzidos pelo processo *sputtering* normalmente apresentam crescimento colunar de seus grãos, descrevendo contornos porosos e retos, através dos quais o oxigênio do ambiente, elétrons ou íons metálicos do substrato ou do próprio filme podem se difundir, reagir e formar óxidos. Estes podem ser formados na interface substrato/filme, nos contornos e sobre a superfície do filme. Isso significa que a resistência à oxidação destes revestimentos está intrinsecamente relacionada com suas características microestruturais [1, 61]. A Figura 11 ilustra um esquema que demonstra como o processo de oxidação de um filme fino ocorre até que o substrato seja atingido.

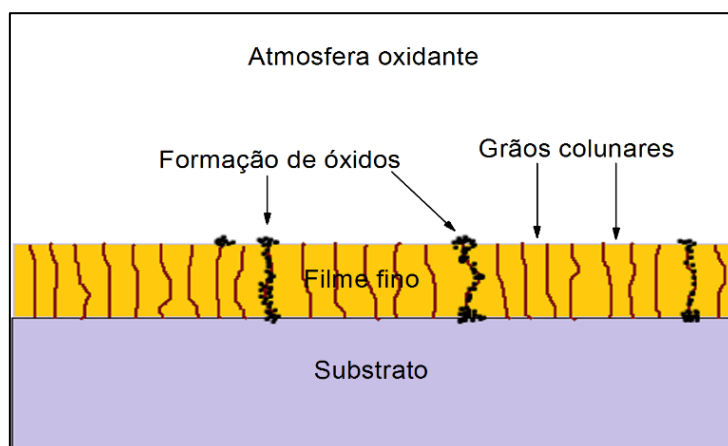


Figura 11 - Esquema do processo de oxidação de um filme fino até atingir o substrato. A entrada do oxigênio ocorre através dos defeitos existentes na microestrutura do material.

Na oxidação de revestimentos de nitretos de metais de transição em altas temperaturas, o primeiro fenômeno que deve ocorrer é a decomposição do nitrogênio na forma gasosa para a atmosfera, resultando na formação do composto Me_2N entre o metal (Me) e o nitrogênio restante. Mantendo o revestimento em temperaturas elevadas, o nitrogênio se decompõe completamente, deixando livre os átomos do metal para reagir com o oxigênio e formar um composto do tipo MeO_2 ou, ainda, sofrer reações com outros elementos, por exemplo, provenientes do substrato. No caso de dissulfetos, como o WS_2 , o enxofre é removido e cede lugar para o oxigênio reagir com o tungstênio e formar óxidos do tipo WO_3 ou WO_2 [52].

Dentre os nitretos de metais da transição, destacam-se filmes finos de TiN, sua oxidação é inteiramente influenciada pela sua estequiometria, cristalinidade, morfologia e pelo método de deposição. Além disso, durante sua formação pode ainda se formar falhas ou poros microscópicos entre seus grãos colunares, o que favorece sua oxidação [1, 62].

Segundo a literatura, revestimento de TiN (em ar atmosférico) inicia seu processo de oxidação quando sua temperatura excede 500°C , resultando na formação de camadas de óxido de titânio (TiO_2), tipo anatase e rutila [7, 62].

Relatos mostram que recobrimentos de TiN depositados sobre aço, quando sujeitos à oxidação térmica a 450°C , podem formar uma camada mista de óxido e nitreto. Isso ocorre porque uma determinada quantidade do nitrogênio é liberada durante a reação de oxidação, permanecendo, assim, incorporada ou fixada dentro da camada constituída. Após a temperatura atingir 600°C , o nitrogênio é completamente liberado na fase gasosa, ocorrendo, desse modo, a oxidação completa do TiN [63, 64].

WANG *et al.* [65] submeteram o TiN a 450°C por 2h, e obtiveram por análise de DRX picos de TiO_2 anatase e picos do TiN puro, sugerindo a oxidação parcial do mesmo. Análises realizadas por espectroscopia Raman apresentaram os modos de vibração desse óxido em bandas nas proximidades de 150, 400, 513 e 615 cm^{-1} .

Mesmo existindo muitos trabalhos sobre a oxidação do TiN, são bem reduzidos o número de estudos que evidenciem o comportamento de oxidação de filmes finos de TiN+dissulfetos (tipo o MoS_2 e o WS_2) em altas temperaturas. Vale ressaltar que esses dissulfetos podem iniciar processo de oxidação em temperatura ligeiramente maior que 300°C [7], e, ao serem inseridos na estrutura de filme fino de TiN, podem receber melhorias na resistência à oxidação, quando o composto formado for submetido a aplicações envolvendo temperaturas maiores que a citada [7, 66, 67].

Nesse sentido, FILHO [64] estudou o comportamento de oxidação cíclica a 750°C de filmes finos de TiN com partículas de MoS₂ em sua matriz. No processo, foi utilizada solução aquosa de NaCl⁻¹ e análise eletroquímica. Os resultados para os filmes de MoS₂ puro não foram significativos, uma vez que o mesmo oxida facilmente em meio aquoso [13]. Por outro lado, os filmes compostos de TiN/MoS₂ apresentaram boa resistência à oxidação, atribuída a estrutura mais compacta (baixo nível de porosidade e imperfeições) desse revestimento, devido à segregação de clusters do MoS₂ entre os grãos colunares do TiN. Essa nova estrutura foi responsável em dificultar maior difusão de íons de Cl⁻¹ e do oxigênio ao substrato. Em solução eletrolítica, os revestimentos compostos (TiN/MoS₂) também apresentaram os melhores resultados, uma vez que indicaram os menores valores para o ganho de massa.

Sabe-se que esses tipos de revestimentos como o TiN+MoS₂ ou TiN+WS₂ são indicados para aplicações em ambientes inertes, secos ou no vácuo onde os lubrificantes sólidos apresentam melhor resistência à oxidação [54, 67].

2.6 Caracterização tribológica de revestimentos em diferentes temperaturas

A maioria dos revestimentos desenvolvidos pela engenharia de superfície são voltados para aplicações em temperatura ambiente, como é o caso de ferramentas de corte (brocas e fresas) utilizadas em processos de usinagem de metais a seco [68]. Dependendo da velocidade de operação, esses materiais podem atingir temperaturas relativamente elevadas, resultado da dissipação de calor por atrito, também conhecida como temperatura de flash ou instantânea [69]. Além disso, muitas vezes esses materiais são submetidos a operar em ambiente de trabalho já aquecido, com temperaturas bem maiores que as normais, exigindo que o material do revestimento suporte em serviço tais temperaturas. Para isso, a composição química dos revestimentos deve ser planejada de modo que a combinação de cada elemento químico no filme propicie ótima estabilização térmica, superfície dura e resistência ao desgaste [7].

Um dos grandes desafios é equilibrar propriedades mecânicas (dureza) com baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste em temperaturas superiores que do ambiente natural. A dureza é um dos principais requisitos para se obter uma eficiência de corte confiável, tempo de vida da ferramenta revestida e otimização na usinagem a seco [7, 70]. No entanto, essa propriedade (dureza) tende a diminuir com o aumento da temperatura, propiciando a deformação plástica de superfície, delaminações, etc [20, 21,

22, 71]. Isso contribui para aumentar o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste, em consequência da elevação da rugosidade superficial, microcortes e aumento da produção de resíduos, entre outros. Em geral, esses resíduos atuam como um terceiro corpo entre as superfícies deslizantes assumindo a função de partículas abrasivas [69, 72].

Normalmente, esses fenômenos de superfície (durante um teste tribológico) estão associados a determinados mecanismos de desgaste, dentre os quais vale citar o adesivo, abrasivo e por oxidação. A Figura 12 mostra uma representação do desgaste abrasivo e adesivo.

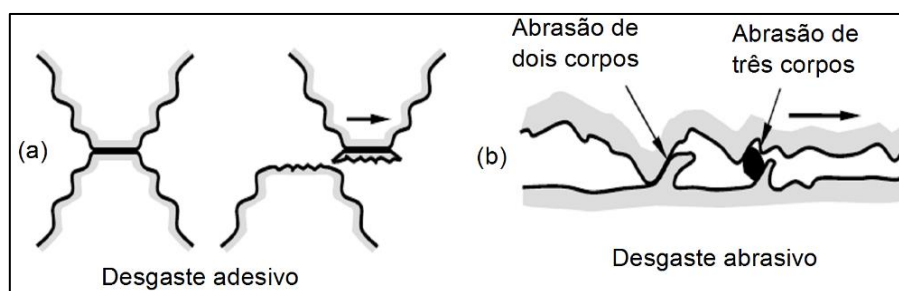


Figura 12 - Ilustração típica do mecanismo de desgaste (a) adesivo e (b) abrasivo [73]. Com adaptações.

O desgaste adesivo por deslizamento ocorre nas asperezas das superfícies de contato quando as junções formadas deformam-se plasticamente, seguida de transferência de material de uma superfície para outra [54]. Os fragmentos de adesão podem se desprender da superfície e aderir sobre ela e no contracorpo em forma de tribofilmes ou se tornarem partículas de desgaste, podendo crescer em quantidade com o prosseguimento do processo [7, 54].

O desgaste por abrasão pode acontecer pelas protuberâncias ou aspereza da superfície da contraface ou, ainda, através de partículas duras produzidas durante o deslizamento entre as duas superfícies [69]. Este mecanismo é considerado como o mais importante para os processos de desgaste, uma vez que os danos superficiais causados por riscamento de sólidos são com frequência classificados como desgaste abrasivo [54].

O regime de desgaste por oxidação ocorre geralmente de forma contínua durante testes tribológicos, mesmo sob condições de temperatura ambiente, sendo que o processo cresce gradualmente à medida que a temperatura aumenta. As reações triboquímicas podem acontecer a partir dos elementos constituintes dos materiais de contato (filme e esfera) ou a partir dos *debris* (detritos) nas regiões de vale das asperezas [20, 68, 69]. Isso gera películas de óxidos que podem ser frequentemente rompidas e removidas da trilha

tribológica ou podem permanecer na trilha e atuar como resíduos ou redutores de coeficiente de atrito em temperaturas elevadas [68]. Além dos regimes citados, outros fatores podem desempenhar papel degradativo durante o desgaste em altas temperaturas, como o amolecimento do substrato, piora na adesão, maiores interações químicas das superfícies de contato, devido ao aumento da energia de partículas e o aparecimento de poros e trincas no revestimento [6, 69].

A literatura apresenta diversos trabalhos que tratam da influência da temperatura e de óxidos em testes tribológicos, sendo um exemplo clássico o revestimento de TiN [7]. Em um estudo de caso desse nitreto, POLCAR *et al.* [6] investigaram o comportamento tribológico do TiN de 25 a 500°C em ambiente com umidade relativa de 40%. Verificaram que o coeficiente de atrito contra esfera de aço 100Cr6 sobe rapidamente para 0,78 de 70°C até 150°C, seguido de redução para 0,7 a 200°C, tendo como consequência o aumento da taxa de desgaste em relação a temperatura ambiente, fato que foi atribuído principalmente à formação de *debris* provindos do TiN e da esfera de aço.

Revestimentos de TiN com partículas de outros materiais inseridos em sua matriz também tem sido estudado em altas temperaturas. BADISCH *et al.* [5] investigaram de 25 a 500°C o comportamento tribológico de revestimentos de TiN com baixos teores de cloro (3.2 e 3.7%) incorporados em sua matriz, utilizando esferas de aço 100Cr6 e de alumina Al₂O₃ como contracorpo. Verificaram que o coeficiente de atrito foi semelhante para as duas esferas na temperatura ambiente. Os perfis de desgaste indicaram características típicas de desgaste abrasivo causado por *debris* produzidos durante os deslizamentos. Contra a esfera de alumina, ocorreu um ligeiro aumento do coeficiente de atrito de 0,17 (ambiente) para 0,25 a 70°C, fato que foi associado aos efeitos causados pela baixa umidade relativa. Para temperaturas mais elevadas, até 300°C, o coeficiente de atrito subiu acentuadamente para 0,7 seguido de redução para 0,6 até 500°C. A taxa de desgaste foi crescente com a temperatura e se intensificou acima de 200°C devido ao aumento da abrasão.

Há registro na literatura que a 70°C a umidade relativa fica em torno de 10% na superfície da amostra, insuficiente para reagir com o meio e formar uma tribocamada interfacial detectável e lubrificante como o TiO₂. Foi relatado que a 30% de umidade relativa ocorre a formação de um filme suficiente para impedir o contato do TiN com a superfície do contracorpo [5, 74]. Existem relatos que acima de 100°C a umidade relativa é totalmente eliminada das superfícies de contato durante ensaios tribológicos [10, 68]. Isso, até certas temperaturas, permite o contato direto das superfícies (filme/esfera) o que

pode favorecer maior desgaste do revestimento [5].

Essa ausência de umidade, até certo ponto, pode ser benéfica para a ação de lubrificantes sólidos (MoS_2 , WS_2 , C, etc) na matriz de um nitreto tipo TiN, uma vez que esses lubrificantes apresentam ótima atuação durante testes de desgaste realizados em atmosfera de ar seco [12, 52]. Existem relatos que o coeficiente de atrito de revestimento do MoS_2 em ar úmido diminuiu de 0,14 para 0,05 quando a temperatura atingiu 100°C , fato que foi associado à mínima influência da umidade relativa e à boa atuação do lubrificante sólido [52].

Tem sido reportado que essa ação lubrificante se limita à temperatura de 300°C , estando acima desta sujeitos à oxidação e degradação do revestimento [7, 67]. E como o TiN apresenta temperatura de oxidação em torno de 600°C , espera-se que moléculas de um lubrificante sólido inseridas na sua matriz recebam de certa forma proteção a oxidação, de modo que o revestimento formado por TiN+dissulfeto mostre um bom desempenho tribológico frente as aplicações exigidas [17].

Os primeiros trabalhos utilizando lubrificantes sólidos tipo MoS_2 e WS_2 em altas temperaturas, até 500°C , foram realizados combinando PbO-MoS_2 , ZnO-MoS_2 e ZnO-WS_2 . Os resultados exibiram reduzidos coeficientes de atrito e bom desempenho na resistência ao desgaste [7].

Wu *et al.* [75] realizaram ensaios tribológicos em revestimento de TiN-cBN- MoS_2 em temperatura ambiente, 300°C e 500°C . O filme de MoS_2 foi depositado sobre o revestimento de TiN-cBN. Verificaram que a camada do lubrificante sólido MoS_2 foi eficaz até 300°C onde o coeficiente de atrito se manteve relativamente baixo em torno de 0,34. Por outro lado, a 500°C o coeficiente de atrito subiu rapidamente em consequência do processo de tribooxidação do MoS_2 , resultando na degradação mais precoce do filme desse lubrificante.

BAE [76] desenvolveu revestimentos de TiN com diferentes teores de MoS_2 em sua matriz e estudou (em ar atmosférico) o comportamento do seu coeficiente de atrito nas temperaturas 300°C , 400°C e 700°C . Como esperado, o coeficiente de atrito variou de 0,07 a 0,3 na temperatura ambiente, mantendo a condição de baixo atrito até 300°C , até onde foi considerada boa atuação do lubrificante sólido MoS_2 . Em seguida o coeficiente de atrito aumentou significativamente variando de 0,8 a 1, fato que foi associado à oxidação preferencial do MoS_2 , tendo como resultado o aumento no desgaste do revestimento.

2.7 Técnicas de caracterização

2.7.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análises de topografias e morfologias, através da detecção de elétrons secundários provenientes da colisão de um feixe de elétrons incidido sobre a superfície de uma amostra [1]. Esse feixe de elétrons tem origem em uma fonte que geralmente é constituída por um filamento de tungstênio que ao ser aquecido faz emissões termiônicas de feixes de elétrons. A Figura 13 mostra uma representação das principais interações entre um feixe de elétrons e os átomos da superfície em análise.

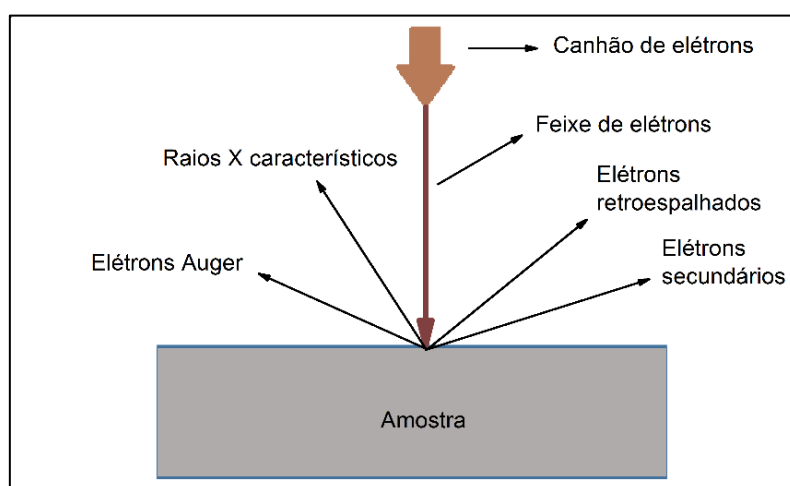


Figura 13 - Esquema da emissão e interação de um feixe de elétrons contra a superfície de uma amostra, provocando fenômenos de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e emissão de raios X característicos.

Quando o referido feixe de elétrons é emitido, ele é colimado por um conjunto de lentes magnéticas que os converge para a superfície da amostra onde faz uma varredura da região desejada. Ao interagir com os átomos da superfície, produzem vários sinais que através de detectores são identificados como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger, raios x característicos, entre outros [1].

A ejeção dos elétrons secundários ocorrem a partir da colisão inelástica entre elétrons do feixe incidente e elétrons das camadas mais internas dos átomos da superfície. Isso promove tanto a emissão de elétrons secundários como de raios X característicos. Esses elétrons possuem baixa energia (≤ 50 eV) e só escapam se estiverem predominantemente nas camadas superficiais do material, o que propicia a obtenção de

grande quantidade de informações a respeito da topografia. Para isso, tais elétrons devem ser coletados por um detector que faz a transcodificação da energia emitida em imagem [77, 78]. A resolução das imagens podem variar de 1 a 3 nm [1].

A capacidade de amplificação do MEV depende da energia do feixe de elétrons emitidos, que geralmente varia de 100 eV a 30 KeV. Essa energia é função da diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo da fonte emissora. E quando essa diferença de potencial é aumentada, os elétrons do feixe adquirem maior quantidade de energia (aumento na aceleração dos elétrons), resultando na redução do comprimento de onda dos mesmos. Isso proporciona a otimização da referida amplificação e conseqüentemente maior resolução [1, 78].

2.7.2 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)

Esta técnica é utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos que constituem uma amostra. Na Figura 14, pode ser vista uma ilustração que descreve os principais fenômenos que envolvem o funcionamento da referida técnica.

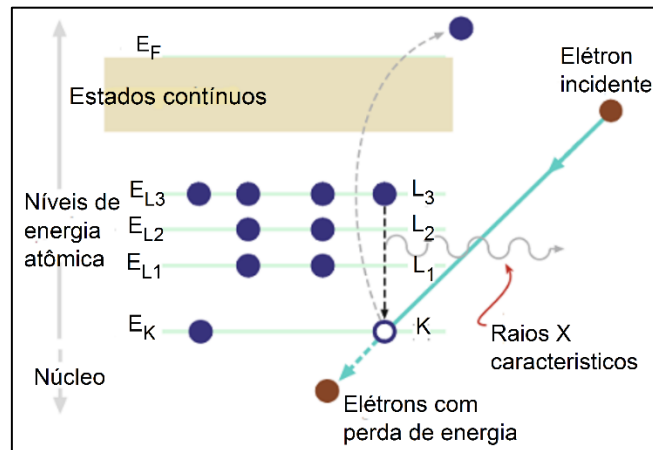


Figura 14 - Ilustração da remoção de um elétron da camada K e a ocupação de sua vacância por outro elétron da camada mais energética L, durante a transição da emissão de raios X característicos [77]. Com adaptações.

Geralmente, as análises por EDS são realizadas em um MEV ou em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM) que tenha um detector específico de raios X característicos. Estes raios X são produzidos quando um feixe de elétrons de alta energia colide inelasticamente com os átomos da superfície da amostra. Essa energia é transferida para os elétrons das camadas eletrônicas mais internas de um átomo,

promovendo sua ionização, devido à ejeção de elétrons. Como resultado, o átomo tende a retornar ao seu estado de baixa energia, para isso um elétron de uma camada de maior energia decai para o estado fundamental e, durante essa transição, ocorre a emissão de um fóton de raios X, com energia e comprimento de onda característicos para cada elemento químico [1, 79].

As grandezas, energia e comprimento de onda, dependem da camada de onde partiu o elétron para ocupar a vacância, e como cada átomo possui valores energéticos distintos para cada transição eletrônica, é possível identificar e diferenciar os elementos químicos presentes no material [77]. Isso é feito através de um detector que separa os raios X característicos de acordo com seus respectivos níveis de energia. Com isso, plota-se um espectro de contagens ou intensidade em função da energia, no qual a identificação dos elementos químicos é feita pelos seus picos de EDS, de acordo com seu nível de energia. Já a intensidade dos picos possibilita quantificar a composição química da amostra, partindo do princípio que a intensidade do pico é proporcional a quantidade de cada elemento químico [1, 79, 80].

Uma desvantagem da técnica de EDS é que não consegue identificar com precisão elementos de baixo número atômico, como por exemplo, o nitrogênio (N), sendo recomendada para análise de elementos químicos que tenham números atômicos maiores que 11 [1,79].

2.7.3 Difração de raios X (DRX)

O fenômeno da difração ocorre quando a rede cristalina de um material dispersa um feixe de raios X monocromático incidido sobre ela, causando interferência construtiva entre as ondas espalhadas. Isso é possível porque a distância entre os centros de espalhamento são da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação dos raios X, que varia de 0,5 a 2 Å.

Cada substância cristalina possui padrão único de difração de raios X, o que torna interessante o uso dessa técnica, uma vez que permite a identificação de fases cristalinas, determinação da estrutura cristalina, orientação preferencial dos planos, tamanho do cristalito, tensão residual de filmes finos, medir parâmetros de rede, entre outros [81]. O fenômeno da difração de raios X nos sólidos é regido pela lei de Bragg descrita pela equação 1.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

1

Onde λ é o comprimento de onda de raios X, d o espaçamento interatômico, θ o ângulo de difração e n (1,2,3...) é a ordem da deflexão.

Essa lei é tida como uma condição necessária para que ocorra a difração de raios X, porém não suficiente, haja visto que a posição atômica no reticulado cristalino tem de certa forma influência nas condições que permitem ocorrer o fenômeno da difração. Logo, os sistemas cristalinos devem oferecer individualmente condições de contorno extras para que o fenômeno ocorra [1, 82].

Através do espectro de DRX, é possível determinar o tamanho dos cristalitos que constituem o material, utilizando medida da largura dos picos à meia altura do espectro. O cálculo é realizado por meio da função de Scherrer, descrita como equação 2.

$$t = \frac{0,9 * \lambda}{B * \cos(\theta)}$$

2

Onde t representa o tamanho dos cristalitos, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, B a largura do pico do espectro de raios X à meia altura e θ o ângulo de difração.

Uma das grandes vantagens desta técnica é que permite fazer análises de camadas superficiais a partir de baixos ângulos de incidência dos raios X ou ângulo rasante. Com isso, é possível fazer o estudo mais detalhado, por exemplo, de filmes finos, uma vez que se pode reduzir em grande escala a profundidade de penetração do feixe na amostra. Assim, a análise é realizada apenas em camadas superficiais com pouca influência do substrato no resultado [38, 83].

2.7.4 Espectroscopia por Retroespalhamento de Rutherford (RBS)

Esta técnica consiste na incidência de um feixe de íons monoenergético (geralmente de He^+) de alta energia sobre a superfície de uma amostra, onde os íons colidem elasticamente com o campo nuclear dos átomos desse material. Os feixes são retroespalhados e recebidos por um detector que mede sua energia e produz um espectro através do qual pode ser feita análise elementar quantitativa e qualitativa em profundidade de uma película fina [84, 85]. A Figura 15 apresenta os processos de retroespalhamento

para partículas emitidas sobre a superfície de uma amostra.

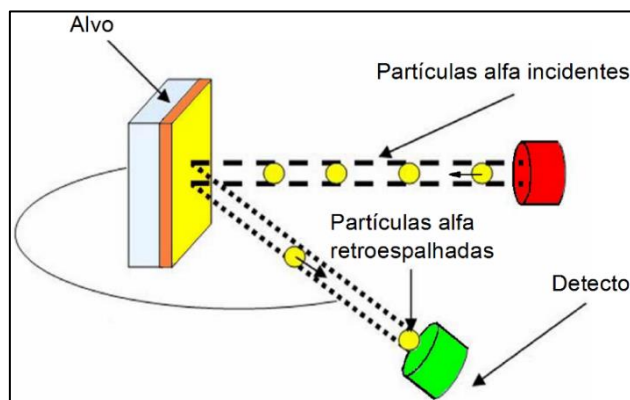


Figura 15 - Esquema do processo de retroespalhamento do feixe de partículas alfa incidentes sobre a superfície de uma amostra para análises por RBS [86]. Com adaptações.

As partículas retroespalhadas sofrem redução em sua energia devido às colisões. Essa redução depende da razão entre as massas das partículas envolvidas no processo, tornando possível a identificação da massa dos átomos do alvo e os elementos químicos presentes na superfície [84]. Algumas partículas penetram uma distância (d) a partir da superfície do alvo, perdendo energia com a profundidade devido às múltiplas colisões durante a trajetória, possibilitando conhecer a espessura de um filme fino em estudo [39].

Uma das grandezas importantes em RBS é o fator cinemático (K), definido pela relação entre a energia após a colisão (E) e a energia inicial (E_0), de modo que através de K identifica-se os elementos químicos presentes na superfície da amostra [38, 86]. A expressão geral para o fator K , que envolve diversos parâmetros, é dada pela equação 3.

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad 3$$

Onde M_1 e M_2 são as massas atômicas da partícula incidente e do alvo e θ é o ângulo da trajetória da partícula antes e após o espalhamento.

Sabe-se que o fator cinemático cresce com o aumento da massa e, conseqüentemente, aumenta a energia dos íons retroespalhados. Em geral, o espectro de RBS de um filme é um gráfico da intensidade em função da energia [84].

Em testes reais com filmes finos, obtém-se um gráfico da energia característica de cada elemento em função de sua intensidade. Isso possibilita a identificação dos

elementos químicos correspondentes a cada pico no gráfico conforme suas energias. A interpretação pode ser feita por meio de um *software* simulador chamado de *Rump*, através do qual constroem-se curvas de simulação sobre o gráfico experimental. A simulação é feita utilizando o método de tentativa/erro até que os picos das linhas simuladas coincidam ao máximo com os experimentais, como mostra a Figura 16. Com os resultados de simulação é possível obter a concentração dos elementos presentes e a espessura do revestimento [38].

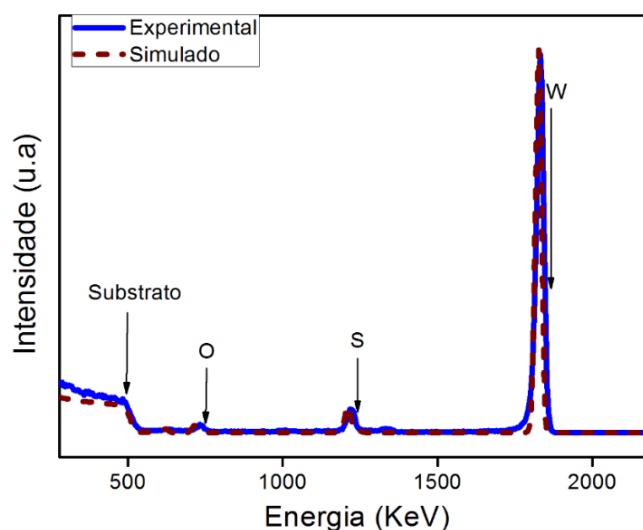


Figura 16 - Espectro obtido por RBS e sua simulação através do *software Rump* correspondente a um filme fino de WS_2 .

2.7.5 Espectroscopia Raman

O princípio de funcionamento da técnica Raman está associado ao espalhamento inelástico de uma luz monocromática incidente sobre as moléculas de um determinado material. As moléculas passam para um estado conhecido como virtual (E_v), caracterizado por não ser um autoestado molecular. Ele é resultado da excitação promovida pelos fótons que interagem com a molécula, levando-a a um estado de energia (E_v) maior que seu modo normal de vibração (E_1) e seu estado fundamental (E_0).

O estado virtual é instável e a molécula decai rapidamente para um desses estados. Quando isso acontece, a molécula retransmite parte da luz recebida em forma de feixes de luz espalhada, sendo que uma pequena parcela dessa luz é composta de frequências diferentes daquela incidente [87, 88]. A Figura 17 ilustra os processos de espalhamento Raman.

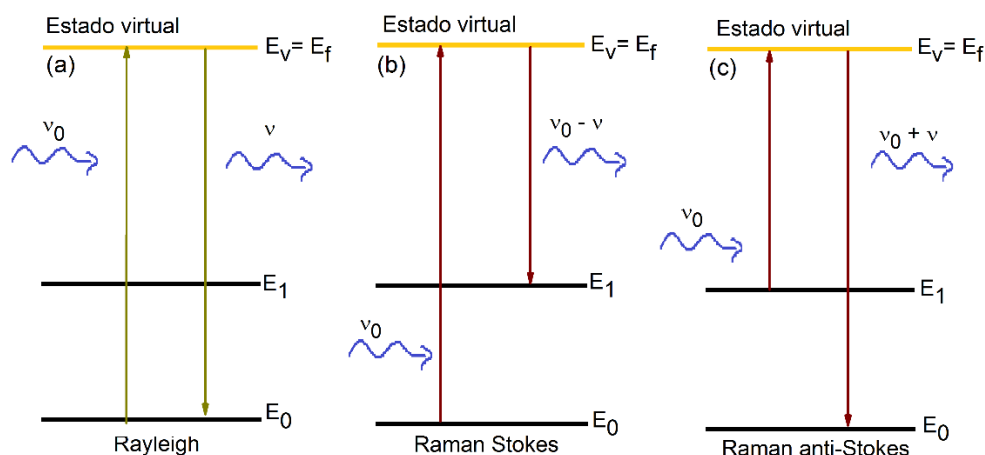


Figura 17 - Ilustração do Espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes [89]. Com adaptações.

Os processos de espalhamento Raman podem ser classificados em Stokes e anti-Stokes. O primeiro ocorre, quando a frequência da radiação espalhada (ν) for menor que a incidente (ν_0) ou ($\nu_0 - \nu$), significando que parte da energia dos fótons incidentes é absorvida pela molécula que, neste caso, não retorna ao seu estado fundamental, mas assume o estado vibracional (E_1), conforme está representado na Figura 17b. Já no espalhamento anti-Stokes (a molécula se encontra no estado de energia (E_1) quando a luz incide sobre ela), a radiação espalhada apresenta frequência maior que a incidente ($\nu_0 + \nu$), isso implica que os fótons dessa radiação retiram energia da molécula levando-a ao seu estado fundamental (E_0), como mostra a Figura 17c. Portanto, o efeito Raman pode produzir fótons com energia maior ou menor que a energia dos fótons incidentes, sendo que essa energia é igual a transição vibracional da molécula [89].

Em geral, o número de processos de espalhamento Stokes é bem maior que os anti-Stokes, uma vez que em uma amostra, à temperatura ambiente, o número de moléculas no estado fundamental é mais numeroso que no estado normal de vibração. Logo, num espectro, as linhas de espalhamento Raman, na região anti-Stokes, são sempre menos intensas do que aquelas da região Stokes [89, 90].

Segundo a Física clássica, a ocorrência desses processos só é possível se o campo elétrico (\mathbf{E}) da radiação incidente alterar a distribuição de cargas positivas e negativas das moléculas do material, causando deslocamento nas mesmas ou deformação da sua nuvem eletrônica, também conhecida como polarizabilidade (α). Como resultado, a molécula adquire um momento de dipolo induzido (\mathbf{P}), que é proporcional a intensidade do campo elétrico. Sendo que um modo de vibração de uma molécula só é ativo no Raman, isto é, selecionado para sofrer espalhamento Raman, se ocorrer uma variação no dipolo

induzido, assim como na polarizabilidade [89, 90].

Com isso, é possível verificar a diferença de energia da radiação incidente e espalhada, que corresponde a energia com que os átomos que constituem a molécula estão oscilando. Partindo desse princípio, é possível a identificação da molécula, verificar como os átomos estão ligados, obter informações sobre a geometria molecular, saber como as espécies químicas interagem entre si e com o ambiente inserido, etc. Isso vale para aplicações em diversos materiais de diferentes áreas científicas (Física, Química, Biologia, Engenharias, etc), mesmo que esses materiais tenham estruturas polimorfas, cristalina, semicristalina e amorfas [87, 91].

Experimentalmente, uma análise por espectroscopia Raman é realizada coletando-se a radiação espalhada por uma amostra que foi previamente iluminada, considerando a geometria do espalhamento. A diferença entre os espectros da radiação incidente e espalhada fornece a frequência dos modos vibracionais das moléculas que compõem o material em estudo [90, 91]. Isso é observado através de um espectro com intensidade da radiação espalhada em unidades arbitrárias (u.a) em função de sua energia, também descrita como deslocamento Raman ou número de ondas que tem como unidade usual cm^{-1} . As análises podem ser feitas em áreas de até $1 \mu\text{m}$ de diâmetro [91]. Normalmente, as espécies químicas são identificadas no espectro por meio de bandas ou picos Raman, associados aos modos de vibração de uma ou mais moléculas de uma amostra, como mostra a Figura 18.

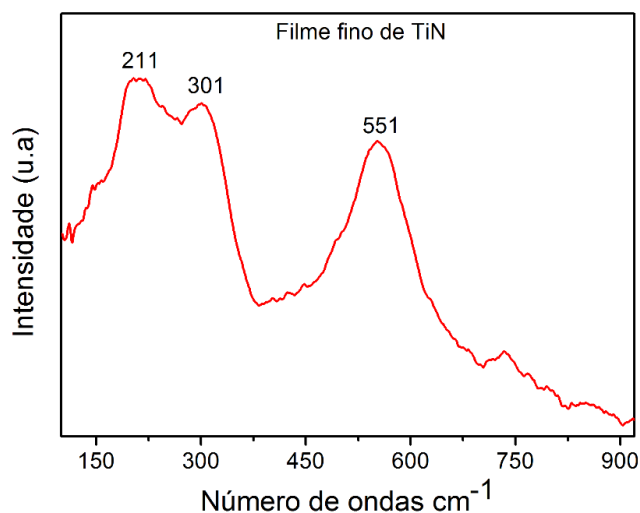


Figura 18 - Principais modos de vibração das moléculas do TiN descritas nas bandas 211, 301 e 551 cm^{-1} .

2.7.6 Nanodureza

A técnica de nanodureza é utilizada para medir as propriedades mecânicas de superfícies, como, por exemplo, de filmes finos. Isso é feito avaliando-se a resistência do material à deformação plástica durante a penetração de um indentador em sua superfície. Sua finalidade é determinar os valores de dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) das camadas superficiais a partir da aplicação de uma carga (P), medindo-se o tempo e a deformação da superfície do material analisado. Para isso, usa-se um indentador, geralmente com ponta de diamante, que é pressionado pela carga sobre a superfície, enquanto o seu deslocamento é medido [1, 38]. Uma representação do processo está apresentada na Figura 19.

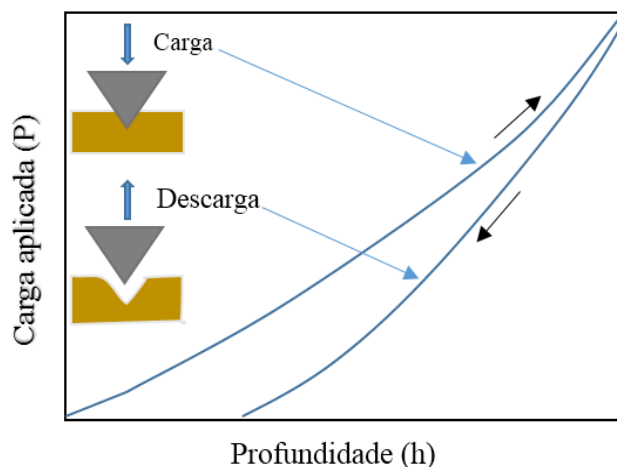


Figura 19 - Ilustração do ensaio de nanodureza da carga e descarga variando com a profundidade [92].
Com adaptações.

Em geral, o processo ocorre da seguinte forma: inicialmente P é aplicada a uma determinada taxa até atingir um valor máximo para a carga (P_{\max}) permanecendo constante durante um pequeno intervalo de tempo e, após ser removida, deixa na amostra uma marca impressa (impressão residual) correspondente a deformação plástica. Sendo que essa marca sempre apresenta a mesma geometria do indentador utilizado. Assim, a estimativa da dureza do material pode ser definida dividindo-se a carga máxima (P_{\max}) aplicada pela área da deformação (A_d) projetada [39, 92]. A determinação dessa área é feita a partir da geometria do indentador que normalmente é conhecida, isso facilita a medida da profundidade de penetração durante o ensaio e a partir desta, e da geometria citada, é possível o cálculo da referida área. Em relação a profundidade de penetração, é necessário que o equipamento faça correções para que haja compensação na deformação

elástica [1, 92].

Em se tratando de filmes finos com espessuras da ordem de micrômetros ou nanômetros, a profundidade de penetração deve ser cuidadosamente controlada para não atingir o substrato, caso contrário, este influenciará nos resultados de dureza do revestimento. Isso pode ser evitado, reduzindo-se a carga aplicada e as dimensões do indentador. Além disso, é recomendado que a profundidade seja no máximo 20% da espessura do revestimento [1, 82].

Existem diversos indentadores e suas escalas que podem ser utilizados para se realizar ensaios de dureza, dentre os quais cita-se o Rockwell, Knoop e Vickers, sendo este último o mais utilizado em testes de dureza de filmes finos. As medidas dependem da carga aplicada e do tipo de indentador escolhido [82].

2.7.7 Teste de riscamento

Ensaio de riscamento é utilizado para avaliar mecanicamente a superfície de uma amostra ao se efetuar um risco sobre a mesma. Este tipo de teste é aplicável em diversos revestimentos cerâmicos duros, como os nitretos e carbetos. Durante o ensaio, utiliza-se um penetrador Rockwell C de diamante que exerce determinada força sobre o filme fornecendo uma medida prática de coesão e adesão, permitindo, assim, analisar a deterioração do sistema filme-substrato em função da força normal aplicada [52, 93].

Essa carga pode ser constante ou progressiva. Neste último caso, a carga aumenta linearmente enquanto a ponta do indentador se move a uma velocidade constante sobre a superfície do revestimento [94, 95]. A primeira trinca, que surge sem exposição do substrato, é classificada de falha coesiva, normalmente atribuída a natureza frágil do revestimento.

Quando ocorre a exibição do substrato, a falha é denominada de adesiva, através da qual será avaliada a adesão dos filmes produzidos neste trabalho. Essas falhas surgem quando as fissuras propagam-se através da interface revestimento/substrato, mostrando um sinal de fraca aderência. Isso, geralmente, está relacionado com diferentes graus de fragilidade do filme, tensões residuais internas, além de depender de complexas interações de propriedades existentes entre substrato/revestimento como dureza, adesão, resistência ao desgaste, microestrutura e rugosidade das superfícies. Além disso, dependem das propriedades do penetrador, taxa de carga e espessura do filme [88, 93,96].

A grande vantagem do ensaio de riscamento é sua rapidez e o uso de pequena área

da amostra para análise, além de permitir medidas de todos os valores de carga ao longo do risco produzido. Sua desvantagem é que as variáveis carga e posição podem mascarar falhas de uniformidade do filme, não fornecendo valores precisos da carga crítica de adesão (Lc_2), sendo por isso considerado como um teste semiquantitativo [94, 95].

A Figura 20 apresenta uma trilha obtida por um ensaio de riscamento, utilizando-se uma carga progressiva, indicando locais onde ocorreram Lc_2 . Percebe-se que o sulco produzido durante o ensaio de riscamento sofre afundamento e alargamento progressivo com o aumento da carga aplicada.

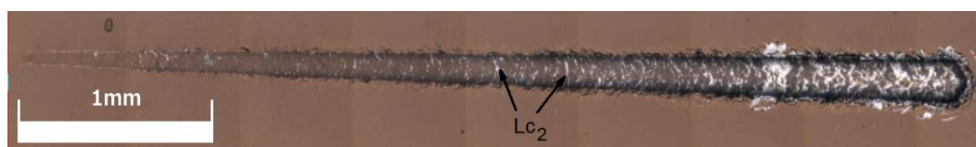


Figura 20 - Teste de risco progressivo de um revestimento composto de nitreto de titânio e dissulfeto de tungstênio ($TiN+WS_x$) com destaque para a carga crítica Lc_2 .

A carga crítica de adesão, está associada ao surgimento de falhas adesivas, podendo ser identificadas no risco de desgaste através de análise de microscopia óptica ou por microscopia eletrônica de varredura. No caso de carga progressiva, as análises mostram pequenas falhas semicirculares paralelas a superfície de contato da ponta do indentador e no sentido de seu movimento. Algumas trincas se localizam apenas no fundo do sulco do risco e outras se propagam até as bordas do revestimento [12]. Ambas são geradas pela seção direta da ponta de diamante do indentador que pressiona e deforma o filme e o substrato, resultando em tensões de tração no interior do revestimento, e quando o nível de defeitos do substrato é elevado o número de microfalhas é acelerado [93, 94].

É fato que a alta adesão de um dado revestimento ao substrato tem uma considerável influência na resistência ao desgaste, sendo a investigação desta um dos principais objetivos do uso da técnica de risco nesse tipo de sistema [22].

2.7.8 Tribômetro pino sobre plano recíproco (*ball-on-flat reciprocating*)

Este equipamento utiliza o método de medição de coeficientes de atrito através de uma esfera que se movimenta linearmente e de forma recíproca sobre o plano da superfície de uma amostra, permitindo assim efetuar medidas de coeficientes de atrito [97]. Esse coeficiente é variável e depende das propriedades dos materiais que constituem o sistema tribológico, como a natureza das superfícies deslizantes, de lubrificantes, da

carga aplicada, pressão de contato, velocidade, temperatura ambiente, umidade do ar e geometria do contracorpo. A esfera no pino deve ser obrigatoriamente mais dura que o material a ser testado [98]. A carga aplicada sobre o material permite avaliar o seu comportamento em profundidades que podem variar em centenas de micrômetros a dezenas de milímetros [99, 100].

Durante o processo linear recíproco, a amostra se move para esquerda e para direita sob a esfera, restrita a um passo ajustado no equipamento que corresponde ao comprimento da trilha. Para tanto, tem-se o controle da velocidade, deslocamento e amplitude do movimento linear.

A força tangencial resultante (força de atrito (F_t)) resistente ao movimento relativo entre as superfícies deslizantes pode ser medida nas duas direções do movimento e deve atuar de tal modo a manter constantes o módulo da aceleração e desaceleração da esfera na trilha. Para isso, normalmente se aplica uma carga constante sobre a superfície da amostra, também conhecida como força normal (F_n). Conhecendo seu valor, é possível calcular o coeficiente de atrito (μ) dividindo-se (F_t) por (F_n).

Essa equação pode ser utilizada tanto para medir o coeficiente de atrito estático (nas extremidades) como o cinético, que ocorre ao longo da trilha. No entanto, as análises experimentais são feitas através das curvas descritas pela variação do coeficiente de atrito cinético [97], isso porque as principais grandezas envolvidas no processo de desgaste sofrem suas variações ao longo da trilha tribológica, principalmente na região central. Isso ocorre da seguinte forma: a aceleração varia até o centro da trilha onde a velocidade atinge seu valor máximo, seguida de uma posterior desaceleração até a extremidade onde ocorre a mudança de sentido e parada instantânea do sistema tribológico [99, 100].

As medidas de coeficientes de atrito são realizadas por meio de curvas desse coeficiente em função da distância, ciclos ou tempo de ensaio. A Figura 21 mostra o comportamento do coeficiente de atrito obtido por teste linear, utilizando um par tribológico deslizante.

Primeiramente, ocorre o período chamado de acoplamento ou *running-in*, seguido do regime conhecido como permanente. No período *running-in*, defende-se que camadas de óxidos instáveis, formadas sobre o revestimento, rompem-se e se refazem devido à intensa deformação plástica. Isso gera resíduos abrasivos que podem produzir dispersões, flutuações e elevação do coeficiente de atrito ao longo desse período [69]. Após isso, o regime permanente se estabelece, no caso de filmes finos, até seu rompimento. Neste caso, ocorre um súbito aumento na curva do coeficiente de atrito. Geralmente, utiliza-se

o valor médio do coeficiente de atrito do período permanente para efeito de análises aproximadas de desgaste do material [69, 99, 101].

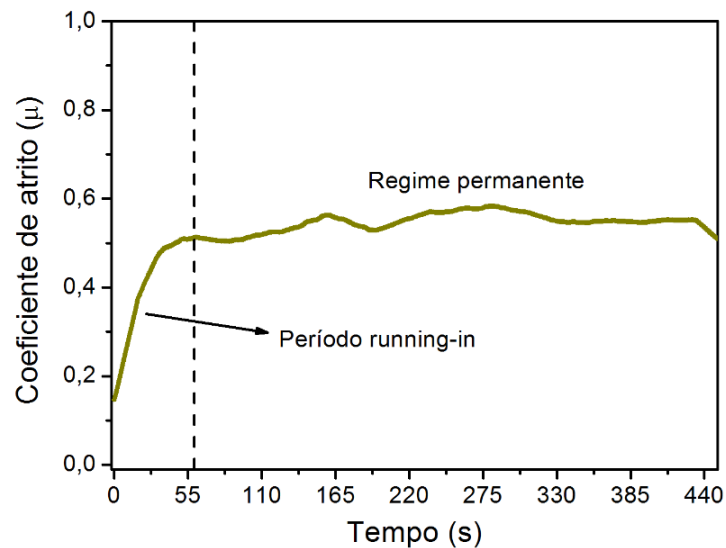


Figura 21 - Variação do coeficiente de atrito de um revestimento composto de TiN+WS_x contra esfera de alumina (Al₂O₃) destacando o período running-in e o regime estacionário.

As análises do desgaste, após um ensaio de atrito, podem ser feitas através da perda de massa das duas superfícies deslizantes, esfera e superfície [99]. No caso da esfera, a medida é realizada a partir da geometria da calota de desgaste na mesma. Por outro lado, o desgaste da superfície é obtido a partir do volume (V) da pista tribológica, também conhecida como zona de desgaste. A Figura 22 mostra uma representação de uma marca de desgaste (na região central de uma amostra), obtida após ensaio de atrito linear.

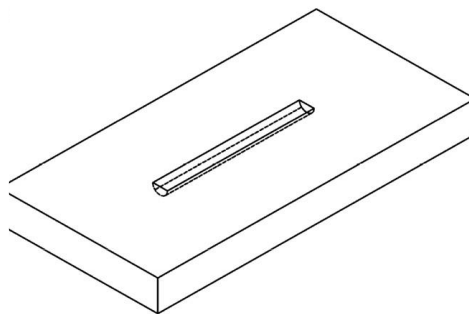


Figura 22 - Representação de uma zona de desgaste após um teste de atrito [100]. Com adaptações.

Conhecendo-se seu volume (V), a força normal (F_n) aplicada e a distância (d) total percorrida para construir a cratera, é possível estimar a taxa de desgaste (K). Uma das

funções mais utilizada para isso é a equação simplificada de Archard, equação 4, desenvolvida especificamente para esse fim [72, 101, 102].

$$K = \frac{V}{Fn \cdot d} \quad 4$$

Com isso, é possível avaliar qual o nível de resistência ao desgaste de um determinado material. Esse recurso tem sido frequentemente utilizado para se analisar também o comportamento tribológico de filmes finos de diversos materiais, utilizando o método de desgaste do tipo recíproco [97, 100].

2.7.9 Perfilometria

Esta técnica é largamente utilizada nas análises das características específicas da superfície de um material. Isso é resultado do desenvolvimento de perfilômetros digitais de alta capacidade de resolução e formação de imagens topográficas. Esses perfilômetros são equipados com dois sistemas de leitura, um por contato ou de ponta e outro sem contato (ótico). Normalmente, cada equipamento opera com apenas um desses sistemas [103]. No método por contato, a superfície é varrida por uma ponta de diamante que desliza sobre a mesma. Isso é feito de acordo com os parâmetros escolhidos, bem como a dimensão de varredura, velocidade e força da ponta da agulha aplicada sobre a superfície da amostra. Como resultado, é possível plotar um gráfico em duas dimensões (2D), que representa o perfil topográfico [94].

A perfilometria óptica opera através do princípio de interferometria, ou seja, produção de franjas de interferência, que é resultado da combinação da luz refletida por um espelho de referência com a luz refletida pela superfície de uma amostra. Esse padrão de interferência é coletado por um detector que considera a diferença de deslocamento ótico entre os dois feixes, o incidente e o refletido pela amostra e a alteração na frente de onda causada pelos contornos das superfícies de reflexão. Isso viabiliza a execução de perfis em imagens (3D) de uma área específica da superfície em análise. O diferencial deste método é que fornece maior precisão nos detalhes em profundidade da topografia de um material [94].

Nos equipamentos modernos, os dois métodos aqui apresentados (por contato e ótico) produzem resultados com imagem 3D, utilizando o somatório de um grande

número de perfis calculado ao longo da área selecionada de uma superfície. Os dados são coletados e registrados como uma distribuição de alturas, que na verdade são os picos e vales topográficos. Cada equipamento possui softwares específicos para produzirem suas respectivas imagens, além de fornecerem dados matemáticos para identificação de propriedades superficiais, como, por exemplo, a rugosidade da superfície [95, 103, 104].

Uma das importantes aplicações da perfilometria é na caracterização de filmes finos, visando conhecer a rugosidade, o tipo de desgaste, medir espessuras e analisar topografias de zonas de desgaste geradas em testes tribológicos. Neste caso, é possível obter a mudança de curvatura dos substratos induzidos pela tensão dos filmes, além de medidas precisas do perfil da secção transversal da pista de desgaste ou da pista completa [95, 104]. Assim, é possível medir o volume da zona de desgaste.

Muitas vezes, por razões do fator tempo, esse volume é estimado por meio de medidas de perfis de secção de diferentes pontos ao longo da pista tribológica. Conhecendo o valor do volume, é possível calcular o valor aproximado da taxa de desgaste do revestimento, conforme descrito pela equação 4. A Figura 23 mostra uma imagem 3D, obtida por perfilador ótico referente a uma parte da topografia de um revestimento de $\text{TiN}+\text{WS}_x$, após um teste de desgaste.

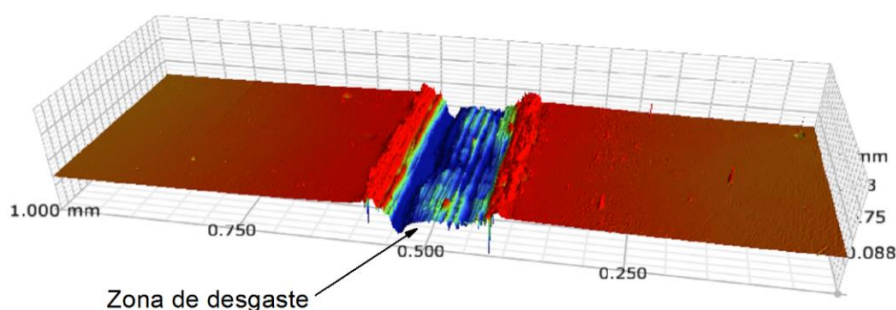


Figura 23 - Imagem do perfil topográfico de uma região da zona de desgaste de um revestimento composto de $\text{TiN}+\text{WS}_x$.

3 METODOLOGIA

Os filmes finos de TiN e TiN+WS_x foram depositados por *magnetron sputtering* reativo em um equipamento marca AJA, modelo Orion 5-HV *Sputtering Systems*, contendo duas fontes de potência independentes, uma de corrente contínua (DC) e outra de rádio frequência (RF), nas quais foram instalados os alvos de Ti e WS₂ com pureza de 99,98% e 99,99%, respectivamente, distantes 120 mm dos substratos. As fontes ficam acopladas a uma câmara de vácuo onde é feita as deposições, podendo se atingir pressões de até $9,0 \times 10^{-6}$ Pa. Uma pré-câmara (*load lock*) foi utilizada para inserir e retirar os substratos de dentro da câmara principal sem que o vácuo seja quebrado. A Figura 24 apresenta o equipamento de deposição com imagem da câmara de vácuo e as fontes DC e RF onde são colocados os alvos.

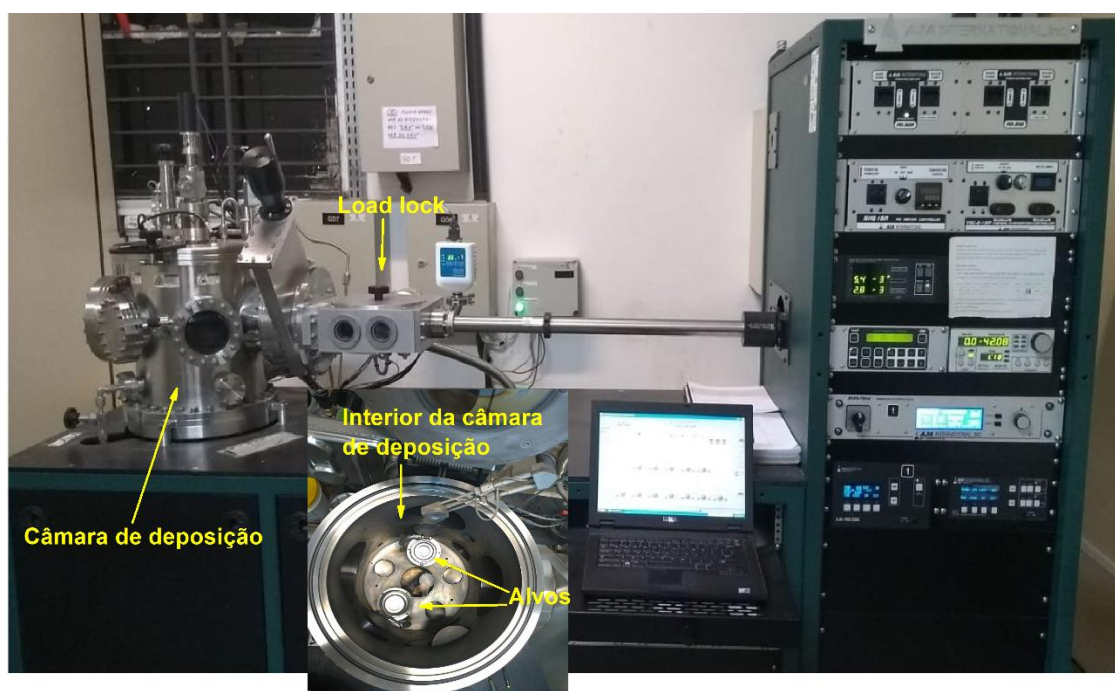


Figura 24 - Equipamento de deposição por *magnetron sputtering* reativo com visão de partes internas da câmara de vácuo.

Essa câmara de vácuo tem conectadas bombas mecânicas e turbomoleculares, responsáveis por evacuarem a câmara até o nível de vácuo desejado. O sistema contém dois fluxímetros através dos quais é possível injetar simultaneamente os gases argônio e nitrogênio no interior da câmara. Assim, é possível realizar co-deposição de filmes finos via *magnetron sputtering* reativo.

Os tipos de substratos foram escolhidos de acordo com a técnica de caracterização

a ser utilizada. Para estudos por RBS foi escolhido o polietileno, composto de elementos de baixa massa atômica (C e H), que o torna apropriado para o uso dessa técnica. O silício (Si) foi empregado para análise por DRX, Raman, técnica de nanodureza, MEV e testes de oxidação. O substrato de silício tem superfície bem regular o que favorece as medidas de dureza. Para caracterização tribológica em diferentes temperaturas, foi escolhido o aço inox AISI 304 por apresentar boa resistência à oxidação (em torno de 800°C) e dureza suficiente para realizar testes tribológicos de baixa carga.

Esses substratos foram tratados através dos procedimentos de limpeza que se seguem.

❖ Substratos de silício e polietileno:

- a) Banhos ultrassônicos com sabão neutro por 15 min em água deionizada;
- b) Banho ultrassônico em três etapas de 5 min em água deionizada para retirada do sabão;
- c) Banho ultrassônico por 15 min em acetona P.A;

❖ Substrato de aço inoxidável AISI 304:

Banho em água com sabão seguido de limpeza com água deionizada, acetona (todos em tempos de 5 min) e por último foram imersos em álcool para remoção da acetona.

Os substratos de silício, ao serem retirados da acetona, foram imersos em água deionizada seguida de mergulho em solução de 1% de ácido fluorídrico, por tempo suficiente para retirada de todos os resíduos da superfície das mesmas e por último imersos novamente em água deionizada para remoção do ácido. Os substratos de polietileno passaram pelo mesmo procedimento de limpeza do silício, exceto com a solução ácida. O processo de lavagem foi realizado numa lavadora digital modelo *Soniclean 2PS - Sanders* do Brasil.

Após a limpeza, as amostras foram secas individualmente com ar quente de um secador, presas no porta amostras e colocadas imediatamente dentro da pre-câmara para em seguida serem inseridas na câmara de deposição.

A câmara de deposição foi condicionada para que a pressão de base atingisse valor de $1,3 \times 10^{-5}$ Pa, à temperatura ambiente. Isso é realizado através de ciclos de aquecimento a 200°C e posterior resfriamento da câmara para remoção do máximo de impurezas, tipo moléculas de água e oxigênio.

Antes da deposição de cada filme fino, foi realizado um pré-*sputtering*, por 5 min, nos alvos para remoção de camadas de óxidos ou impurezas da superfície, reduzindo

possíveis contaminações do revestimento. Este processo é feito com *shutter* (obturador) fechado para evitar que partículas contaminantes cheguem até o substrato e faça parte da estrutura do filme. Além disso, também é realizada limpeza das linhas de gases (fluxímetros), abrindo-se o fluxo do Ar a 20 sccm e o N₂ a 10 sccm, por 5 min, para que impurezas sejam eliminadas e expelidas por meio da bomba de vácuo.

Uma rotação de 10 rpm foi adotada ao substrato para que durante as deposições houvesse uma distribuição homogênea e uniforme dos filmes produzidos. Para garantir uma melhor adesão do revestimento ao substrato, foi depositada uma camada intermediária de Ti puro antes de iniciar cada deposição (exceto sobre polietileno), 5 mim sobre Si e 14 mim sobre aço inox 304. Somente após este procedimento, é que o fluxo do gás N₂ foi liberado na câmara e aberto o plasma e o *shutter* do WS_x. Todas as deposições foram feitas sem aquecimento dos substratos.

Os parâmetros utilizados nas deposições foram previamente escolhidos, experimentados e selecionados os que melhor se adequaram à estequiometria e à sustentabilidade dos plasmas produzidos pelos alvos.

Primeiramente, foram definidos os parâmetros de deposição para o TiN puro com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Posteriormente, foram realizadas diversas deposições em tempos curtos (sobre o substrato de polietileno) de filmes compostos de TiN+WS_x, variando a potência somente no alvo de WS_x, assumindo uma estrutura para o filme fino, conforme a Figura 25.



Figura 25 - Representação da estrutura dos filmes finos compostos de TiN+WS_x.

Com os resultados, foi possível avaliar as proporções de Ti e W por técnica de EDS, seguida de avaliação por técnica de RBS para só então definir finalmente os parâmetros a serem utilizados, os quais foram mantidos constantes em todas as deposições, exceto a potência no alvo de WS_x que foi fixada em três valores distintos para se obter diferentes teores do WS_x na matriz do TiN.

O tempo de deposição dos filmes produzidos posteriormente foi definido de acordo com a espessura desejada, tomando como base a taxa de deposição obtida para o TiN (fixa), e para o WS_x que sofreu pequenas variações conforme a potência aplicada. A

tabela 1 apresenta os parâmetros que foram definidos e utilizados para a deposição dos revestimentos de TiN puro e TiN+WS_x.

Tabela 1 - Parâmetros de deposição dos filmes finos de TiN+WS_x depositados sobre polietileno, silício e aço inox AISI 304.

Pressão de trabalho	0,4 Pa
Potência na fonte DC para Ti	92 W
Potência na fonte RF para WS _x	12, 60 e 90 W
Fluxo de gás Ar/N ₂	19/2 ou 21 sccm (Scm ³ /min)
Tempo de deposição sobre polietileno	15, 11, 10 e 9 min
Tempo de deposição sobre silício	60 mim
Tempo de deposição sobre aço inox AISI 304	240 mim

Nas deposições efetuadas sobre substrato de silício, foram utilizados em média seis amostras por deposição, assim como para o polietileno. Não houve necessidade de padronização dimensional destes substratos. No caso do aço inox AISI 304, foram utilizadas em média quatro amostras com dimensões de 35,56 x 25,4 x 3 mm e rugosidade média (Ra) igual 6 nm na superfície de análise. O número de deposições foi realizado de acordo com as necessidades de ensaios e caracterização dos revestimentos. Foram utilizadas em média duas amostras por análise.

As amostras de aço foram lixadas em uma politriz PL02E de duas velocidades, utilizando-se lixas de carbetos de silício de granas de 100, 180, 300, 600, 1200 e 2000. O polimento final foi realizado com pasta de diamante de granulometria de 3 μ para remoção dos riscos finais.

Parte dos filmes depositados sobre silício (cinco de cada composição) foram submetidos a ensaios de tratamento térmico, realizados em um forno tradicional a resistência elétrica tipo mufla, nas temperaturas de 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C. Foram utilizados revestimentos de TiN, WS_x e TiN com diferentes teores de WS_x em sua matriz. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min e os filmes foram mantidos por 60 minutos nessas temperaturas e resfriados dentro do forno por 30 min e, posteriormente, ao ar até à temperatura ambiente.

Através das análises obtidas por RBS, foi possível definir a composição química, taxa de deposição, estequiometria, estimativa da espessura dos filmes e os percentuais de WS_x na matriz de TiN. O equipamento utilizado na análise por RBS foi do tipo 3MV Tandetron geometria IBM, que usa partículas He⁺ aceleradas com energia de 2 MeV, ângulo de detecção de 165° e resolução de 12 KeV. A composição química e a medida da espessura dos filmes foram estimadas através do software de simulação Rump.

A difração de raios X dos filmes como depositados (c.d) e oxidados foi realizada em um equipamento Shimadzu XRD-600 com ângulo rasante de incidência de 1°. O objetivo foi identificar as fases presentes e avaliar a evolução da estrutura cristalina devido ao acréscimo de WS_x na matriz de TiN e aos tratamentos térmicos. Os testes foram efetuados utilizando as especificações seguintes: tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,03°, tempo por passo de 3 s, varredura de 2θ de 20 a 80° e radiação Cu-Kα ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

As amostras foram ainda submetidas a caracterização por espectroscopia Raman, para verificar se houve formação de fases não identificadas por DRX. Os ensaios foram feitos em um espectrômetro senterra da Bruker com microscópio ótico acoplado. O feixe de laser utilizado foi de 785 nm, potência de 10 mW, resolução espectral de 3 a 5 cm⁻¹, lente de aumento de 50x e tempo de 20 min. As topografias foram analisadas em um MEV marca Jeol, modelo JCM 5700, com o objetivo de verificar se houve a formação de falhas superficiais decorrentes da oxidação.

Os ensaios de nanodureza foram executados em um nanodurômetro *Fisherscope* HV 100, com indentador *Berkovich* e profundidade de indentação de 40 nm. Efetuou-se em média sete ensaios por amostra para se obter um valor médio das medidas desejadas. Tais medidas foram realizadas segundo a norma ISO 14577. A carga máxima aplicada sobre a superfície de cada filme foi de 10 mN. Essa magnitude foi utilizada para que os valores de nanodureza sofressem o mínimo de influência do substrato.

A caracterização tribológica dos revestimentos nas temperaturas de 24°C, 70°C, 150°C e 300°C foi feita em um tribômetro UMT Tribolab *ball-on-flat reciprocating* da Bruker. As análises foram realizadas com esferas de alumina (Al₂O₃) de 6 mm de diâmetro. A carga de teste aplicada foi de 2 N em uma trilha de 7 mm, com frequência de 1 Hz durante 1800 s em ambiente com 60% de umidade relativa. Foram realizadas em média três medidas por amostra. As topografias das zonas de desgaste foram analisadas por MEV e por EDS acoplado nesse equipamento. Os perfis de desgaste foram obtidos através de perfilômetros de ponta (*DektakXT stylus profiler* da Brucker) e ótico (*Bruker ContourGT*). Foram medidos 6 pontos distintos da zona de desgaste em perfis 2D e 3D para obtenção do volume médio da trilha de desgaste. A espessura de cada revestimento foi estimada por RBS.

A região de desgaste das esferas utilizadas nos processos tribológicos foi analisada em um microscópio ótico Leica, modelo dm 2500 m, para verificar se houve adesão de material do revestimento durante o ensaio tribológico. A constatação de material aderido

permitiu a análise do mesmo por meio de Espectroscopia Raman, para verificar se houve formação da fase do WS₂.

Os ensaios de riscamento foram realizados aplicando-se uma carga progressiva sobre cada revestimento. A carga variou de 0,1 a 50N, taxa de 0,83 N/mim e velocidade de riscamento de 5 mm/mim, descrevendo uma trilha de 5 mm. Para isso, usou-se um indentador de diamante (Rockwell C) de raio de 200 µm. O equipamento utilizado foi da marca Anton paar revetest RST. Os resultados possibilitaram a determinação da carga crítica Lc₂, através da variação do coeficiente de atrito e da visualização (óptica) das falhas do filme e exposição do substrato dentro do risco gerado durante o teste.

As análises ópticas foram feitas em um microscópio óptico tipo confocal Olympus Lext 3D measuring laser microscope OLS4100.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Deposição dos filmes estequiométricos

As primeiras deposições foram realizadas para definição dos parâmetros de deposição e obtenção da fase TiN com estrutura cristalina CFC e estequiometria 1:1 ou $Ti/N=1$. Para isso, foi necessário encontrar a relação entre as pressões parciais dos gases argônio e nitrogênio (Ar/N_2) a fim de avaliar se o filme estava próximo de sua estequiometria. Diante disso, a relação que apresentou melhor adequação foi a 19/2, uma vez que favoreceu a produção de revestimentos de TiN com a coloração dourada que é uma característica típica de sua fase estequiométrica 1:1 [1, 2, 39]. O método por coloração também é utilizado para determinar a estequiometria de outros nitretos, como o ZrN, NbN, CrN, entre outros [38, 39].

A confirmação da relação 19/2, como sendo adequada para deposições posteriores dos filmes finos de TiN, foi realizada através de análises por RBS, utilizando as proporções dos elementos químicos Ti e N, identificados num espectro por essa técnica. A razão encontrada entre Ti/N foi de 0,999, muito próximo de 1, confirmando assim a estequiometria prevista pela cor do TiN. Com isso, foi possível fixar os demais parâmetros (Pressão de 0,4 Pa e potência de 92 W) para continuidade dos revestimentos posteriores, conforme foi descrito na tabela 1. A espessura do primeiro filme de TiN depositado sobre polietileno (obtido em 15 min), utilizando tais parâmetros, foi de 95 nm, através do qual foi possível estimar sua taxa de deposição em 6,33 nm por minuto. Assim, foi possível calcular a espessura dos revestimentos produzidos sobre silício e aço inox AISI 304.

Paralelamente, foram feitas deposições de filmes finos do WS_x utilizando pressão de 0,4 Pa e fluxo de Ar de 19 sccm, sem injeção de nitrogênio, com o objetivo de verificar se ocorreria a formação da fase do WS_2 com estequiometria 1:2 ou $S/W=2$. Foi produzido um filme com potência de 90 W (maior potência usada no alvo WS_x) que não correspondeu a referida estequiometria, pois apresentou perda de enxofre (S) em relação ao tungstênio (W). Mesmo assim, a análise de GIXRD, descrita na Figura 26, evidenciou a formação da fase do WS_2 , indicando picos de difração do mesmo, sugerindo assim uma microestrutura mista do revestimento, ou seja, não estequiométrica, tipo WS_x . A rigor não houve necessidade do controle estequiométrico dessa fase por ser o fator variável na matriz de TiN.

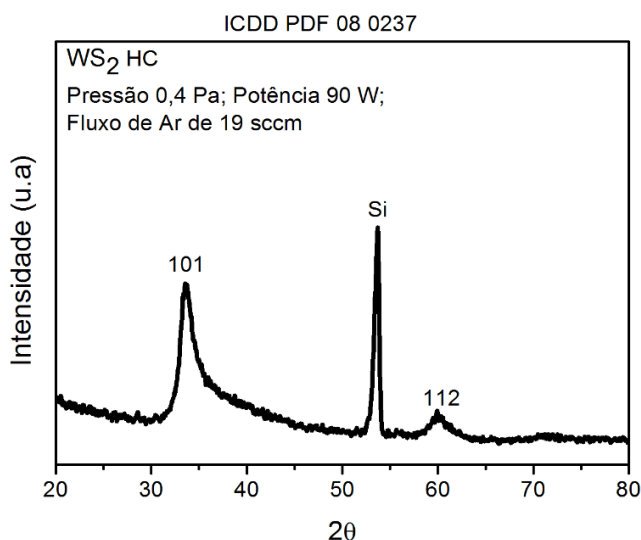


Figura 26 - Identificação da fase do WS_2 por GIXRD em filme fino de WS_x .

Após a definição dos parâmetros de deposição, foram produzidos filmes finos de TiN e diversas co-deposições de filmes compostos de TiN+ WS_x , utilizando tempos curtos e substrato de polietileno. Para isso, foi mantida constante a potência no alvo de Ti (92 W) e variável no alvo do WS_x , o que possibilitou a obtenção de percentuais distintos desse material na matriz TiN. As potências utilizadas foram 12 W, 60 W e 90W, conforme descrito na Tabela 1. Essas potências foram escolhidas visando a obtenção de teores baixos, intermediários e elevados do WS_x , sendo que o TiN foi sempre conservado em maior quantidade na estrutura do filme.

O cálculo dos teores foi realizado por meio da técnica de RBS. Para isso, foi utilizado o *software* de simulação *rump*, através do qual foram plotados os espectros de RBS usando os dados experimentais de cada filme fino, possibilitando estimar suas espessuras e quantificar os elementos químicos presentes. Com isto, definiu-se os valores percentuais do WS_x inseridos na matriz de TiN e que foram utilizados ao longo deste trabalho, os quais foram aferidos em 4; 19 e 40 at% de WS_x .

A Figura 27 apresenta o espectro obtido para a amostra com 19 at% de WS_x , no qual podem ser identificados todos os elementos que constituem o filme, Ti, N, S, W e O. Os revestimentos puros de TiN e WS_x mostraram nos espectros seus respectivos elementos, os demais filmes apresentaram todos os elementos aqui indicados, por este motivo não serão exibidos. O aparecimento do oxigênio (O) é um indicativo de que houve de certa forma contaminação do revestimento, assunto que será tratado posteriormente.

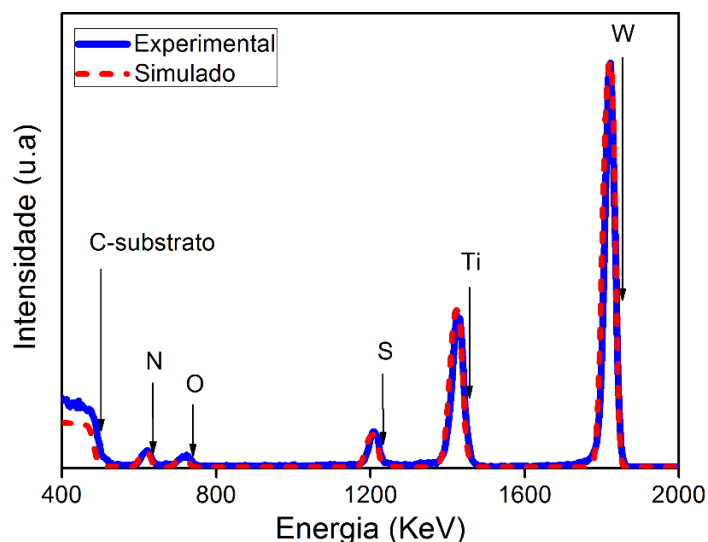


Figura 27 - Espectro obtido por RBS para o filme fino de TiN com 19 at% de WS_x em sua matriz.

Na Tabela 2, estão exibidos os resultados obtidos por RBS para todos os filmes finos produzidos sobre o substrato de polietileno, destacando a concentração dos elementos químicos, os teores aproximados de WS_x e os valores estimados da espessura de cada filme.

Com as medidas de espessuras, foi possível determinar a taxa de deposição dos filmes finos compostos de $TiN+WS_x$, obtendo-se 6,8 nm/min para a amostra com 4 at% de WS_x , 6,9 nm/min para a amostra com 19 at% de WS_x e 7,01 nm/min para o filme com 40 at% de WS_x , sendo que essas variações ocorreram de acordo com suas respectivas potências aplicadas no alvo do WS_2 durante as deposições dos referidos filmes. Com a definição dessas taxas, foi possível estimar o tempo necessário para se produzir novos filmes com espessuras suficientes para serem estudadas através de outras técnicas (DRX, MEV, Tribômetro, entre outras) utilizando os substratos de silício e aço inoxidável AISI 304.

Tabela 2 - Concentração dos elementos Ti, N, W e S nos filmes finos de TiN, WS_x e $TiN+WS_x$ depositados sobre polietileno, além dos teores aproximados de WS_x na matriz do TiN e as medidas estimadas das espessuras dos respectivos filmes.

Amostras	Ti (at%)	N (at%)	W (at%)	S (at%)	$[(W/W+Ti)*100]$ (at% de WS_x)	Espessura (nm)
WS_x	-	-	39,5	60,5	-	16
TiN	50,1	49,9	-	-	-	95
$TiN+WS_{x_4}$	47,6	47,1	1,8	3,5	4,0	75
$TiN+WS_{x_19}$	38,1	37,9	8,8	15,2	19,0	76
$TiN+WS_{x_40}$	26,4	28,2	17,3	28,1	40,0	78

De acordo com a Tabela 2, a razão encontrada entre Ti/N para os filmes finos de TiN puro ficou em torno de 0,99, como já havia sido mencionado, ocorrendo pequenas variações estequiométricas à medida que o teor WS_x foi adicionado na matriz desse nitreto, no entanto manteve valores sempre próximo de 1. Isso constatou uma boa estequiometria do TiN nos revestimentos compostos de $TiN+WS_x$, todavia sofreu alteração gradual na coloração de dourado para cinza devido à presença do WS_x em sua estrutura. Paralelamente, o WS_x indicou uma tendência decrescente da perda de enxofre (S) em relação ao tungstênio (W), promovida pelo aumento da potência aplicada no alvo desse material, resultando em valores da taxa S/W que variaram de 1,94 a 1,62, ainda próximos do valor estequiométrico 2.

4.1.1 Contaminação por oxigênio dos filmes finos depositados

A evidência de contaminação por oxigênio, mostrada na Figura 27, para o filme fino de matriz TiN é um problema enfrentado por diversos pesquisadores que utilizam o processo de deposição por *sputtering*. Grande parte dos autores não citam em seus artigos a composição química dos revestimentos, e quando fazem, na maioria das vezes, não destacam o percentual de oxigênio [1, 11, 105]. Outros registram algum percentual desse contaminante [106]. ZHANG *et al.* [107] constatou em torno de 11 at% de oxigênio nos revestimentos produzidos e mesmo assim obteve bons resultados para as propriedades em análises.

Normalmente, a contaminação ocorre através de moléculas residuais de O_2 ou H_2O presentes na câmara de vácuo ou, ainda, de oxigênio derivado da pureza do próprio argônio e nitrogênio injetados na câmara, além de outros fatores. Apesar do aquecimento e resfriamento cíclico da câmara antes das deposições, do longo tempo de vácuo (em torno de 16h), além de outros esforços realizados para eliminar o oxigênio, a contaminação é considerada inevitável quando filmes a base de nitretos são produzidos por RMS [1, 108].

Sabe-se que os átomos de oxigênio podem ocupar as vacâncias do nitrogênio na rede do TiN, porém, quando os percentuais são baixos, não alteram a estrutura cristalina do nitreto e nem a formação de óxidos, a ponto de comprometer as propriedades dos filmes finos desse material (TiN) [1].

No caso de filmes finos de $TiN+WS_x$, átomos de oxigênio podem ocupar também vacâncias na rede do WS_x (entre suas lamelas), além de segregar nas regiões de contornos

de grãos entre o TiN e o WS_x , contudo, em baixos teores, não degradam as propriedades do revestimento [13, 60].

Em um estudo desses casos, POLCAR *et al.* [10] constataram a contaminação por oxigênio dos filmes finos de TiN+ WS_2 , considerada relativamente baixa, apesar disso foram obtidas boas propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos. Portanto, de acordo com os trabalhos encontrados na literatura, não há prejuízos quanto às propriedades mecânicas e tribológicas de revestimentos a base de TiN, quando se tem na sua estrutura teores de oxigênio que não acarretam deterioração das mesmas.

Diante do que foi exposto e dos resultados obtidos por técnica de RBS, foi avaliado que os filmes finos produzidos neste trabalho apresentaram pureza satisfatória para o prosseguimento do mesmo, de modo que o elemento oxigênio, apesar de estar presente, sua influência nas propriedades dos filmes aqui estudados, não foi considerada.

4.2 Análise da estrutura cristalina

Os filmes finos de WS_x , TiN e TiN+ WS_x depositados sobre silício foram caracterizados por GIXRD. O valor médio da espessura de cada filme foi de 380 nm para o TiN puro, 408 nm, 456 nm e 520 nm para os filmes TiN+ WS_{x_4} ; TiN+ $WS_{x_{19}}$ e TiN+ $WS_{x_{40}}$, respectivamente. O desvio padrão de tais medidas ficou em torno de 0,05. O objetivo da aplicação da técnica de DRX foi identificar as fases constituídas e avaliar as alterações da estrutura cristalina do TiN devido à adição do WS_x em sua matriz.

Na Figura 28, estão plotados os difratogramas dos filmes de WS_x , TiN e TiN+ WS_x . Os picos do TiN foram confirmados através da ficha cristalográfica padrão ICDD PDF 38-1420. Em todos os filmes finos produzidos foi depositada uma camada intermediária de Ti puro de aproximadamente 35 nm para otimizar a adesão entre o revestimento e o substrato de Si.

O WS_2 foi identificado por meio da ficha cristalográfica padrão ICDD PDF 08-0237. O difratograma correspondente apresenta dois picos característicos da estrutura hexagonal, planos (101) e (112), com baixa intensidade e considerável alargamento, apontando indícios de amorfismo [109].

O revestimento de TiN apresenta difratograma característico de estrutura policristalina com orientação cristalográfica preferencial (111), seguida de outros planos como (220), (311), (200), com expressiva quantidade de planos na direção (220). Estudos sugerem que a formação do plano (111) é cineticamente favorecido pelo processo de

nucleação e crescimento de ilhas, também conhecido como princípio de Volmer Weber. A semelhança estrutural (rede) entre as monocamadas atômicas de Ti ou N e a camada de adesão de titânio também favorece a cinética de crescimento inicial nessa direção [12, 110].

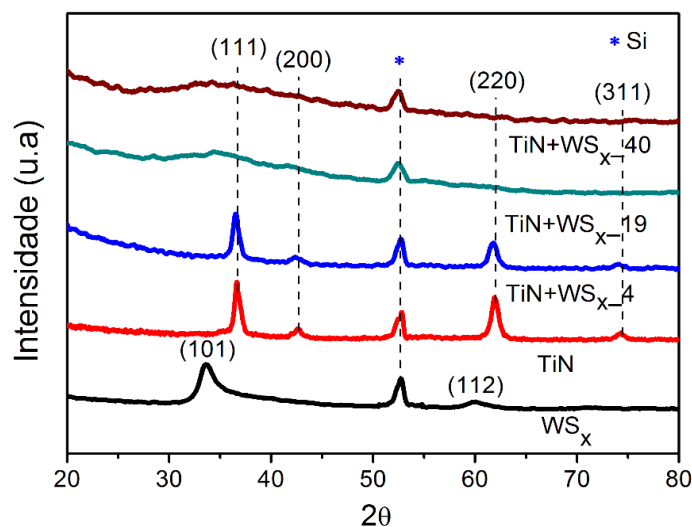


Figura 28 - Padrões de GIXRD obtidos dos filmes finos de WS_x , TiN, $TiN+WS_x_{-4}$, $TiN+WS_x_{-19}$ e $TiN+WS_x_{-40}$.

Em revestimentos de espessuras relativamente elevadas de até 4 μm , a predominância inicial do plano (111) sofre diminuição acompanhado de crescimento dos outros planos (220), (200), (311) à medida que o filme cresce [11]. Durante a deposição e evolução do revestimento, ocorre o bombardeamento iônico contínuo do substrato acarretando na elevação do aquecimento do mesmo, o que resulta em maior mobilidade atômica na sua superfície. Como consequência, ocorre a transferência de massa das regiões de planos (111) de maior perfeição para regiões com certas imperfeições e de baixa densidade que são os planos cristalográficos (220), (200), (311) [12].

A forte orientação do plano (111) é uma característica típica dos revestimentos de nitretos de metais de transição produzidos em processos de *magnetron sputtering* e está intrinsecamente ligada aos defeitos induzidos, micro-poros, poros gerados pelo bombardeamento atômico do substrato e pelo mecanismo de crescimento do filme fino em condições cinéticas desfavoráveis. Estes defeitos causam distorções no reticulado cristalino e o plano que prevalece é (111), por ser termodinamicamente quem permite melhor acomodação das imperfeições estruturais, produzindo, assim, a redução da energia de deformação do reticulado cristalino do filme [1].

A adição de moléculas de WS_x na matriz de TiN pode favorecer a permanência

do plano (111) como preferencial, ao gerar maiores distorções microestruturais e restringir a transferência de massa da região (111) para outras regiões. BANERJEE [12] associou esse fato a restrições impostas pelo WS_x , a mobilidade atômica de átomos de Ti e N das regiões (111) para outras regiões e observou o aumento na intensidade desse pico em detrimento dos demais. No entanto, o acréscimo progressivo de WS_x na matriz dura de TiN pode causar alargamento, diminuição e deslocamento de tais picos devido à expansão dos *clusters* de WS_x na estrutura do filme. Tais alterações estão descritas nos padrões de DRX apresentados na Figura 28, referente aos filmes de TiN+ WS_x .

Não foi registrado qualquer indicação da formação de picos característicos do WS_2 , possivelmente por estar no estado amorfo. Contudo, é possível notar que os picos de TiN da amostra TiN+ WS_x _4 sofreram pequeno alargamento e diminuição em suas intensidades devido à redução no tamanho dos cristalitos que variaram de 13,26 para 11,17 nm para o plano (111), valores que foram calculados pela equação de Scherrer.

Paralelamente, também é possível perceber um discreto deslocamento dos picos de DRX dessa amostra para ângulos menores, fato que foi atribuído ao ligeiro aumento da distância interplanar da rede do TiN. Tal fato foi observado anteriormente em outros trabalhos, nos quais a adição de WS_x na matriz de TiN levou a segregação de *clusters* entre os nanogrãos colunares do nitreto [12], de modo que as moléculas do WS_x exerceram fortes tensões de tração induzidas sobre as moléculas de TiN, resultando no aumento da distância interplanar da rede [2, 11, 14].

Nos filmes finos de TiN+ WS_x _19 e TiN+ WS_x _40, é possível notar nos padrões de DRX apenas o pico de silício do substrato, pois a intensidade dos picos de TiN é praticamente imperceptível devido ao alargamento demasiadamente elevado. Isso foi relacionado ao aumento da concentração de *clusters* de WS_x na estrutura do nanocompósito formado de TiN+ WS_x , haja visto que durante o crescimento e nucleação do filme esses *clusters* possivelmente atuam como barreira de difusão à mobilidade do TiN, sendo assim inibidores do crescimento de cristais desse nitreto.

Como resultado, os revestimentos adquirem uma estrutura com características amorfas ou contendo tamanho de cristalitos extremamente reduzidos, significando que os referidos teores adicionados na matriz de TiN proporcionam uma transição da estrutura cristalina existente do nitreto para outra praticamente amorfa no composto formado desses materiais. Alguns estudos relatam que teores relativamente elevados de WS_2 na matriz de TiN formam nanogrãos heterogêneos distribuídos uniformemente no filme, em sua maioria amorfos [10, 60].

4.3 Análise mecânica

Os revestimentos de TiN e TiN+WS_x depositados sobre Si também foram submetidos à caracterização mecânica para verificação da capacidade de carga e medições de nanodureza. Na Figura 29, são mostradas as curvas das linhas de carga e descarga produzidas pela força aplicada em função da profundidade de indentação em cada revestimento.

É possível notar que o TiN puro apresenta menor média de profundidade de indentação com a carga aplicada, no entanto sua capacidade de carga diminui gradualmente à medida que o teor de WS_x cresce de 4 para 40 at% na sua matriz, indicando maior dispersão na curva para este último percentual. Isso foi atribuído a expansão dos *clusters* de WS_x na estrutura do filme, e pelo fato desse material ser muito macio, quando comparado com o TiN puro, promove maior profundidade de penetração do indentador no revestimento composto de TiN+WS_x [11].

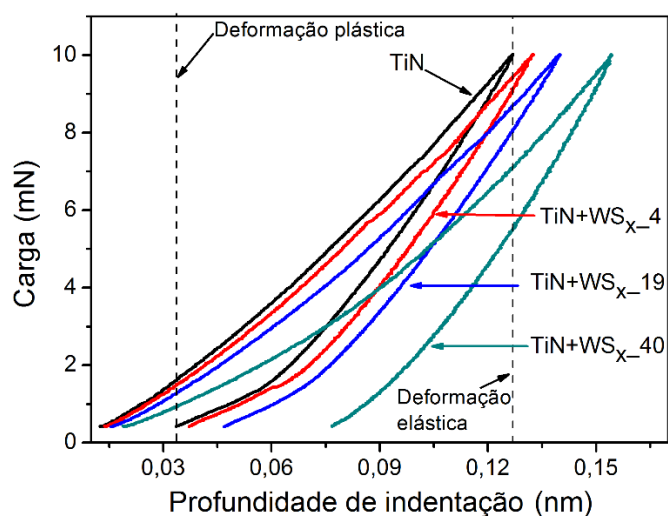


Figura 29 - Curvas de carga-descarga obtidas dos filmes finos de TiN, TiN+WS_x_4, TiN+WS_x_19 e TiN+WS_x_40.

As profundidades também podem ser associadas às deformações plásticas e elásticas dos revestimentos [111]. A primeira linha tracejada indica uma quantidade de deformação plástica em torno de 0,033 nm para o TiN puro, mostrando em seguida um aumento gradual desse valor à medida que os percentuais de WS_x foram sendo adicionados no filme. Isso também favoreceu uma variação crescente no deslocamento da deformação elástica, a partir da segunda linha tracejada na Figura 29.

Os valores obtidos para nanodureza, em resposta a carga aplicada sobre a

superfície dos respectivos filmes finos, estão apresentados na Figura 30. O valor médio de dureza registrado para o filme de nitreto de titânio TiN foi de 22 GPa, coerente com os resultados apresentados na literatura [11, 112].

Para os filmes de TiN com adição de WS_x , em sua matriz, percebe-se uma tendência decrescente na dureza dos revestimentos. Portanto, ao se considerar o desvio padrão das medidas, constata-se que o acréscimo de 4 at% de WS_x (TiN+ WS_{x-4}) não gera redução na dureza que seja significativa em comparação àquela registrada pelo TiN.

Já a amostra TiN+ WS_{x-19} sofreu pequena redução na dureza em relação ao TiN, cerca de 3 GPa, mas pela margem de erro manteve valor semelhante ao revestimento TiN+ WS_{x-4} .

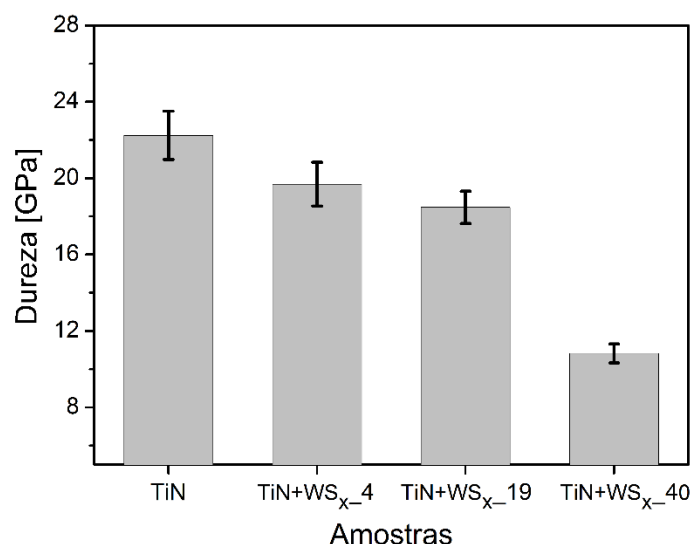


Figura 30 - Resultados da dureza de filmes finos de TiN, TiN+ WS_{x-4} , TiN+ WS_{x-19} e TiN+ WS_{x-40} .

A permanência dos valores elevados de dureza para essas amostras foi atribuída à estrutura mais compacta dos filmes, devido à competição entre os grãos de TiN e os *clusters* do WS_x durante o crescimento dos mesmos, resultando em fortes tensões compressivas nas regiões interfaciais dos grãos do nitreto [12], mas o TiN, por ser inicialmente a fase de maior concentração e mais dura, mantém uma certa rigidez no revestimento, entretanto sofre pequenas variações na dureza devido à presença do WS_x de menor dureza no filme.

Para o revestimento TiN+ WS_{x-40} , percebe-se uma diminuição significativa na dureza do revestimento, atingindo um valor médio de 10,71 GPa. Esse fato foi relacionado a expansão de maiores regiões de aglomerados de *clusters* do WS_x na matriz do TiN [11] e por ser mais macio e ter uma dureza muito baixa (cerca de 3,57 GPa) [15],

quando comparada com a do TiN, promove não só a referida redução na dureza [2, 12, 50], mas também a amorfização do revestimento, como foi evidenciado nas análises por XRD exibidas na Figura 28.

Segundo GANGOPADHYAY *et al* [50], a redução da dureza de revestimentos de TiN com partículas de lubrificantes sólidos em sua matriz está relacionada com o deslocamento ou o movimento de discordâncias entre seus grãos, favorecido pelas propriedades lubrificas do material inserido na estrutura do filme.

Os resultados de dureza aqui apresentados serão de grande importância para melhor compreensão dos fenômenos tribológicos a serem discutidos em seções posteriores.

4.4 Comportamento de oxidação dos revestimentos em altas temperaturas

Os revestimentos compostos de TiN+WS_x depositados sobre silício foram submetidos a testes de oxidação por 60 minutos em ar atmosférico nas temperaturas de 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C, com a finalidade de avaliar o comportamento térmico desse composto à medida que o teor de WS_x foi sendo adicionado na matriz de TiN. A partir desses resultados, definiu-se as possíveis temperaturas nas quais se realizariam posteriormente os ensaios tribológicos.

As temperaturas citadas aqui foram escolhidas tomando por base trabalhos tribológicos realizados com o TiN em altas temperaturas e sua oxidação sem a incorporação de moléculas de WS_x. Os valores selecionados ficaram abaixo da oxidação completa do TiN, cerca de 600°C [19, 113], considerando que o WS_x inicia sua oxidação logo acima de 300°C [7, 67]. Com base nas temperaturas escolhidas foi possível estimar o início da decomposição do nitrogênio do TiN e do S do WS_x (primeiros passos da oxidação), além de verificar a intensificação desse processo com a variação crescente da temperatura.

Após a oxidação dos filmes, estes foram submetidos à análise por GIXRD e por espectroscopia Raman, visando avaliar em cada amostra a formação de novas fases devido à evolução de reações de oxidação provenientes da elevação da temperatura, e assim, poder verificar o desempenho dos respectivos filmes finos de TiN+WS_x em função do teor de WS_x na sua estrutura.

4.4.1 Oxidação de filmes finos de TiN+WS_x_4

Na Figura 31, estão plotados os padrões de DRX do filme fino de TiN como depositado (c.d), TiN+WS_x_4 (c.d) e oxidados conforme as temperaturas indicadas. Percebe-se que os planos do TiN no filme composto de TiN+WS_x permanecem similares até a temperatura de 400°C, sugerindo estrutura cristalina praticamente inalterada do revestimento. No entanto, nota-se que os picos de TiN sofrem pequena diminuição nas intensidades, além de ocorrer um discreto alargamento.

A 500°C o revestimento ainda contempla todos os picos do TiN mantendo o plano (111) como preferencial, no entanto indica pequena redução de intensidade e no alargamento e deslocamento para ângulos menores. Paralelamente, percebe-se o surgimento de novos picos de baixa intensidade, atribuídos a produtos das reações de oxidação do TiN em consequência da substituição do nitrogênio (N) por átomos de oxigênio (O). Foram identificados os picos (101) e (211) atribuídos ao óxido de titânio (TiO₂) anatase e os picos (110), (105) e (301) foram associados ao TiO₂ rutila.

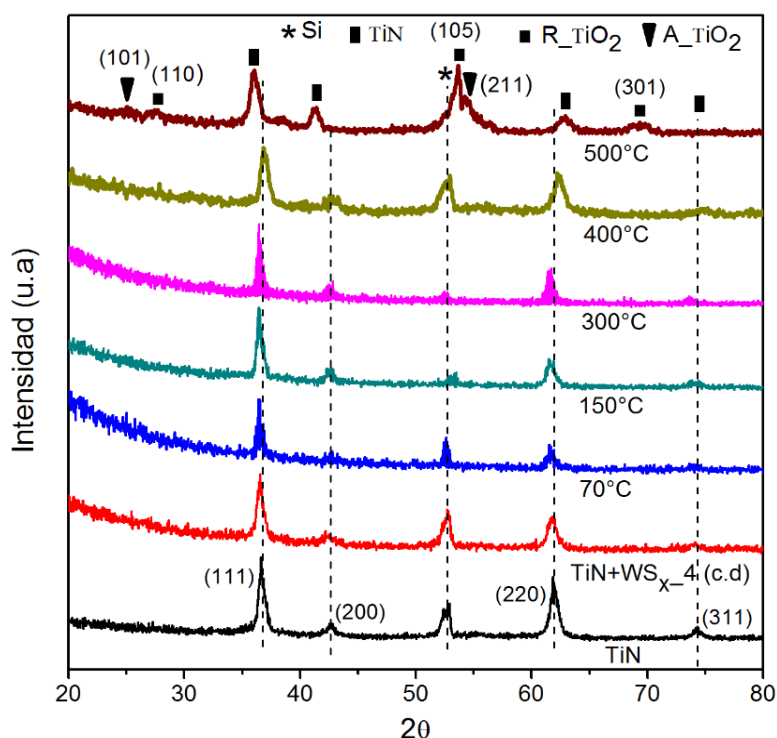


Figura 31 - Espectros de GIXRD de filmes finos de TiN como depositado (c.d) e TiN+WS_x_4 (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.

A duplicidade dos planos (105) e (211), que sobrepõem o pico de silício, está relacionada à transformação da fase anatase para a fase rutila do TiO₂ que ocorre a partir

de 500°C [104, 114]. Muitos trabalhos têm mostrado que termodinamicamente a fase anatase é mais estável abaixo de 500°C e a rutila acima desta, podendo ainda ocorrer a coexistência das mesmas nessa temperatura, como foi visto por WANG *et al.* [114], FELTRIN *et al.* [115] e SHEN *et al.* [116]. Com isso, pode-se inferir que apesar da prevalência da estrutura cristalina CFC do TiN no revestimento, já ocorre de certo modo o comprometimento do filme em função da oxidação do TiN.

Por outro lado, não foi constatado indícios de formação de óxidos relacionado à oxidação do WS_x, no entanto o deslocamento do pico (111) do TiN, mencionado anteriormente a 500°C, pode estar associado ao início da formação do óxido de tungstênio (WO₃) monocristalino, que possivelmente formou *clusters* do mesmo nas regiões de contornos de grãos do TiN, e por ter alto volume [95] causa fortes compressões interfaciais nos grãos de TiN. De modo semelhante, partículas de óxidos de TiO₂ anatase e rutila também podem segregar entre os grãos colunares de TiN e exercer a mesma função do WO₃. A redução da intensidade dos picos de TiN e seu alargamento foram relacionados principalmente a oxidação parcial do TiN durante sua exposição a 500°C [66].

Com o objetivo de complementar os resultados obtidos por DRX mostrados na Figura 31, foram realizadas análises por espectroscopia Raman em diversos pontos da superfície dos referidos filmes finos. Não foram plotados espectros obtidos nas temperaturas intermediárias (70°C e 150°C), haja visto que não houve indícios de alterações nos espectros do filme até 300°C.

Os espectros Raman estão plotados no gráfico da Figura 32 onde podem ser vistas as bandas 204, 213 e 552 cm⁻¹ que foram associadas aos modos de vibração do TiN puro (c.d) [117], o que está de acordo com as fases desse nitreto mostradas por DRX na Figura 31. Nota-se um discreto alargamento dos picos Raman no espectro do filme TiN+WS_{x_4}, fato que foi atribuído à desordem estrutural (devido ao alívio de tensões, redução de defeitos, entre outros) causada pela presença dos *clusters* de WS_x na matriz de TiN e pela redução no tamanho dos cristalitos do TiN mostrados na seção 4.2, uma vez que pequenos cristalitos geram menor tempo de vida do modo de vibração das moléculas [118, 119, 120].

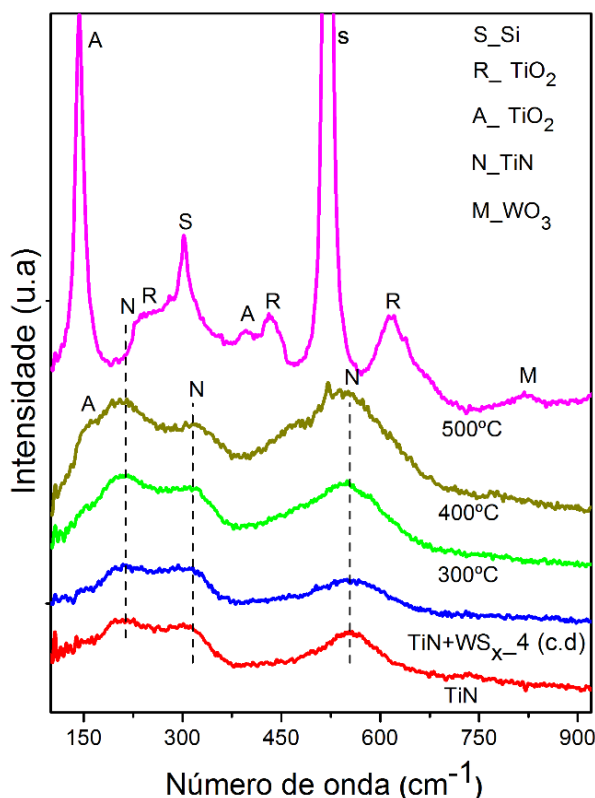


Figura 32 - Espectros Raman do filme fino de TiN como depositado (c.d) e do filme TiN+WS_{x-4} (c.d) e oxidados a 300°C, 400°C e 500°C. Identifica-se bandas (N) do TiN, do TiO₂ anatase (A) e rutila (R) e uma banda (M) do WO₃.

Com o aumento da temperatura do filme para 300°C, os modos de vibração do TiN permaneceram na mesma posição de números de onda em relação ao (c.d) sem a indicação de novas fases, o que está coerente com o resultado de DRX. Por outro lado, a 400°C o revestimento também exibiu esses picos nos mesmos números de onda dos outros espectros de temperaturas menores, indicando um discreto alargamento que foi atribuído a desordem estrutural, possivelmente causada também por alívio de tensões, redução de poros [121] ou, ainda, devido à redução das interações Ti-N promovida pela oxidação parcial do TiN. Este fato foi considerado mediante o surgimento de uma banda fraca por volta de 150 cm⁻¹ que foi associada a modos de vibração do TiO₂ anatase, fato que pode estar relacionado à redução da intensidade e alargamento dos picos de DRX mostrados na Figura 31 a 400°C.

É perceptível pelo espectro Raman, que a 500°C o revestimento sofreu maior aceleração no processo de oxidação que nas temperaturas menores, ficando evidente a identificação das novas fases que se formaram das reações químicas dos elementos constituintes do filme fino. As bandas de TiN praticamente desapareceram em consequência da grande desordem no espectro, causada pelos intensos picos de silício e

também pela oxidação parcial do mesmo.

Foi observada apenas uma banda fraca do TiN por volta de 232 cm^{-1} , por outro lado surgiram novos modos de vibração nas bandas 144 cm^{-1} e 596 cm^{-1} , atribuídas ao TiO_2 anatase e as bandas 280 cm^{-1} , 433 cm^{-1} e 615 cm^{-1} , que foram atribuídas ao TiO_2 rutila, tendo-se a coexistência dessas fases juntamente com a do TiN na estrutura do filme, conforme prescrito pelos resultados de DRX na Figura 31. Além disso, o espectro Raman mostrou uma fase na banda 819 cm^{-1} que está relacionada a modos de vibração típicos do WO_3 , proveniente da oxidação do lubrificante WS_x [122]. Isso corrobora com os argumentos proferidos anteriormente para justificar o deslocamento dos picos de DRX do TiN a 500°C .

O aparecimento da banda fraca a 819 cm^{-1} para o WO_3 no espectro Raman a 500°C , conforme citado acima, sugere oxidação parcial do WS_x na estrutura do revestimento. No entanto, quando o filme fino puro de WS_x foi aquecido nas temperaturas de 300°C e 400°C , constatou-se por análise de DRX que esse óxido se formou a 400°C , como pode ser visto no difratograma da Figura 33. Dessa forma, pode-se inferir que a incorporação do WS_x na matriz do TiN não causou melhorias quanto à oxidação desse nitreto nas temperaturas estudadas. Ao contrário disso, as partículas de WS_x , ao serem inseridas na estrutura cristalina do TiN, foram protegidas contra a oxidação [17] de modo mais eficaz até 400°C e parcialmente a 500°C , fato que pode colaborar para um melhor desempenho tribológico de filmes finos compostos de $\text{TiN}+\text{WS}_x$ até essas faixas de temperaturas.

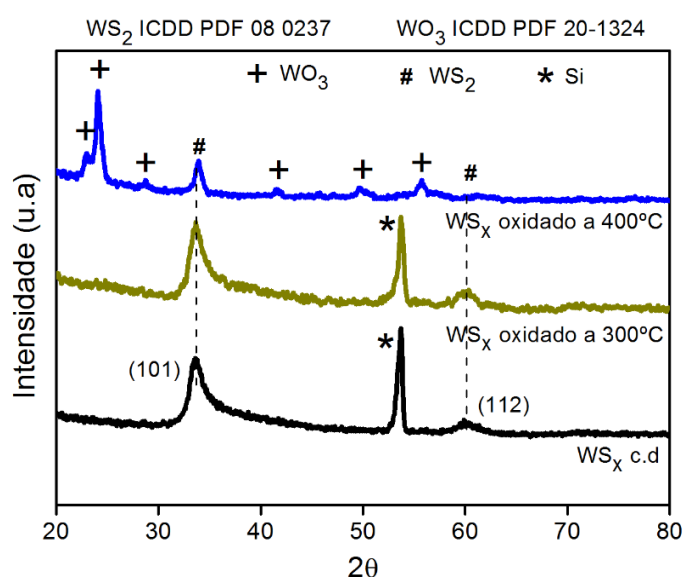


Figura 33 - Padrões de DRX do filme fino de WS_x como depositado (c.d) e oxidados a 300°C e 400°C .

Como foi visto na Figura 32, o resultado obtido por Raman indicou uma possível formação do TiO_2 anatase a 400°C . No entanto, a superfície do respectivo revestimento mostrou-se por imagens de MEV, intacta, sem trincas ou bolhas, que são sinais de decomposição do nitrogênio ou de enxofre da estrutura do filme, não havendo assim indícios visíveis de oxidação do mesmo, conforme está exibindo a Figura 34a. Foi apontando apenas alguns pontos brancos, possivelmente advindos da oxidação natural do TiN quando exposto ao ar [66]. Nas temperaturas inferiores a 400°C , o revestimento apresentou topografias semelhantes, por isso não foram aqui exibidas.

Por outro lado, na topografia obtida a 500°C , o filme fino apresentou superfície heterogênea com regiões sem defeitos e outras com características de oxidação, neste caso, mostrou uma quantidade relativamente elevada de concentração de bolhas na superfície do filme. Isso está mostrado na Figura 34b na qual é possível observar as referidas bolhas.

A produção de bolhas em filmes finos de nitretos de metais de transição ocorre normalmente, quando esses materiais são submetidos a tratamentos térmicos em altas temperaturas, nas quais ocorre a decomposição do nitrogênio no filme, isto é, as ligações entre os átomos de Ti e de N são rompidas. Isso resulta na formação de nitrogênio gasoso (N_2) que fica acumulado no reticulado cristalino da estrutura e gera bolhas que crescem e quando tensionadas intensamente rompem-se e degradam o filme, resultando na exposição do substrato à atmosfera oxidante [1, 38, 61]. Certamente, o mesmo processo ocorreu com o WS_x a 500°C , uma vez que foi observado modos de vibração Raman para o WO_3 nessa temperatura (Figura 32), sugerindo que os átomos enxofre (S) se dissociaram do tungstênio (W), deixando-o livre para reagir com o oxigênio (O) [67, 123].

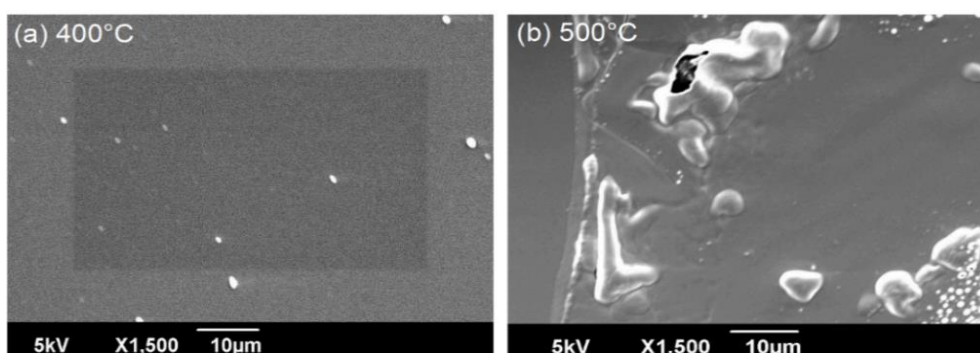


Figura 34 - Imagens de MEV da superfície das amostras de $\text{TiN}+\text{WS}_x_4$ aquecidas (a) 400°C e (b) a 500°C .

4.4.2 Oxidação do revestimento TiN+WS_x_19

A Figura 35 exibe os difratogramas de raios X obtidos dos revestimentos de TiN puro (c.d) e do filme TiN+WS_x_19 (c.d) e oxidados nas temperaturas 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C. Nota-se que o revestimento composto de TiN+WS_x (c.d) apresentou características estruturais praticamente amorfas, evidenciando um pico largo para regiões contendo planos cristalográficos na direção (111) do TiN, conforme foi discutido na Figura 28.

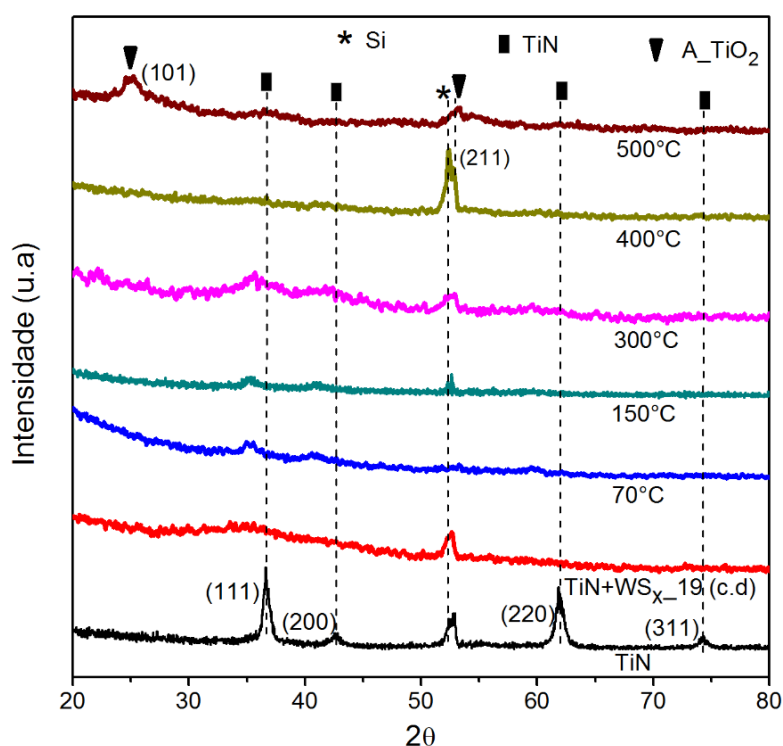


Figura 35 - Padrões de DRX de filme fino de TiN puro (c.d), de TiN+WS_x_19 (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.

Quando o revestimento é aquecido a 70°C, 150°C e 300°C, o pico (111) tem sua intensidade discretamente maior quando comparado ao da temperatura ambiente, sugerindo que ainda existe a fase do TiN na estrutura do filme. A evidência dos picos foi atribuída aos efeitos da temperatura que possivelmente promoveu um leve relaxamento da rede ou na redução de defeitos estruturais do filme, gerando assim melhor acomodação atômica [49].

Apesar da variação da temperatura, não houve alterações bruscas no referido pico, ocorrendo apenas um pequeno alargamento do mesmo a 300°C. Percebe-se, ainda, que o pico permaneceu praticamente na mesma posição angular, com deslocamento para

ângulos menores em relação ao TiN. Isso foi atribuído às tensões de tração induzidas promovidas pelo WS_x sobre as moléculas do TiN, não sendo perceptível evidências de efeitos da temperatura, quanto a essa questão ou referente a formação de novas fases.

Os demais difratogramas não exibiram qualquer pico associado à composição do revestimento, caracterizados como estruturas amorfas. A 400°C percebe-se apenas um pico com intensidade relativamente alta, possivelmente devido à sobreposição ao pico de Si. De acordo com a literatura, esse pico pode ser o (211) que está associado a fase anatase do TiO_2 [114, 117] que deve ter sido gerado em consequência do início da oxidação do TiN, fato que será melhor comentado a seguir nas análises feitas por Raman. A indicação da formação desse óxido corrobora com o desaparecimento do pico (111) de TiN, visto que átomos de oxigênio possivelmente substituíram os de nitrogênio, dando origem a outros compostos.

O padrão de DRX obtido a 500°C apresentou apenas um pico fraco na posição angular 25°, identificado como o plano (101) que foi atribuído ao TiO_2 anatase, oriundo da oxidação do TiN [3, 113-116]. O outro pico foi atribuído ao substrato. Tanto a 400°C quanto a 500°C, os resultados sugerem apenas indícios de oxidação parcial do revestimento, por não haver picos de DRX suficientes para fazer afirmações concretas. Além disso, não foram identificados quaisquer produtos relacionados à oxidação do WS_x . Para melhor compreensão desses fatores, serão mostrados mais detalhes da estrutura do filme por Espectroscopia Raman, bem como a confirmação das fases indicadas por DRX e a identificação de outros compostos não observados por essa técnica.

Na Figura 36, estão descritos os espectros obtidos por Espectroscopia Raman dos mesmos revestimentos analisados por DRX e mostrados na Figura 35. Assim como para o filme fino $TiN+WS_{x_4}$ (Figura 32), serão exibidos aqui apenas espectros adquiridos à temperatura ambiente, 300°C, 400°C e 500°C. O difratograma de TiN foi mostrado mais uma vez para efeito de facilitar a visualização das alterações estruturais do revestimento devido à adição de partículas WS_x em sua matriz.

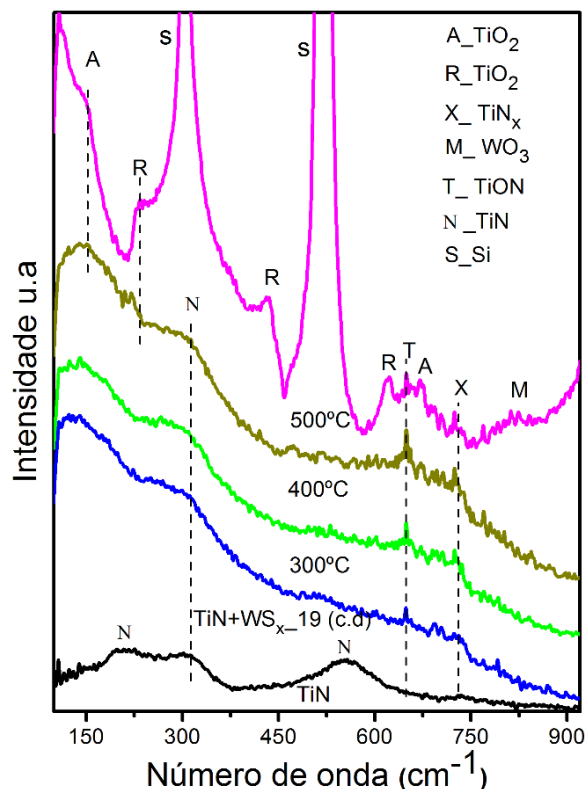


Figura 36 - Espectros Raman do filme fino de TiN como depositado (c.d) e de TiN+WS_x_19 (c.d) e oxidados a 300°C, 400°C e 500°C. Identifica-se bandas (N) do TiN, bandas (A) e (R) do TiO₂ anatase e rutila e uma banda (M) do WO₃.

Vale ressaltar que na estrutura cristalina CFC do TiN, normalmente, cada íon é um sítio de simetria invertida, o que torna todas as derivadas de polaridade de primeira ordem serem nulas, fato que não permite a ocorrência de espalhamento Raman. Entretanto, a presença de defeitos e muitos sítios vacantes na rede cristalina do TiN permitem que apareçam sinal Raman nos modos de sua rede [37].

A adição de 19 at% de WS_x na matriz de TiN (Figura 36) pode alterar em grande escala esses modos de vibração, uma vez que ocorrem tensões trativas de moléculas do WS_x sobre as do TiN, podendo afetar os referidos defeitos e sítios da rede ou, ainda, gerar maior desordem estrutural do filme como é o caso do amorfismo [10], fato constituído para a composição do filme em análise. Mesmo assim, foi identificado uma banda fraca em torno de 313 cm⁻¹ associada a modos de vibração do TiN, o que está de acordo com o resultado de DRX mostrado na Figura 35.

Quando o revestimento é aquecido, nota-se que a respectiva banda se estende até a temperatura de 400°C, sugerindo que a fase cristalina do TiN permanece na estrutura do filme, fato não indicado por análise de DRX.

No espectro Raman adquirido a 400°C, é possível notar que houve a formação

moderada de uma banda fraca por volta de 150 cm^{-1} que foi atribuída a modos de vibração característicos do TiO_2 anatase, sugerindo a oxidação parcial do revestimento, fato que corrobora com o resultado de DRX da Figura 35.

A referida banda também pode ser vista fracamente no espectro a 500°C no mesmo número de onda (150 cm^{-1}) e outra em 667 cm^{-1} . Além disso, foi possível identificar bandas em 231 cm^{-1} , 433 cm^{-1} e 634 cm^{-1} , referentes a modos de vibração do TiO_2 rutila, inferindo-se a coexistência das fases anatase e rutila [124]. Isso complementa o resultado obtido por DRX da Figura 35 que indicou apenas o pico (101) atribuído a fase anatase nessa mesma temperatura.

Foi ainda encontrada uma banda nas proximidades de 648 cm^{-1} no espectro do filme $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$ (c.d), permanecendo nos demais espectros a 300°C , 400°C e 500°C , sendo que essa banda foi associada a modos de vibração de um composto conhecido como oxinitreto (TiON) [2, 125], indicando uma possível contaminação do revestimento durante o processo de deposição, o que está de acordo com as análises de RBS discutidas na seção 4.1. Além disso, foi localizada uma banda fraca em torno de 722 cm^{-1} a partir do espectro do filme de TiN (c.d) até 500°C . Essa banda foi associada a modos de vibração pertencentes a uma fase não estequiométrica do nitreto de titânio, tipo (TiN_x) [126, 127].

Em todos os espectros dessa figura, não foi visto bandas com modos de vibração pertencente ao WS_2 , provavelmente devido à dispersão aleatória de seus *clusters* ou a desordem microestrutural do filme fino. Por outro lado, no espectro a 500°C , foi identificada uma banda fraca por volta de 815 cm^{-1} atribuída a modos de vibração da fase monocristalina do WO_3 , proveniente da oxidação parcial do WS_x [122, 123, 128].

É importante lembrar que o filme fino puro de WS_x só apresentou produto de oxidação, isto é, o WO_3 a partir de 400°C , como foi mostrado na Figura 33. No entanto, quando o teor de 19 at% de WS_x foi adicionado na matriz de TiN não apresentou, nas análises por DRX e Raman, indícios da formação desse óxido a 400°C , mas apenas a 500°C , sugerindo o aumento na resistência da oxidação do mesmo. Possivelmente, promovida pelas barreiras de difusão geradas pelos grãos de TiN aos átomos de S em direção a superfície e de O em direção ao S e W [17].

Fazendo uma comparação entre os espectros adquiridos do filme $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$ descritos na Figura 36, percebe-se que praticamente não houve variações de um espectro para outro até 400°C , sugerindo uma boa uniformidade do filme [49]. No entanto, na temperatura de 500°C , nota-se uma dispersão muito grande do espectro Raman onde se

vê duas bandas intensas de silício vindas do substrato. Fato que possivelmente dificultou a identificação mais precisa das bandas Raman dos compostos formados.

A intensidade dessas bandas de Si indica que o revestimento sofreu maior degradação estrutural em consequência do processo de oxidação, permitindo assim maior penetração do feixe de laser até o substrato. Comportamento semelhante também foi descrito nos espectros mostrados na Figura 32 para o revestimento TiN+WS_x_4.

Imagens obtidas por MEV da topografia do revestimento TiN+WS_x_19 oxidado nas temperaturas, exibidas nas Figuras 35 e 36, também foram realizadas. A Figura 37 exhibe duas superfícies representativas desses resultados. Não se observou defeitos superficiais relacionados à oxidação do revestimento até 400°C (Figura 37a), apesar de ter sido apontado indícios de formação de óxido de TiO₂ anatase por DRX e Raman nessa temperatura.

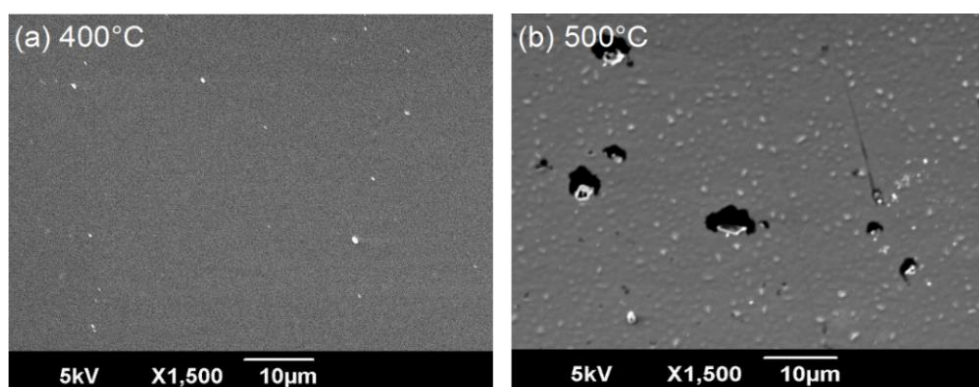


Figura 37 - Imagens de MEV da superfície do filme fino de TiN+WS_x_19 aquecidos (a) 400°C e (b) 500°C.

As bolhas com características do processo de decomposição do nitrogênio e enxofre [1, 123] surgiram apenas na temperatura de 500°C (Figura 37b), em diversas regiões da superfície, indicando redução da resistência à oxidação do revestimento, fato que mostrou uma boa correlação com os resultados apresentados por DRX e Raman nas Figuras 35 e 36.

4.4.3 Oxidação do Filme fino TiN+WS_x_40

No revestimento de TiN+WS_x_40 (c.d) e oxidados, também foram analisados por difração de raios X, conforme está prescrito na Figura 38. Percebe-se que o revestimento de TiN sofreu uma transformação do estado cristalino para outro totalmente amorfo,

quando o referido teor de WS_x foi adicionado em sua matrix, fato que foi discutido na seção 4.2 a partir da Figura 28.

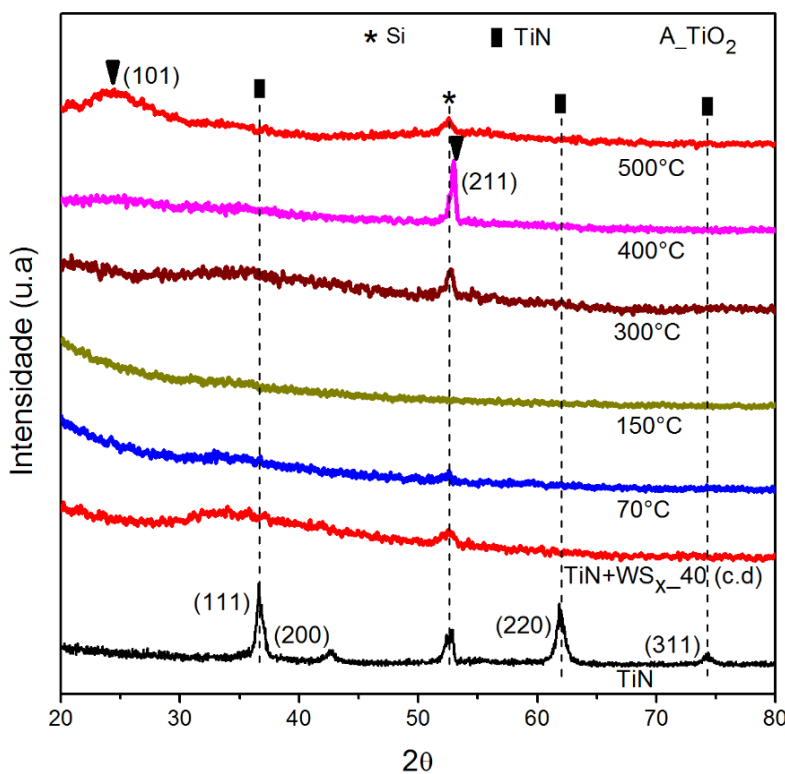


Figura 38 - Padrões de DRX do filme fino de TiN puro (c.d) e de filme $TiN+WS_x_{40}$ (c.d) e oxidados a 70°C, 150°C, 300°C, 400°C e 500°C.

Os padrões de DRX obtidos nas temperaturas de 70°C a 500°C mostram que o revestimento praticamente manteve sua estrutura no estado amorfo, havendo apenas um ligeiro aumento na intensidade do pico de silício a 400°C, presumivelmente devido ao surgimento de produtos de oxidação como o TiO_2 anatase, pico (211), que normalmente sobrepõe o de Si nessa posição angular de 54° [124, 49]. Percebe-se, ainda, a 500°C, um pico largo na posição angular de 24,5° que foi associado ao plano (101) da fase anatase do TiO_2 [124], sugerindo que uma pequena porção da fase amorfa do TiN transformou-se em óxido de baixa cristalinidade.

A semelhança das outras composições, serão apresentados para o filme fino $TiN+WS_x_{40}$ somente os espectros Raman obtidos do filme (c.d) e oxidados nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C. Os resultados estão plotados na Figura 39.

É possível notar no espectro da amostra (c.d), que a adição do teor molecular de WS_x no filme de TiN foi suficiente para causar desorganização estrutural capaz de anular a maioria dos modos de vibração Ti-N, mantendo apenas uma banda fraca em torno de

310 cm^{-1} . Após o aquecimento, esta banda ainda foi identificada até 400°C , sugerindo que porções da estrutura cristalina CFC do TiN ainda estão presentes no revestimento. Fato não observado no resultado obtido por análise de DRX exibida na Figura 38.

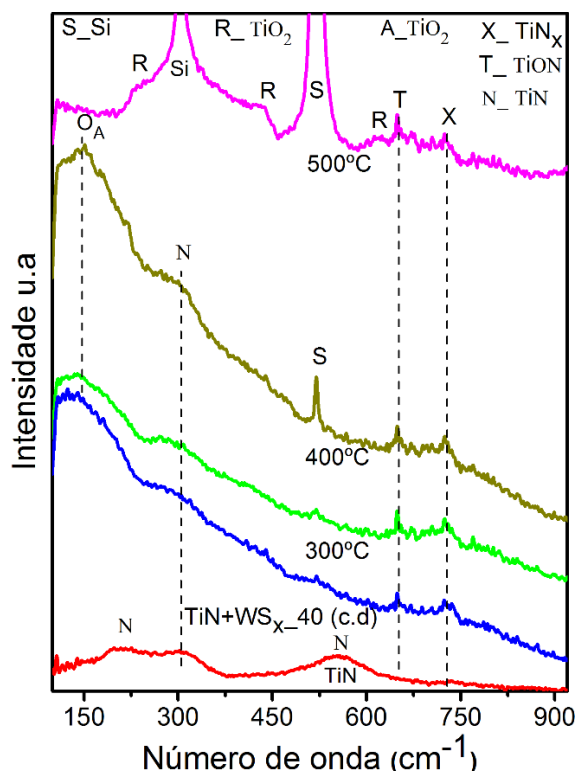


Figura 39 - Espectros Raman do filme fino de TiN (c.d) e do filme $\text{TiN}+\text{WS}_x\text{-40}$ (c.d) e oxidados a 300°C , 400°C e 500°C , sendo (N) bandas de TiN, (A) e (R) bandas das fases do TiO_2 anatase e rutila, (T) banda do TiON e (X) banda do TiN_x .

Uma banda em torno de 149 cm^{-1} , relativamente fraca, também foi identificada a 400°C e associada a modos de vibração do TiO_2 anatase, sugerindo oxidação parcial do TiN, corroborando assim com o resultado previsto pela análise de DRX da Figura 38. No espectro a 500°C , podem ser observadas bandas fracas em 234 cm^{-1} , 437 cm^{-1} e 623 cm^{-1} , que foram atribuídas a modos de vibração do TiO_2 rutila. Os espectros também mostraram uma banda em 650 cm^{-1} atribuída a modos de vibração do composto TiON e outra banda localizada em torno de 724 cm^{-1} , que foi associada a modos de vibração do TiN_x [126, 127].

Percebe-se, no espectro obtido a 500°C , que bandas da fase do TiO_2 anatase não foram identificadas, como foi sugerido na análise por DRX da Figura 38, mas somente bandas atribuídas ao TiO_2 rutila. Da mesma forma, não foram encontradas bandas para a fase do WO_3 , fato que não ficou bem esclarecido na Figura 39. Uma hipótese seria a grande dispersão dos picos de Si que possivelmente ofuscaram as bandas dos referidos

óxidos.

Ao se comparar os espectros da Figura 40 até 400°C, percebe-se que permaneceram praticamente iguais, ocorrendo apenas uma pequena alteração no espectro a 400°C devido o aparecimento do pico de Si e do TiO₂, entretanto manteve a estrutura básica do filme, o qual ainda apresenta uma boa uniformidade até essa temperatura. No entanto, a 500°C houve grande alteração no espectro, sugerindo que a uniformidade do mesmo foi comprometida. Fato que também foi associado, presumivelmente, à degradação do filme fino em consequência do seu processo de oxidação que propiciou maior liberdade para o feixe de laser do Raman atingir o substrato e gerar picos intensos de Si.

Vale ressaltar que apesar da elevação do teor do WS_x para 40 at% na matriz do TiN o filme fino manteve o mesmo comportamento de oxidação dos demais revestimentos até 400°C, ou seja, não foram identificadas fases relacionadas à oxidação do WS_x, sugerindo que este continuou sendo protegido contra a oxidação na estrutura do filme de TiN.

Imagens obtidas por MEV exibiram topografias sem defeitos superficiais quando o filme fino TiN+WS_x_40 foi aquecido até 400°C, conforme apresenta a Figura 40a. A identificação de bolhas decorrentes da decomposição do nitrogênio e de enxofre foram observadas somente na temperatura de 500°C [39, 67], como mostra a Figura 40b.

Algumas dessas bolhas (não mostradas) estouraram e outras permaneceram infladas, o que implica no processo de oxidação parcial do revestimento, corroborando, assim, com os resultados mostrados por DRX e Espectroscopia Raman nas Figuras 38 e 39.

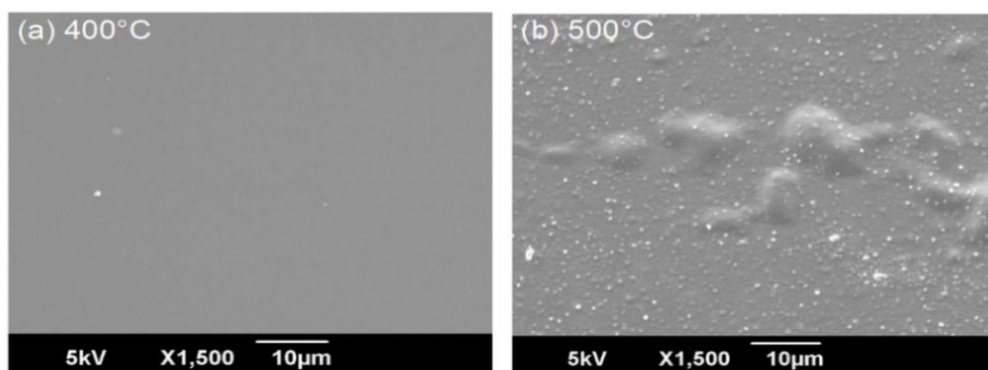


Figura 40 - Imagens de MEV da superfície do filme fino TiN+WS_x_40 oxidados (a) 400°C (b) 500°C.

4.5 Ensaio de adesão por riscamento

Os revestimentos de TiN e TiN+WS_x, depositados sobre substrato de aço inox AISI 304, foram submetidos a testes de riscamento para verificação do nível de adesão dos filmes nos seus respectivos substratos através da carga crítica Lc₂. Com isso, foi possível estimar a adesão de cada filme e assim garantir um bom desempenho dos testes tribológicos a serem realizados posteriormente, uma vez que uma boa adesão é um requisito básico para a realização desse tipo de ensaio [73, 96].

Um fator importante que pode favorecer uma boa adesão em teste de risco é a produção de filmes espessos que suportem a carga normal aplicada sobre a sua superfície durante o tempo programado para o ensaio [93]. No caso de cargas que variam entre 1 a 100 N, normalmente, os revestimentos possuem espessuras acima de 1 µm [11, 50, 51, 93].

Neste trabalho, o tempo de deposição dos revestimentos foi programado para que os mesmos atingissem valor médio de espessuras superior a 1 µm. Isso foi confirmado no filme de TiN puro e nos revestimentos compostos de TiN+WS_{x_4}, TiN+WS_{x_19} e TiN+WS_{x_40}, obtendo-se os valores de 1,35; 1,45; 1,60 e 1,80 µm, respectivamente, ambos indicando um desvio padrão na faixa de 0,04.

Durante os ensaios de riscamento, a força normal aplicada sobre cada revestimento variou de 0,1 a 50 N, projetada para gerar uma trilha de 5 mm de distância. Foi avaliada a carga crítica média (Lc₂) que normalmente é relacionada a pequenos deslocamentos do filme e início da exposição do substrato, denominadas de falhas adesivas [129].

As análises foram realizadas utilizando-se imagens óticas das zonas de riscamento de cada amostra para verificar onde ocorreu a primeira falha do revestimento relacionada com a carga Lc₂ [93]. Esse procedimento está descrito na Figura 41, na qual pode ser vista a localização da referida falha para os revestimentos de TiN e TiN+WS_{x_19}.

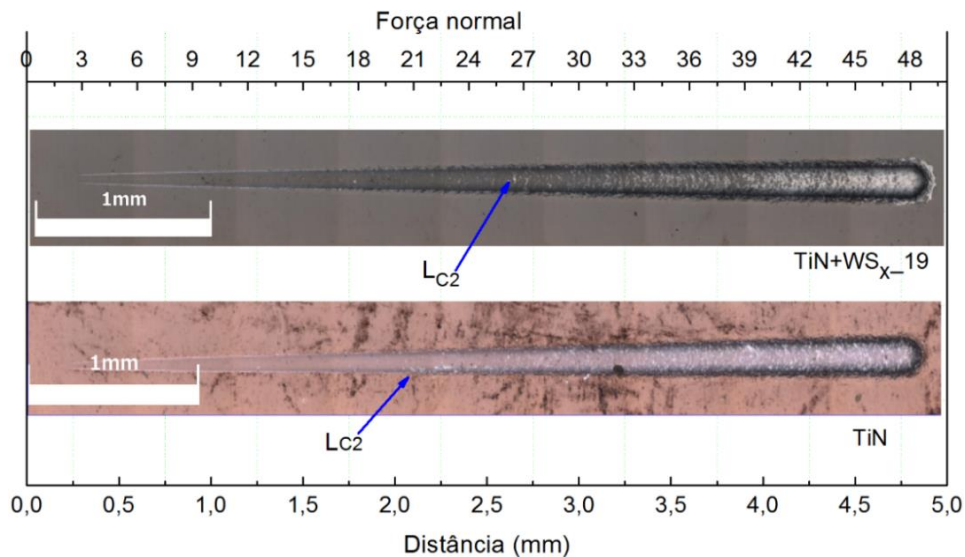


Figura 41 - Imagens óticas obtidas dos sulcos produzidos durante o teste de riscamento nos revestimentos de TiN e TiN+WS_x-19.

Com a localização da primeira falha, foi possível estimar o valor da carga crítica L_{c2} , individualmente, para os respectivos revestimentos. Os valores obtidos estão plotados na Figura 42.

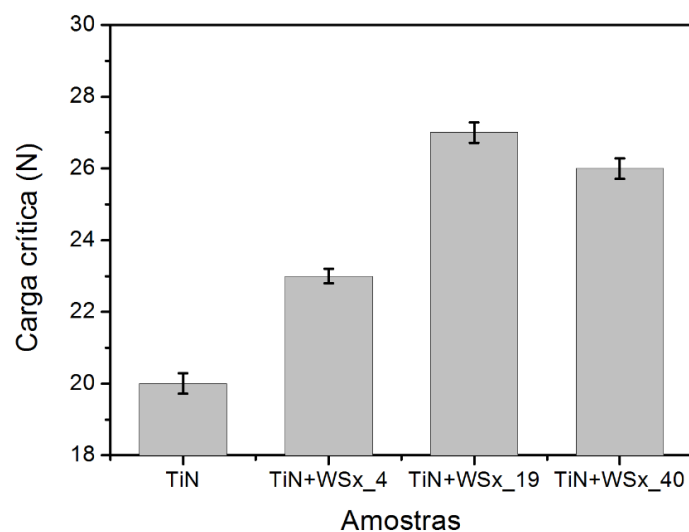


Figura 42 - Valor médio da carga crítica L_{c2} obtida da pista de risco dos respectivos revestimentos.

Nota-se que o TiN puro apresenta o menor valor médio de carga crítica entre os revestimentos, cerca de 20 N, sendo isso um indicativo do caráter duro e frágil desse nitreto, fato bem conhecido na literatura [11, 12]. Essas características, normalmente, contribuem para que a ponta do indentador gere tensões induzidas no revestimento e assim proporcione diminutas deformações plásticas superficiais ou a propagação de trincas até o substrato, ocasionando o deslocamento de pequenas lascas do filme, fato

que possivelmente ocorreu durante o teste de risco do TiN [22, 130].

Ao se comparar os demais resultados com do TiN puro, percebe-se que a adição gradual de teores do WS_x na matriz do TiN promoveu um aumento significativo de Lc_2 em cada revestimento, sugerindo que a presença do WS_x na estrutura do filme otimizou sua adesão ao substrato.

O filme TiN+ WS_{x_4} apresentou valor médio de carga crítica na faixa de 23 N, seguido de 27 N e 26 N para os revestimentos TiN+ $WS_{x_{19}}$ e TiN+ $WS_{x_{40}}$, respectivamente. A diferença desses valores, em relação à carga crítica do TiN, foi atribuída à diminuição da fragilidade dos revestimentos devido à redução na dureza dos mesmos, como foi mostrado na Figura 30. Fato que foi associado à incorporação na matriz de TiN da fase mais macia do WS_x que possivelmente proporcionou na estrutura dos filmes alívio de tensões internas e remoção de defeitos interfaciais filme/substrato, propiciando, assim, melhor adesão dos revestimentos ao substrato [12, 22, 93].

Experimentalmente, isso é melhor compreendido partindo do princípio que o WS_x segrega seus *nanoclusters* nas regiões de contornos de grãos do TiN e restringe a propagação de trincas no revestimento, pois produz melhor acomodação das tensões induzidas causadas pela ponta do indentador ao pressionar tangencialmente o filme durante o teste de risco [12, 14]. Sendo assim, infere-se que a eficácia dessa acomodação variou com a adição crescente do teor de WS_x na matriz TiN, exibindo melhor desempenho para o filme contendo 19 at% desse lubrificante, indicando uma adesão ligeiramente otimizada quando comparada com as outras composições.

Segundo BANERJEE [11], o aprimoramento da adesão de filmes de TiN+ WS_x ocorre quando o percentual de WS_x , inserido na matriz de TiN, forma com este uma estrutura de nanocompósito ideal que atenda às condições básicas exigidas num teste de risco, para que o revestimento adquira uma boa adesão ao substrato.

A pequena queda na carga crítica do revestimento TiN+ $WS_{x_{40}}$, em relação ao TiN+ $WS_{x_{19}}$, já era esperada, uma vez que esse filme apresentou menor dureza (10,71 GPa) em relação àqueles mostrados na Figura 30. Sabe-se que baixa dureza permite fácil penetração do indentador no revestimento, podendo remover pequenas lascas do mesmo com menor valor de Lc_2 [11, 12]. No entanto, isso não foi constatado para o referido filme, o que sugere que a estrutura dele ainda promoveu uma boa adesão ao substrato, ao se considerar sua carga crítica Lc_2 [93, 131].

4.6 Testes tribológicos dos revestimentos de TiN+WS_x em temperatura ambiente

Os ensaios realizados em tribômetro recíproco foram feitos com o intuito de investigar a influência do WS_x no comportamento tribológico dos revestimentos compostos de TiN+WS_x depositados sobre o aço inoxidável AISI 304. As análises foram feitas com esferas de alumina (Al₂O₃) como contracorpo, utilizando-se uma carga normal de 2 N com frequência de 1 Hz durante 1800 s, totalizando uma distância de deslizamento de 25,2 metros por ensaio.

Os testes ocorreram em atmosfera ambiente a 24°C e com umidade relativa de 60%. A finalidade principal foi avaliar o coeficiente de atrito (μ) e a taxa de desgaste à medida que o teor de WS_x aumentou na matriz do TiN.

Primeiramente, foi calculado o valor médio do coeficiente de atrito entre a esfera de Al₂O₃ e a superfície de cada filme, partindo do princípio que o coeficiente de atrito não é uma propriedade intrínseca de um material, mas de um par de superfícies e depende da natureza das mesmas, da geometria de contato, condições de ambiente, temperatura, processo de deposição e parâmetros de carga [132, 133].

Todos os valores obtidos para o μ foram medidos após a estabilização das curvas de atrito (regime permanente), ou seja, posteriormente ao período *running-in*, no qual essas curvas ainda não haviam atingido o patamar constante. Tais variações, normalmente, estão relacionadas à presença de contaminantes superficiais, rugosidade e finas camadas de óxidos instáveis que rompem-se e se refazem devido à intensa deformação plástica. Isso gera resíduos abrasivos que juntamente com os outros fatores podem produzir dispersões, flutuações e elevação do coeficiente de atrito [69, 134].

Esse processo possivelmente ocorreu de forma mais intensa para a curva de atrito do filme de nitreto de titânio (TiN) e moderadamente nas outras curvas mostradas na Figura 43, correspondentes aos revestimentos de TiN+WS_{x_4}, TiN+WS_{x_19} e TiN+WS_{x_40}.

De acordo com a Figura 43, o filme de TiN puro apresenta uma curva de coeficiente de atrito que estabiliza em torno de $0,79 \pm 0,09$, o que está de acordo com a literatura [2, 17]. Houve um nível de flutuações relativamente elevadas para este revestimento. Tais flutuações foram atribuídas ao acúmulo e redistribuição de resíduos de desgaste entre as superfícies deslizantes [17, 135].

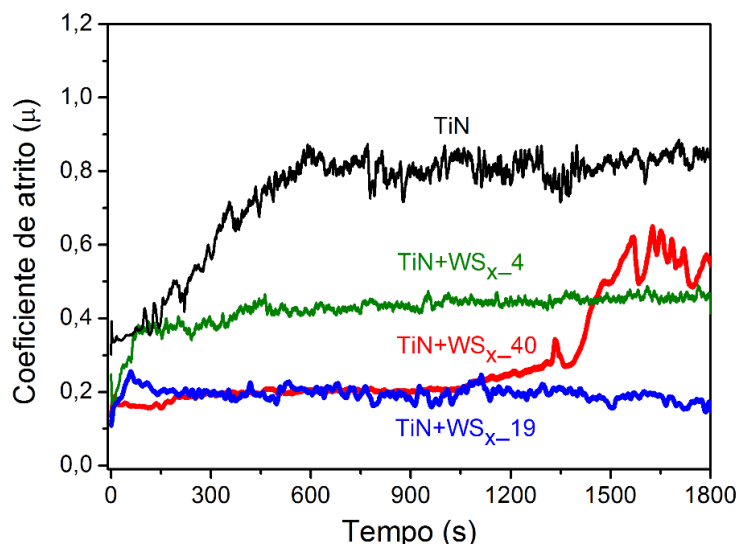


Figura 43 - Análises tribológicas obtidas a 24°C dos revestimentos de TiN, TiN+WS_x_4, TiN+WS_x_19 e TiN+WS_x_40.

A adição do WS_x na matriz de TiN gerou redução significativa nos coeficientes de atrito nos revestimentos compostos de TiN+WS_x. O filme TiN+WS_x_4 apresentou curva de coeficiente de atrito com baixas flutuações e forneceu um valor médio de $0,42 \pm 0,05$ para o μ , ou seja, 46,84% menor que do TiN puro, como podem ser também comparados na Figura 44. Tal fato evidencia a vantagem da adição do teor de 4 at% de WS_x na matriz TiN, principalmente quando se considera a microestrutura, capacidade de carga e a dureza do filme, pois mostraram-se equivalentes às do TiN puro, como foi visto nas Figuras 28, 29 e 30. Além disso, a carga crítica desse filme apresentou comportamento ligeiramente melhor que esse nitreto, como foi exibido na Figura 42.

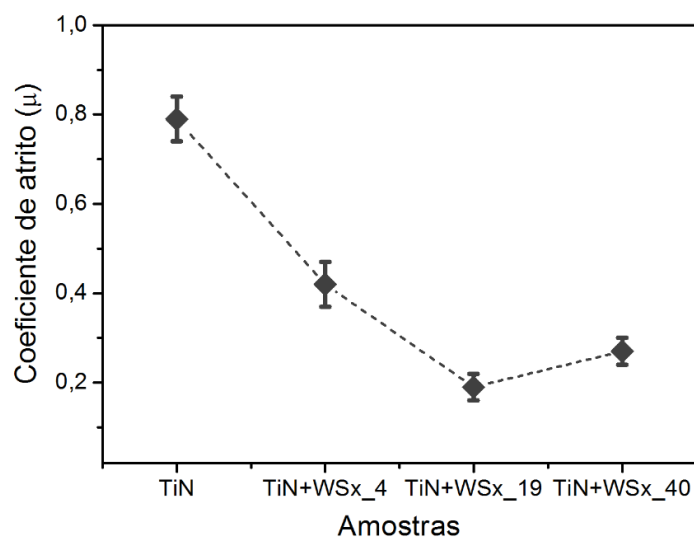


Figura 44 - Valor médio do coeficiente de atrito obtido do filme de TiN puro e dos revestimentos compostos de TiN+WS_x_4, TiN+WS_x_19 e TiN+WS_x_40.

Em paralelo, o filme TiN+WS_x_19 apresentou curva de coeficiente de atrito com patamar estável no regime permanente, e com níveis de flutuações relativamente baixos. Além disso, o valor médio do coeficiente de atrito (Figura 44) foi aproximadamente 76% menor que do TiN puro, registrando valor de $\mu = 0,19 \pm 0,03$. A elevada redução do coeficiente de atrito foi atribuída à excelente atuação do lubrificante sólido associado à alta dureza de 18,5 GPa (Figura 30) e à boa carga crítica de 27 N (Figura 42) do revestimento [12].

Por fim, percebe-se, na Figura 43, que o revestimento TiN+WS_x_40 exibe um efeito de baixo atrito até 20 min de teste, com reduzidas flutuações, medindo um valor médio para o coeficiente de atrito igual a $0,19 \pm 0,05$, semelhante ao da composição anterior, sugerindo ótima atuação do lubrificante WS_x.

No entanto, a partir desse valor o coeficiente de atrito apresentou um crescimento repentino em relação ao estado estacionário, atingindo níveis variados de μ com muitos pontos flutuantes. Contudo, o valor médio do coeficiente de atrito ao final de 30 min de ensaio ficou em torno de $0,27 \pm 0,09$, bem reduzido quando comparado ao valor médio do TiN puro, como mostra a Figura 44.

O crescimento súbito da curva de atrito, acima mencionado, foi associado à falha parcial ou completa do filme no local indicado, fato que possivelmente ocorreu devido à reduzida dureza desse revestimento [11, 75] em relação ao TiN, como foi visto na Figura 30. Isso possivelmente permitiu que a esfera de alumina (Al₂O₃) alcançasse maior profundidade no filme e removesse continuamente estas partes micrométricas pelo processo de adesão deformação na área de contato, ocasionando delaminações, falhas, microfraturas, etc [133, 136]. Como resultado, ocorre o aumento da produção de partículas entre as superfícies deslizantes, o que proporciona o aumento do coeficiente de atrito e das flutuações [75]. Os fenômenos que possivelmente causaram essas flutuações e variações dos coeficientes de atrito tratados até aqui serão discutidos com mais detalhes em seções posteriores.

Após os ensaios tribológicos, as zonas de desgaste geradas em cada revestimento foram analisadas através de técnica de EDS. Os resultados estão exibidos na Figura 45.

É possível notar picos característicos de elementos químicos que compõem os revestimentos, bem como o Ti, W e S, o que indica a permanência do material dos filmes com boa espessura sobre o substrato após os testes de desgaste. Baixos picos de ferro (Fe) do substrato também são observados, sugerindo que não houve exposição do mesmo. Além disso, observa-se que os picos do W e do S cresceram progressivamente com adição

de 4; 19 e 40 at% de WS_x na matriz de TiN (Figuras 45b, 45c e 45d), sugerindo uma boa uniformidade na composição dos revestimentos, fato que se soma aos resultados obtidos por técnica de RBS descritos na Tabela 1.

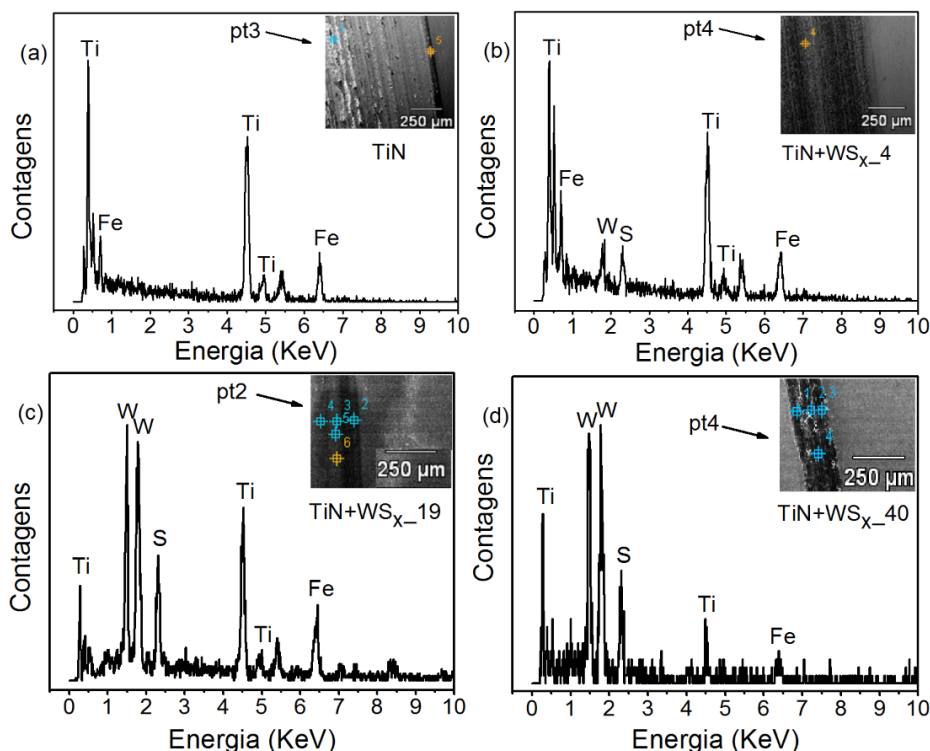


Figura 45 - Resultados obtidos por EDS das pistas tribológicas de revestimentos (a) TiN puro, (b) $TiN+WS_x_4$, (c) $TiN+WS_x_{19}$ e (d) $TiN+WS_x_{40}$, respectivamente.

Vale ressaltar que houve falha do revestimento $TiN+WS_x_{40}$ durante o teste tribológico, conforme foi mostrado na Figura 43. Contudo, o espectro de EDS desse filme exibiu picos intensos dos seus elementos químicos e baixa intensidade para os picos de Fe do aço inox AISI 304, o que sugere que a falha causadora do ligeiro aumento do coeficiente de atrito tem maior indício de ser de caráter parcial e sem exposição do substrato. Tal fato possivelmente recebeu influência direta da boa adesão desse filme ao substrato (Figura 42) e maior espessura do mesmo, cerca de 1,8 μm .

O efeito de baixo atrito, observado até 20 min para esse mesmo filme na Figura 43, também foi associado à referida adesão, mesmo tendo o revestimento uma dureza relativamente baixa, cerca de 10,71 GPa (Figura 30), podendo-se inferir que tais grandezas suportaram até o tempo citado a carga de 2 N utilizada no teste de atrito. Quando o revestimento possui pequena dureza, normalmente, as boas medidas de coeficiente de atrito estão associadas ao tempo de ensaio, espessura, adesão e carga aplicada, como foi o caso de POLCAR *et al* [10] que obteve um reduzido coeficiente de

atrito em torno de 0,2 em filme de TiN-WS₂ contendo dureza de 8 GPa.

4.6.1 Taxa de desgaste dos revestimentos à temperatura ambiente

As zonas de desgaste dos revestimentos vigentes também foram inicialmente submetidas a análises por técnica de perfilometria, que forneceu medidas das secções transversais dos canais de desgaste. Com os dados, foi possível plotar os gráficos dos perfis dos sulcos das trilhas de desgaste de cada amostra, isto é, do TiN, TiN+WS_{x_4}, TiN+WS_{x_19} e TiN+WS_{x_40}. A Figura 46 mostra o perfil de um ponto do canal de desgaste produzido no filme de TiN puro. As deformações ou irregularidades descritas nesse perfil sugerem a formação de sulco com característica típica de desgaste abrasivo [97], a quem pode ser atribuído as flutuações e elevação do coeficiente de atrito mostrados para o filme de TiN na Figura 43. Discussões dessa natureza serão tratadas em secções posteriores para as demais amostras.

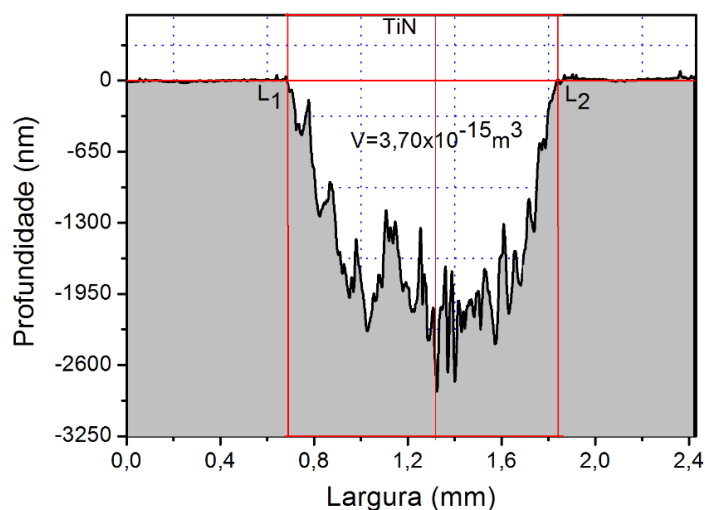


Figura 46 - Gráfico do perfil do sulco de desgaste da pista tribológica do revestimento de TiN puro.

O objetivo principal das análises de perfilometria, mencionadas acima, foi a obtenção das medidas do volume médio de desgaste de cada trilha tribológica, e com isso estimar o valor da taxa de desgaste dos referidos revestimentos. Para tanto, foram efetuadas em média 5 medidas de perfis em pontos distintos ao longo dos 7 mm da pista de desgaste, um em cada extremidade e os demais na região intermediária. A Tabela 2 apresenta o valor dos resultados obtidos individualmente para tais volumes, além dos parâmetros utilizados durante os testes tribológicos.

Tabela 3 - Valores do volume médio obtidos das zonas de desgaste dos filmes como depositados (c.d), utilizando técnica de perfilometria, além dos parâmetros utilizados durante os testes tribológicos, bem como a força (F) e distância (d) total percorrida por ensaio.

Amostras	Volume (m ³)	Força (N)	Distância (m)
TiN	8,70x10 ⁻¹⁵	2	25,2
TiN+WS _x _4	2,70x10 ⁻¹⁵	2	25,2
TiN+WS _x _19	0,38x10 ⁻¹⁵	2	25,2
TiN+WS _x _40	2,01x10 ⁻¹⁵	2	25,2

Utilizando os dados da tabela na equação 4, foi possível calcular a taxa média de desgaste linear para cada filme. Os resultados estão apresentados na Figura 47. Como esperado, o TiN apresentou maior coeficiente de desgaste dentre os filmes, estando isso coerente com sua baixa adesão (Figura 42), seu alto coeficiente de atrito mostrado na Figura 43 e o seu caráter abrasivo indicado na Figura 46.

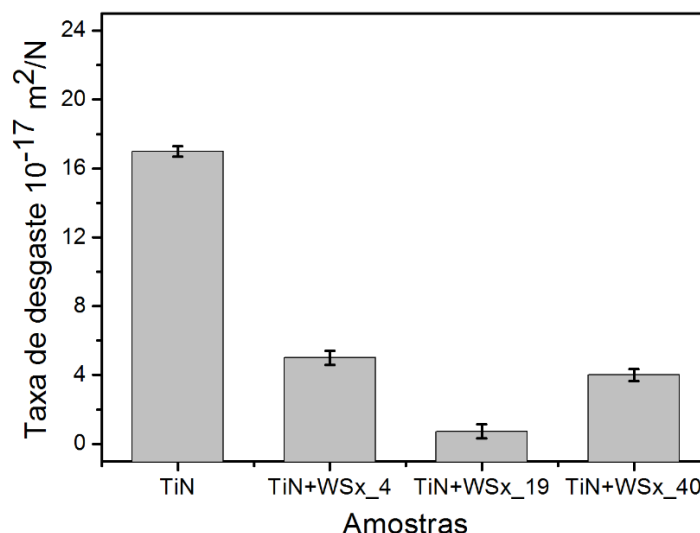


Figura 47 - Taxa de desgaste do revestimento de TiN, TiN+WS_x_4, TiN+WS_x_19 e TiN+WS_x_40.

Por outro lado, nota-se para os revestimentos compostos de TiN+WS_x_4 e TiN+WS_x_19 que houve uma redução significativa na taxa de desgaste dos mesmos, destacando melhor desempenho para o filme de TiN+WS_x_19. Tais resultados foram atribuídos aos altos valores de dureza associados à melhorias na adesão e nos coeficientes de atrito desses revestimentos, discutidos nas Figuras 30, 42 e 43.

Para o filme composto de TiN+WS_x_40, percebe-se que ocorreu um aumento na taxa de desgaste em relação à amostra TiN+WS_x_19, possivelmente devido ao rompimento do revestimento durante o teste tribológico (Figura 43) em consequência da baixa dureza do mesmo (Figura 30), resultando na redução da resistência ao desgaste [73,

12].

As taxas de desgaste da contraface das esferas de Al_2O_3 utilizadas durante os ensaios tribológicos não foram avaliadas no presente trabalho, uma vez que o objetivo desses ensaios foi investigar somente o comportamento de desgaste dos respectivos revestimentos. No entanto, constatou-se que ocorreu a transferência de tribofilmes para as contrafaces de todas as esferas usadas nos testes tribológicos, conforme está exibido na Figura 48, onde pode ser visto material aderido em uma esfera utilizada contra o filme $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$.

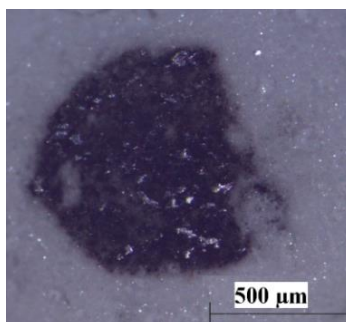


Figura 48 - Topografia de uma esfera de alumina utilizada contra a superfície do revestimento $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$ em teste tribológico. A região escura indica uma certa quantidade de material do filme que aderiu durante o ensaio.

Esse material foi caracterizado por meio de Espectroscopia Raman, visando a identificação da fase do lubrificante sólido WS_2 na estrutura dos filmes compostos de $\text{TiN}+\text{WS}_x$, haja visto que análises dentro e fora das trilhas tribológicas não identificaram a referida fase.

A Figura 49 apresenta os resultados obtidos do material aderido na contraface das esferas. Percebe-se que não foram identificadas bandas para o revestimento $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$. As bandas em 222 e 293 cm^{-1} do filme de $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$ e as bandas 220 e 289 cm^{-1} da amostra $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$ foram atribuídas aos modos de vibração do TiN [117].

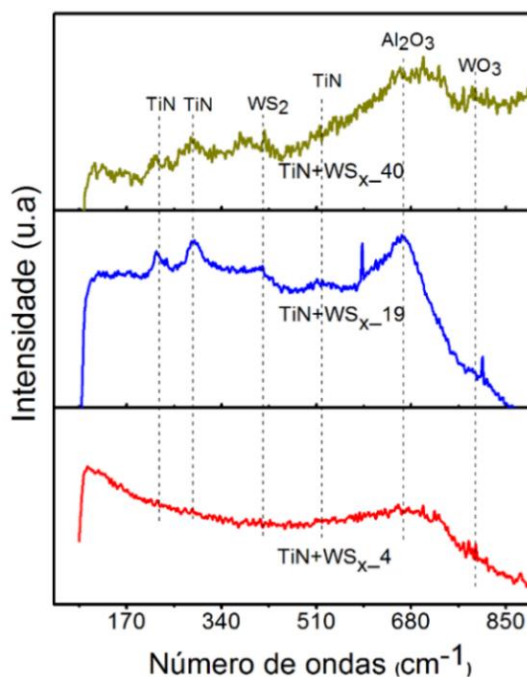


Figura 49 - Espectros Raman de revestimentos transferidos para esferas de alumina durante testes tribológicos, referentes as amostras de $\text{TiN}+\text{WS}_x_4$, $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$ e $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$.

As bandas em 410 e 418 cm^{-1} foram atribuídas a modos de vibração do WS_2 , sugerindo que esta fase possivelmente formou-se durante o processo de fricção. Resultado semelhante também foi relatado em tribofilmes de W-S-N no contracorpo e na trilha de desgaste [137]. Os autores concluíram que durante o deslizamento ocorre um alinhamento dos cristalitos do WS_2 devido à cristalização induzida pela fricção, resultando em um plano basal dessa fase na parte superior do revestimento [11]. Este autor observou tal fase dentro da zona de desgaste. As bandas 806 cm^{-1} e 795 cm^{-1} , observadas nas amostras $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$ e $\text{TiN}+\text{WS}_x_{40}$, foram associadas a modos de vibração do WO_3 , decorrente da oxidação do WS_x [10]. Fato que pode ter ocorrido durante ou após os testes tribológicos [11, 10].

4.7 Caracterização tribológica dos revestimentos em diferentes temperaturas

Nesta seção, serão apresentados o conjunto de resultados do desempenho tribológico dos revestimentos compostos de $\text{TiN}+\text{WS}_x$ em diferentes temperaturas. Para tanto, foram utilizadas esferas de Al_2O_3 como contracorpo e os mesmos parâmetros dos testes de desgaste discutidos anteriormente, variando-se apenas a temperatura em 70 , 150 e 300°C durante os ensaios. Estas temperaturas foram escolhidas de acordo com o comportamento de oxidação dos respectivos revestimentos estudados na seção 4.4. À

semelhança da temperatura ambiente, os testes tribológicos foram efetuados com umidade relativa do ar de 60% e o valor médio dos coeficientes de atrito foram medidos após o período *running-in*, isto é, no regime permanente das curvas de μ de cada revestimento.

4.7.1 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS_x_4

A Figura 50 apresenta as curvas dos coeficientes de atrito obtidas para o filme composto de TiN+WS_x_4, conforme as temperaturas indicadas. A curva do coeficiente μ referente à temperatura ambiente (24°C) também está plotada para fins de comparação.

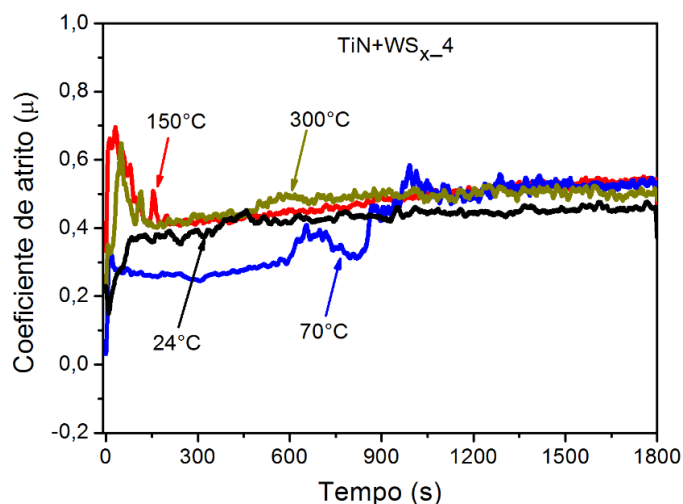


Figura 50 - Curvas dos coeficientes de atrito obtidas das amostras de TiN+WS_x_4 nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Para a temperatura de 70°C, o coeficiente de atrito manteve valor médio de 0,25 até o tempo de 586 s de ensaio. Esse efeito de baixo atrito deve-se provavelmente à diminuição da umidade relativa que a 70°C fica em torno de 10% nas regiões das superfícies deslizantes [5, 68]. Isso permite a diminuição da formação de filmes finos interfaciais e conseqüentemente maior contato entre as superfícies dos materiais [138]. Esse fato associado ao ambiente mais seco possivelmente favoreceu uma influência mais efetiva da ação do lubrificante sólido WS_x durante o referido tempo de teste.

Em seguida, houve um rápido crescimento do coeficiente de atrito com algumas flutuações, atingindo um valor médio de 0,51 ainda na metade do tempo de ensaio. Tal fato foi associado à desagregação e atuação de partículas superficiais dos materiais em decorrência do possível rompimento local do revestimento, alterando o mecanismo de

desgaste de dois para três corpos [88, 139, 140]. Ao fim do ensaio, foi registrado um valor médio total do coeficiente de atrito de $0,41 \pm 0,04$, similar àquele registrado para temperatura ambiente de $0,42 \pm 0,05$, como pode ser visto na Figura 51.

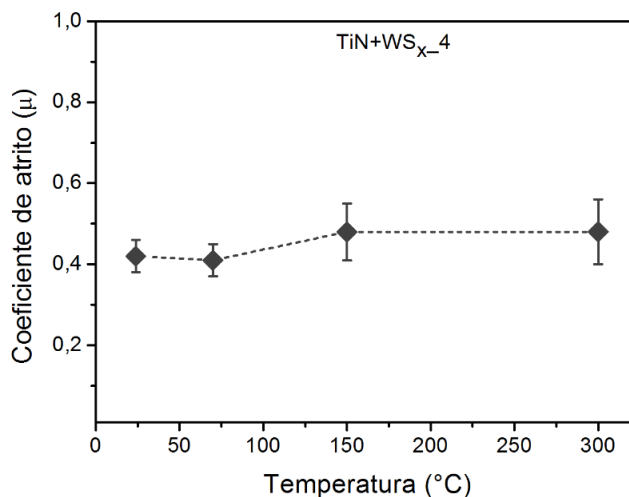


Figura 51 - Coeficiente de atrito médio dos revestimentos de TiN+WS_{x-4}, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Pelos resultados dos ensaios realizados a 150 e 300°C, é possível perceber que as curvas do coeficiente μ descrevem um comportamento semelhante. Assim, os coeficientes de atrito aumentam gradualmente até o fim do ensaio, registrando valores médios de $0,48 \pm 0,09$, ligeiramente maior àqueles registrados para temperaturas inferiores, mas dentro da margem de erro, como pode ser observado na Figura 51. Tais constatações sugerem uma boa atuação do lubrificante sólido nas medidas dos coeficientes de atrito e moderada influência da temperatura até 300°C.

Na Figura 52, estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da morfologia das trilhas, nas quais foram feitas as análises dos coeficientes de atrito descritos na Figura anterior, tendo como objetivo principal a melhor compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de desgaste a partir da temperatura ambiente de 24°C.

Nessa temperatura, Figura 52a, a superfície desgastada indicou características típicas de desgaste abrasivo moderado, ao exibir sulcos em forma de riscos suaves, estando isso coerente com o patamar estável do coeficiente de atrito e suas reduzidas flutuações exibidas nas Figuras 43 e com a taxa de desgaste descrita na Figura 47. Por outro lado, a 70°C a imagem sugere uma superfície com menor uniformidade e maior desgaste abrasivo frente ao da temperatura ambiente, ao mostrar diversas regiões com

adesão de detritos e sulcos lineares (Figura 52b), havendo ainda o preenchimento destes com partículas desagregadas durante o ensaio.

Esses fatores foram associados à baixa adesão do revestimento ao substrato (que pode ter levado a quebra e remoção de pequenas partes do filme) e à moderada influência da temperatura, que possivelmente favoreceram aumento na produção de detritos, que neste caso são na maioria de TiN [6]. Partes desses detritos se comportam como partículas flutuantes, rolantes ou de arrasto, e outras podem ser prensadas e compactadas nas duas superfícies deslizantes em forma de tribofilmes.

Assim, tais elementos (detritos e tribofilmes) passam a atuar como um terceiro corpo no processo de desgaste, levando o tribosistema a produzir os fenômenos sobre o atrito apontados na Figura 50 [69, 88, 136]. Esses fenômenos são característicos de desgaste abrasivo e adesivo e aumentam a resistência ao deslocamento tangencial entre as duas superfícies de contato [69]. Isso pode justificar as flutuações e crescimento do coeficiente de atrito mostrado na Figura 50 a 70°C.

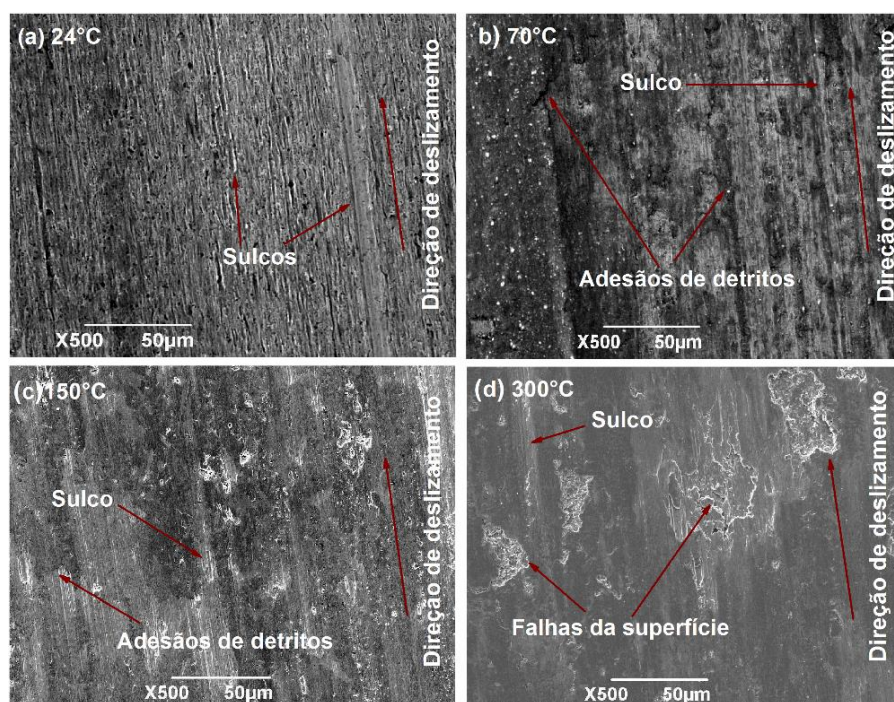


Figura 52 - Imagens obtidas por MEV das superfícies das zonas de desgaste dos revestimento de TiN+WS_x_4, após testes tribológicos efetuados (a) (24°C), (b) 70°C, (c) 150°C e (d) 300°C.

No ensaio realizado a 150°C, Figura 52c, a topografia da amostra também exibiu sulcos, falhas superficiais e uma quantidade relativamente elevada de adesão de resíduos (microcamadas), fatores que possivelmente ocorreram em decorrência de delaminações e

maior produção de detritos das superfícies deslizantes devido ao aquecimento [88, 136]. Apesar disso, o coeficiente de atrito não sofreu alterações significativas no decorrer do ensaio, como foi visto na Figura 51 a 150°C.

Paralelamente, na temperatura de 300°C, Figura 52d, a superfície da zona de desgaste apresentou características de desgaste abrasivo e também adesivo, exibindo diversas regiões com falhas de perfil típico de deformação plástica superficial do filme, as quais possivelmente foram causadas pelos efeitos da temperatura durante o teste tribológico, como, por exemplo, a redução da dureza que normalmente sofre maiores alterações a partir de 200°C para revestimentos com matriz de TiN [5, 20-22, 71]. Isso facilita a produção de sulcos, detritos e mais delaminações, ocasionando uma maior resistência ao movimento relativo entre as superfícies deslizantes, a quem pode ser associado o ligeiro aumento do coeficiente de atrito observado na Figura 51, porém não significativo em relação as demais temperaturas.

Diante do que foi relatado, foi possível perceber que a partir de 70°C ocorreu uma diminuição moderada da ação lubrificante do WS_x e um pequeno aumento da influência da temperatura durante os testes tribológicos.

A Figura 53 apresenta as análises adquiridas por EDS em diversos pontos dentro das trilhas de desgaste obtidas nas temperaturas de 70°C, 150°C e 300°C, descritas na Figura 52.

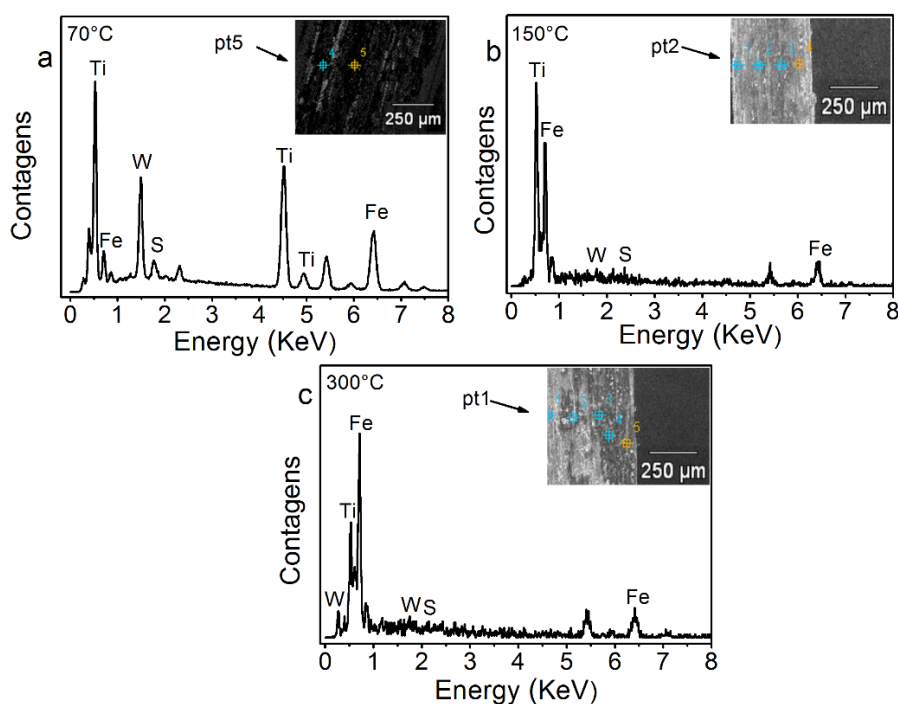


Figura 53 - Resultados de EDS dos revestimentos de TiN+WS_x_4 referentes as superfícies das zonas de desgaste obtidas nas temperaturas (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C.

Na temperatura de 70°C, Figura 53a, o espectro evidencia picos de intensidade relativamente elevados para elementos que constituem o filme, bem como o Ti, W e S, o que sugere uma boa quantidade do revestimento presente sobre o substrato após o ensaio.

Por outro lado, nas temperaturas de 150°C e 300°C, Figuras 53b e 53c, nota-se uma diminuição significativa dos picos do W e S, e também para o Ti a 300°C, havendo ao mesmo tempo o crescimento dos picos de Fe nessas temperaturas. Esses fatos são indicadores do aumento da degradação do revestimento com a elevação da temperatura, existindo a possibilidade de exposição parcial do substrato em decorrência dos picos de Fe. Tal degradação pode estar correlacionada com a elevação do desgaste abrasivo discutido na Figura 52c e 52d. De qualquer forma, mesmo ocorrendo baixa nos picos de EDS dos elementos que formam o filme, ainda pode se afirmar a permanência do mesmo sobre o substrato.

O volume médio de cada pista de desgaste produzida a 70°C, 150°C e 300°C também foi obtido por técnica de perfilometria à semelhança da temperatura ambiente. Os valores medidos foram $2,70 \times 10^{-15} \text{ m}^3$, $2,87 \times 10^{-15} \text{ m}^3$ e $3,16 \times 10^{-15} \text{ m}^3$, respectivamente. Com isso foi possível calcular o valor aproximado da taxa de desgaste das respectivas trilhas através da equação 4. Os resultados estão exibidos na Figura 54 onde também foi adicionada, para efeito comparativo, a taxa de desgaste obtida à temperatura ambiente (24°C).

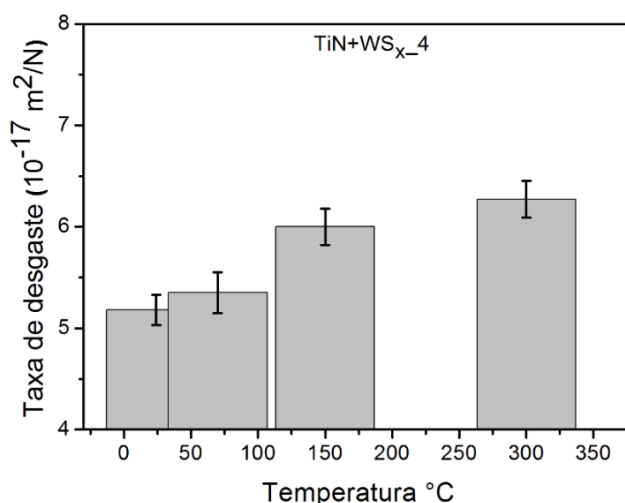


Figura 54 - Taxas de desgaste dos revestimentos de TiN+WS_x_4 após testes tribológicos efetuados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Percebe-se que a taxa de desgaste a 70°C é similar aquela de 24°C, apesar do ligeiro crescimento dos efeitos abrasivos causados pelo aquecimento, mostrados na

análise topografia da Figura 52b. Por outro lado, a taxa de desgaste a 150°C e 300°C apresentou valores equivalentes, sofrendo um pequeno aumento em relação à temperatura ambiente. Isto foi relacionado à elevação da abrasão durante o teste tribológico devido à crescente produção de resíduos em consequência do aumento da temperatura, conforme foi discutido nas Figuras 52c e 52d.

Outros fatores também podem desempenhar papel degradativo durante o desgaste em altas temperaturas, como o amolecimento do substrato, piora na adesão, maiores interações químicas das superfícies de contato devido ao aumento da energia de partículas e o aparecimento de poros e trincas no revestimento [6, 69].

4.7.2 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS_x_19

O revestimento composto de TiN+WS_x_19 também foi submetido a ensaios tribológicos nas temperaturas 70°C, 150°C e 300°C. Os resultados dos coeficientes de atrito obtidos contra esfera de alumina (Al₂O₃) estão apresentados na Figura 55.

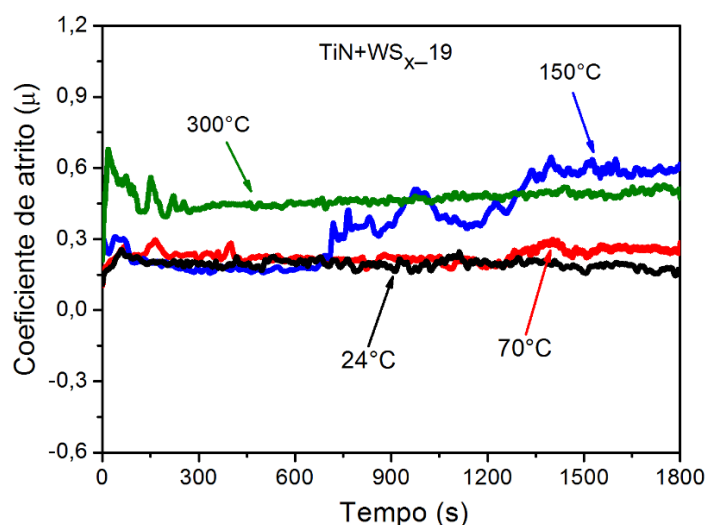


Figura 55 - Resultados dos coeficientes de atrito obtidos das amostras de TiN+WS_x_19 nas temperaturas ambiente (24°C), 70, 150°C e 300°C.

Observa-se que o período *running-in* sofreu o mínimo de variações, sugerindo baixa influência de óxidos instáveis no processo de desgaste, por isso foi considerado desprezível. Assim, pôde-se calcular o valor médio do coeficiente de atrito ao longo das curvas. Esses valores também foram expostos em um gráfico paralelo para efeito de comparações entre si utilizando barra de erro, conforme apresenta a Figura 56.

O valor médio do coeficiente de atrito a 70°C registrou $0,23 \pm 0,06$ que pela curva e a barra de erro é equivalente ao da temperatura ambiente de $0,19 \pm 0,03$, como pode ser observado nas Figuras 55 e 56. Além disso, descreve um padrão de coeficiente de atrito com boa estabilização e com um número de flutuações relativamente pequeno (Figura 55), o que sugere baixa influência da temperatura e a permanência da atuação do lubrificante sólido WS_x.

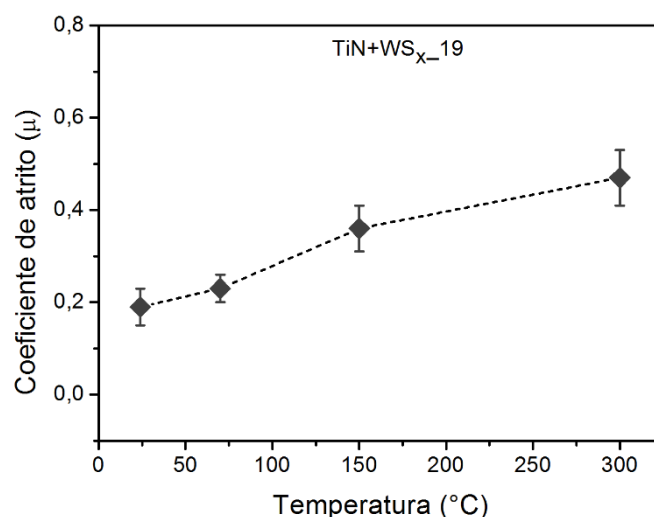


Figura 56 - Valores estimados para os coeficientes de atrito obtidos dos revestimentos de TiN+WS_{x_19}, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

A 150°C o coeficiente de atrito médio permaneceu em torno de 0,19 até o tempo de 672 s, semelhante ao da temperatura ambiente mostrado na Figura 55. Fato que foi associado à eficiente atuação do WS_x favorecida presumivelmente pela redução da umidade relativa, que acima de 100°C é totalmente removida da região topográfica do revestimento durante testes de desgaste [5, 138].

O crescimento repentino do coeficiente de atrito, a partir de 672 s, foi atribuído ao possível rompimento parcial ou completo do revestimento no local sugerido em consequência dos efeitos causados pela elevação da temperatura, enquanto o teste tribológico foi realizado [75]. Isso resultou no aumento da produção de resíduos abrasivos entre as interfaces deslizantes e nas variações crescentes e com flutuações do coeficiente μ , indicando uma mudança no mecanismo de desgaste. Ainda assim, o valor médio final desse coeficiente ficou em torno de $0,36 \pm 0,07$ (Figura 56), ligeiramente maior àquele da temperatura ambiente. Podendo se inferir que a ação do lubrificante WS_x não se manteve totalmente eficaz até o final do ensaio nessa temperatura.

Na temperatura de 300°C, Figura 55, o revestimento apresentou uma curva de

coeficiente de atrito com patamar estável, fornecendo um valor de coeficiente de atrito estimado em $0,47 \pm 0,04$ bem maior que o da temperatura ambiente (Figura 56), mas semelhante ao μ obtido a 150°C . Isso sugere a diminuição da atuação do lubrificante sólido WS_x e o aumento da influência da temperatura no processo de desgaste e, neste último caso, é provável que tenha recebido uma boa contribuição da redução da dureza do revestimento devido ao seu aquecimento [5, 20].

As informações topográficas, após os ensaios tribológico, foram adquiridas através de imagens obtidas por MEV. Análises por perfilometria ótica também foram realizadas mediante a necessidade de complementar as imagens adquiridas por MEV que não foram suficientes para visualização dos fenômenos envolvidos no desgaste, como foi o caso das trilhas geradas a 24°C e a 70°C . Os resultados estão exibidos na Figura 57.

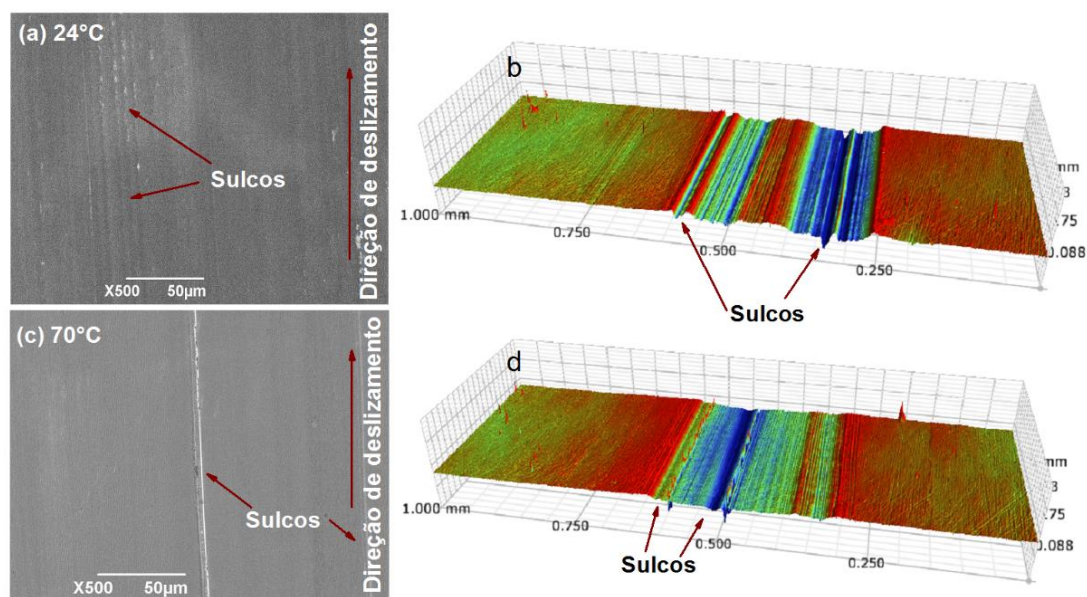


Figura 57 - Imagens obtidas por MEV (a) e (c) e por perfilometria ótica (b) e (d) das zonas de desgaste de revestimentos de $\text{TiN}+\text{WS}_x_{19}$, após testes tribológicos realizados nas temperaturas ambiente (24°C) e 70°C .

Analisando primeiramente a morfologia da pista de desgaste produzida na temperatura ambiente, não foi possível verificar detalhes superficiais do desgaste por imagem de MEV (Figura 57a), apenas alguns riscos de baixa visualização na direção do deslizamento. No entanto, pela Figura 57b, essa mesma superfície descreve uma topografia sem delaminações ou acúmulo de detritos, mostrando com maior definição os referidos riscos em forma de sulcos lineares de baixa profundidade, o que caracteriza um processo de desgaste abrasivo do tipo moderado [54]. Fato que confirma a ótima atuação do lubrificante sólido na redução do valor do coeficiente de atrito e na diminuição de suas

flutuações e na taxa de desgaste, como foi apresentado nas Figuras 43 e 47, além da confirmação da boa adesão do revestimento ao substrato exibido na Figura 42.

Na temperatura de 70°C, Figura 57c, a topografia desgastada exibiu uma melhor visualização, apresentando superfície de certa forma semelhante a de 24°C, destacando a mais apenas um sulco de maior evidência na região central da pista. Isso está exibido com mais detalhes na Figura 57d onde pode ser visto outros sulcos lineares de pequena profundidade, e em quantidades bem menores em relação à temperatura ambiente, sugerindo mecanismo de desgaste com severidade relativamente menor que a 24°C.

Nos dois casos, os mecanismos de desgaste foram associados à ação de resíduos abrasivos gerados das superfícies de contato [69, 88, 141], provavelmente arrastados pelo contracorpo ou aderidos no mesmo. Porém, não produziram grandes alterações e flutuações no coeficiente de atrito mostrado na Figura 55 a 70°C, uma vez que a alta dureza e a boa adesão do revestimento ao substrato (Figuras 30 e 42), associadas à ótima atuação do WS_x, foram bem eficientes durante o ensaio. Além disso, essa atuação do lubrificante possivelmente foi favorecida pela redução da umidade relativa nas proximidades da superfície de desgaste devido ao aquecimento [5, 142]. Tais fatores, possivelmente restringiram a elevação da abrasão do filme durante os testes tribológicos.

As topografias das pistas tribológicas dos ensaios realizados a 150°C e 300°C estão expostas na Figura 58.

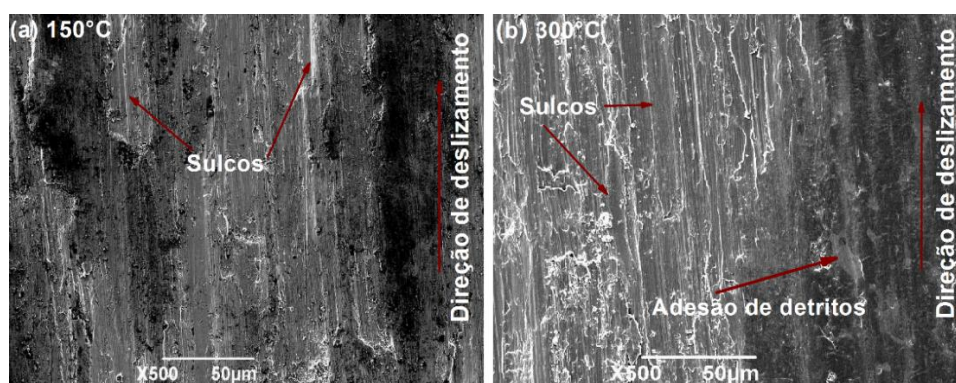


Figura 58 - Imagens obtidas por MEV das superfícies das zonas de desgaste dos revestimentos de TiN+WS_x_19, após ensaios tribológicos realizados (a) 150°C e (b) 300°C.

Na temperatura de 150°C, Figura 58a, a superfície não exibiu aspectos de desgaste suave, mas sim características de desgaste abrasivo severo ao apresentar sulcos de dimensões variadas na trilha, alguns mais profundos e largos (regiões escuras) possivelmente oriundos de deformações plásticas superficiais do filme [71]. A esses

fatores, foram correlacionadas as flutuações e elevação repentina do coeficiente de atrito, mostrado na Figura 55.

Paralelamente, a zona de desgaste a 300°C, Figura 58b, também apresentou superfície com características de desgaste abrasivo, indicando microssulcos e adesão de detritos, o que possivelmente explica o aumento do coeficiente de atrito apresentado na Figura 56. Portanto, ficou evidente que a partir de 150°C houve uma redução significativa da atuação do lubrificante sólido WS_x e maior influência da temperatura no processo de desgaste abrasivo durante os testes tribológicos.

Análises por técnica de EDS foram realizadas em diferentes pontos das trilhas tribológicas produzidas do referido revestimento a 70°C, 150°C e a 300°C. Os espectros foram plotados na Figura 59.

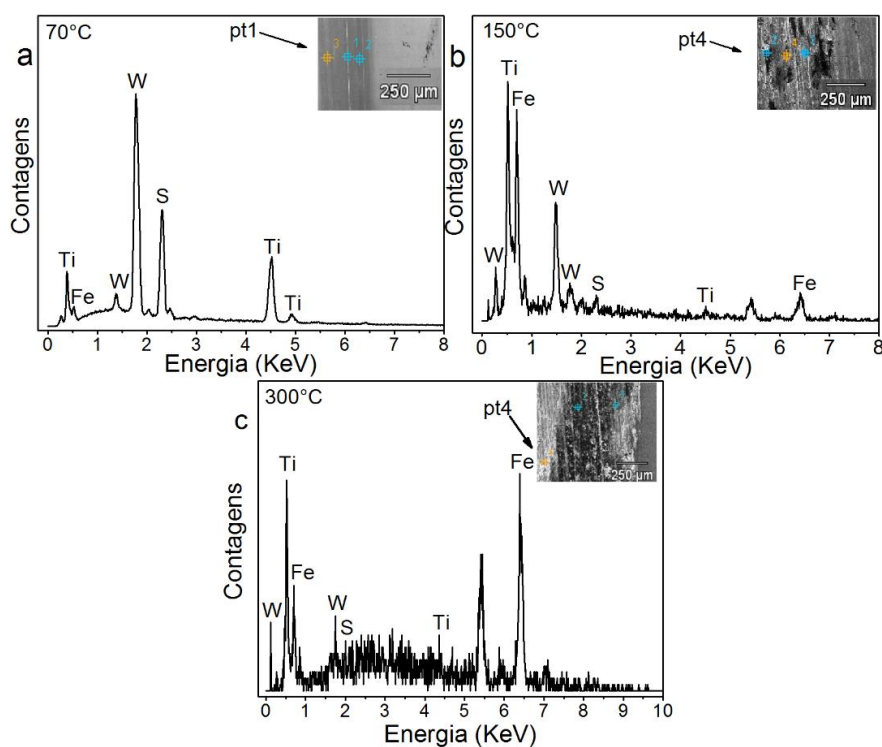


Figura 59 - Resultados de EDS adquiridos dos revestimentos de TiN+ WS_x _19 referentes às superfícies das zonas de desgaste obtidas (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C.

Para a pista de desgaste do ensaio efetuado a 70°C, Figura 59a, o espectro apresentou picos dos elementos constituintes do revestimento (Ti, W e S) com intensidades relativamente elevadas sem crescimento de picos de Fe, sugerindo a permanência do revestimento com boa espessura sobre o substrato, corroborando com o resultado do coeficiente de atrito (Figura 55 a 70°C) e as topografias mostradas nas Figuras 57c e 57d.

Por outro lado, na trilha obtida a 150°C, é possível perceber uma diminuição dos elementos do lubrificante WS_x com paralela elevação dos picos de Fe, o que sugere diminuição da espessura pelo desgaste ou uma exposição parcial do substrato. Tais fatos ganharam maior proporção na trilha gerada a 300°C, Figura 59c, onde, apesar dos elementos que constituem o revestimento terem sido identificados em diversas regiões na pista de desgaste, foi observado um aumento significativo dos picos de Fe. Tais resultados corroboram com as descrições proferidas sobre o aumento do processo de desgaste abrasivo discutido nas Figuras 58a e 58b.

As taxas de desgaste das respectivas trilhas tribológicas também foram analisadas para avaliar os efeitos do lubrificante sólido WS_x e da temperatura na resistência ao desgaste dos filmes. Os resultados foram adquiridos utilizando o mesmo procedimento já apresentado para as amostras anteriores. Os valores obtidos estão exibidos na Figura 60 onde foi adicionado, para efeito comparativo, o valor da taxa de desgaste à temperatura ambiente de 24°C.

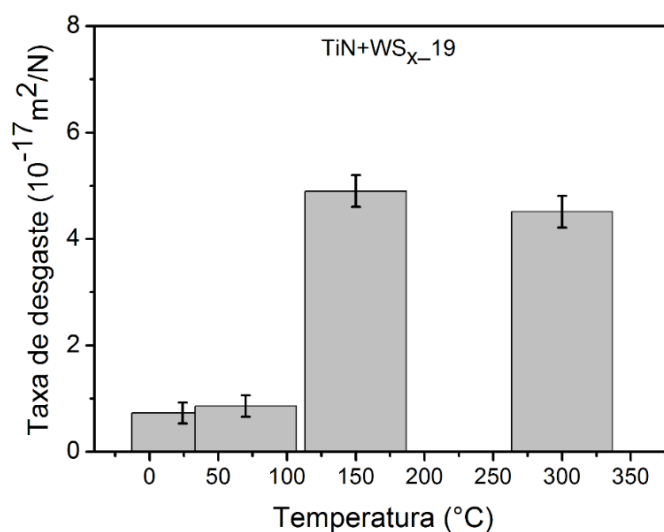


Figura 60 - Taxas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS_{x_19}, após ensaios tribológicos efetuados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Percebe-se que a taxa de desgaste a 70°C mostra-se similar a de 24°C, indicando ótima resistência ao desgaste. Fato que foi correlacionado com o efeito de baixo atrito discutido na Figura 55 a 70°C e com baixo poder abrasivo apresentado pela topografia das Figuras 57c e 57d. Por outro lado, as taxas de desgaste sofreram um aumento significativo quando os testes tribológicos foram realizados nas temperaturas de 150°C e 300°C, mantendo pela barra de erro valores equivalentes nessas temperaturas. Esse aumento foi atribuído à elevação do coeficiente de atrito associado aos efeitos da abrasão

durante os testes tribológicos, conforme foram discutidos nas Figuras 55 e 58.

Assim, é possível inferir que houve diminuição da resistência ao desgaste em relação aos ensaios realizados nas temperaturas inferiores, ainda, assim, o revestimento não foi totalmente removido do substrato, como foi sugerido por análises de EDS nas Figuras 59b e 59c.

4.7.3 Avaliação tribológica do revestimento TiN+WS_x_40

O comportamento tribológico do revestimento composto de TiN+WS_x_40 também foi investigado nas temperaturas 70°C, 150°C e 300°C em ar atmosférico com umidade relativa de 60%. A Figura 61 apresenta as curvas dos coeficientes de atrito, em função do tempo, obtidas para esse revestimento nas respectivas temperaturas. Um gráfico complementar dos valores estimados do μ , foi construído para efeito de melhor clareza nas comparações dos resultados, como exibe a Figura 62.

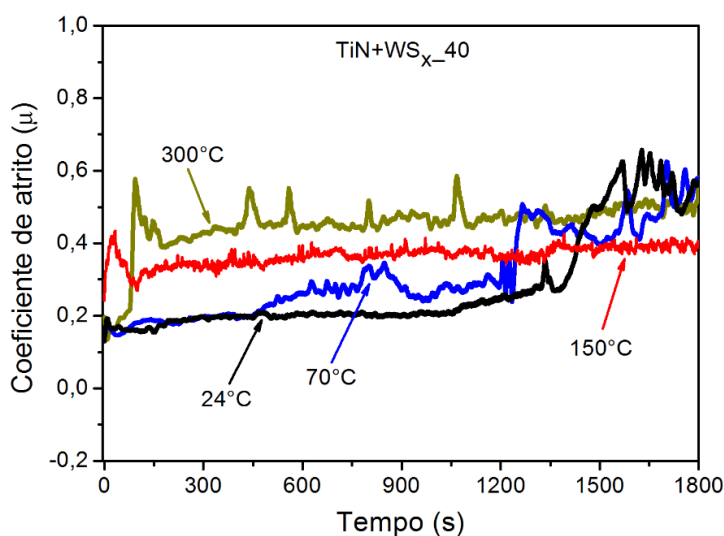


Figura 61 - Curvas dos coeficientes de atrito obtidas dos revestimentos de TiN+WS_x_40 nas temperaturas ambiente (24°C), 70, 150°C e 300°C.

Nota-se que a 70°C, Figura 61, o coeficiente de atrito manteve patamar estável até cerca de 460 s, sofrendo a partir de então ligeiro crescimento com flutuações em relação a curva obtida a 24°C, fato que foi atribuído ao início da atuação de detritos entre as superfícies deslizantes [71, 141]. A partir de 1237 s, ocorreu um aumento súbito da curva do coeficiente μ com altas flutuações, indicando uma mudança no mecanismo de desgaste, assim como ocorreu na curva a 24°C. Isso foi correlacionado à falha total ou parcial do revestimento no local indicado devido à baixa dureza do revestimento (10,71

GPa), fato que além de aumentar o valor do μ também promove em grande escala a produção de resíduos que, por sua vez, geram flutuações e maior elevação do coeficiente de atrito [75, 140, 143].

Apesar das variações ocorridas no coeficiente de atrito, o seu valor médio final ficou em torno de $0,31 \pm 0,04$, semelhante ao da temperatura ambiente, conforme está descrito na Figura 62. Podendo se inferir que o lubrificante sólido atuou parcialmente no processo de baixo atrito nessa temperatura.

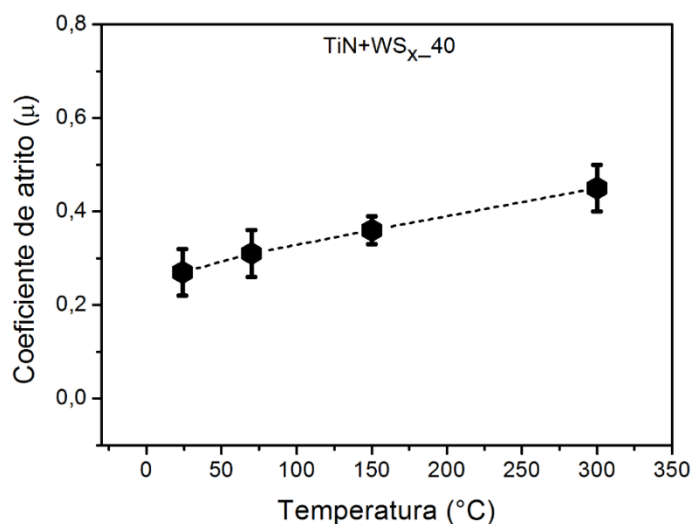


Figura 62 - Valores estimados para os coeficientes de atrito (μ) obtidos dos revestimentos TiN+WS_x-40, após ensaios tribológicos realizados por 30 min nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Para o ensaio realizado a 150°C, a curva do coeficiente de atrito descreveu um patamar relativamente estável à medida que o teste tribológico transcorreu, exibindo picos com níveis de flutuações de baixa intensidade. O valor médio adquirido para o coeficiente μ ficou em torno de $0,37 \pm 0,03$ (Figura 62), ligeiramente maior que aquele obtido a 24°C, com a vantagem de não ter indícios de mudança de mecanismo de desgaste do filme, apesar da baixa dureza do mesmo.

A justificativa para isso foi atribuída principalmente a dois fatores. O primeiro foi relacionado a adesão do revestimento ao substrato. A literatura relata que nessa faixa de temperatura a adesão do filme ao substrato melhora significativamente em decorrência do alívio de tensões residuais nas interfaces de contato, o que evita maiores delaminações do filme [129]. O segundo foi relacionado à redução da umidade relativa, que segundo POLCAR [138], acima de 100°C a umidade é totalmente eliminada das superfícies deslizantes, o que permite maior contato entre as mesmas, favorecendo assim melhor atuação do WS_x como lubrificante sólido. De qualquer forma, ainda ocorreu uma boa

atuação do lubrificante sólido e, portanto, uma influência moderada da temperatura nas variações do μ .

A curva do coeficiente de atrito obtida a 300°C exibiu um rápido crescimento logo no período *running-in*, Figura 61, atingindo patamar semelhante as curvas obtidas a 24°C e 70°C após a falha do filme. Isso foi correlacionado com uma possível falha parcial do filme ou deformação plástica em consequência da piora na dureza do filme, além da provável oxidação do mesmo [138, 140, 143].

Após o período *running-in*, o coeficiente de atrito atingiu um patamar estável com alguns picos flutuantes, porém mais elevado que as demais curvas do coeficiente μ no regime de baixo atrito. As flutuações podem estar relacionadas com a fragmentação esporádica do filme ou do crescimento e destacamento de tribofilmes gerados pela adesão de resíduos nas interfaces deslizantes [3]. O valor estimado desse coeficiente foi de $0,45 \pm 0,07$ (Figura 62) ligeiramente maior ao da temperatura ambiente, o que sugere uma diminuição significativamente da ação do WS_x como lubrificante e um aumento considerável da influência da temperatura no valor do μ .

A Figura 63 apresenta as imagens obtidas por MEV das zonas de desgaste produzidas nas temperaturas acima apresentadas.

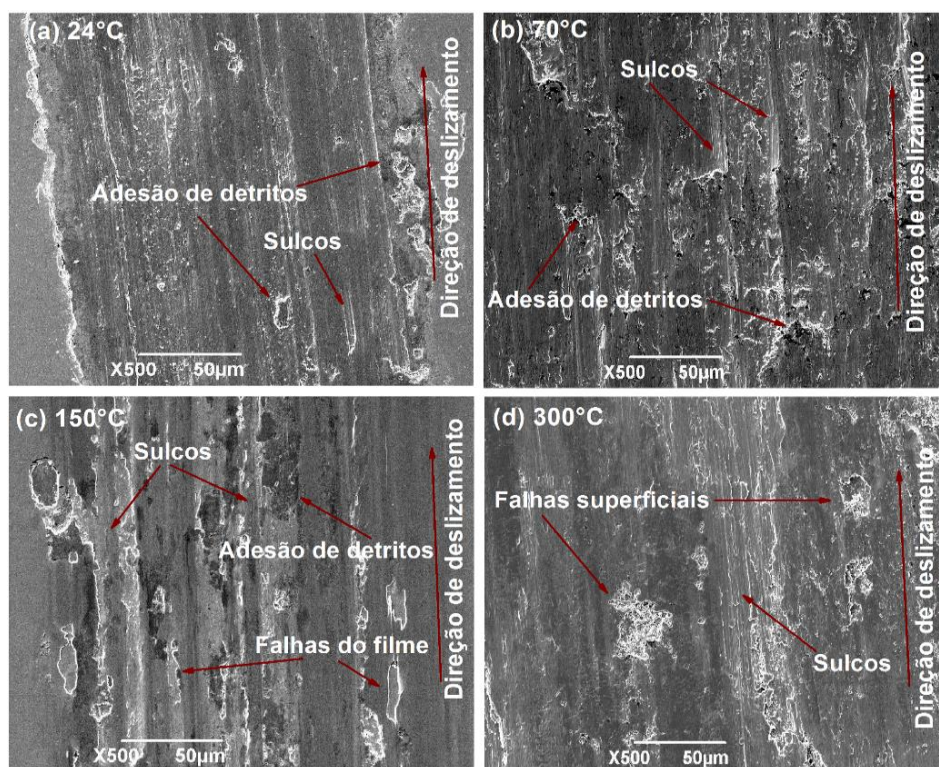


Figura 63 - Topografias das zonas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS_{x_40} (a) 24°C, (b) 70°C, (c) 150 e (b) 300°C.

Em relação à temperatura ambiente, Figura 63a, percebe-se uma topografia com características de mecanismos de desgaste predominantemente abrasivo moderado [97, 134], mostrando algumas regiões com adesão de detritos, cavidades, delaminações nas bordas e a produção de alguns riscos em forma de pequenos sulcos. Esses fatores possivelmente se intensificaram a partir do aumento repentino do coeficiente de atrito no final do ensaio (Figura 43), favorecendo assim pequeno aumento na taxa de desgaste, como foi visto na Figura 47. Assim, infere-se que antes do crescimento súbito do μ , o revestimento mostrou bom desempenho tribológico, o que tudo indica que o tipo de desgaste que prevaleceu foi de baixa severidade [97].

No teste tribológico realizado a 70°C, Figura 63b, a pista de desgaste exibiu superfície com aspecto abrasivo mais severo que a 24°C. Isso pode estar relacionado com as variações crescentes com flutuações do coeficiente de atrito, logo após os primeiros 460 s (Figura 61), sugerindo influência da temperatura no processo de desgaste do filme, associada à baixa dureza do mesmo [11, 20, 21].

A morfologia da pista tribológica adquirida a 150°C exibiu aspectos ligeiramente diferentes aos da temperatura ambiente (24°C) e a 70°C, ao mostrar uma superfície com características visíveis de desgaste adesivo, devido à ocorrência de delaminações em diferentes regiões na trilha. Nota-se também adesão de detritos (tribocamadas) e sulcos lineares apenas superficialmente sem cortes profundo no filme, que são indícios de desgaste abrasivo moderado [51, 69, 88, 136].

As alterações topográficas foram atribuídas à redução da dureza (Figura 30) e influência da temperatura durante o teste de desgaste [5, 20, 21]. Apesar disso, a ação lubrificante do WS_x ainda mostrou eficácia durante o tempo de análise, haja visto que o aumento do coeficiente de atrito médio não foi significativo em relação ao de 24°C, como mostra a Figura 62. Isso pode estar relacionado com a permanência da maior parte do filme aderido ao substrato e com o material transferido para o contracorpo. Neste último caso, o material por ser rico em WS_x possivelmente contribuiu para manter lubrificadas as regiões de interfaces deslizantes [134].

A zona de desgaste produzida a 300°C também apresentou superfície com indícios de desgaste abrasivo e adesivo, ao descrever falhas superficiais e sulcos paralelos à direção do deslizamento. Para tanto, pode-se inferir que tenha ocorrido deformação plástica e mútua transferência de material envolvendo adesão, compressão e redistribuição das partículas entre as interfaces em deslizamento, sendo que parte desses detritos atuaram como um terceiro corpo no processo de desgaste [54, 69, 71]. As

irregularidades das interfaces de contato podem ser utilizadas como elementos causadores da elevação do coeficiente de atrito e das flutuações da curva do μ , descritas na Figura 61 a 300°C. Dessa forma, confirma-se o aumento da influência da temperatura no processo degradativo do revestimento e uma redução da atuação do lubrificante sólido WS_x .

Na Figura 64, são mostrados os espectros obtidos por análise de EDS de diferentes pontos das respectivas trilhas tribológicas.

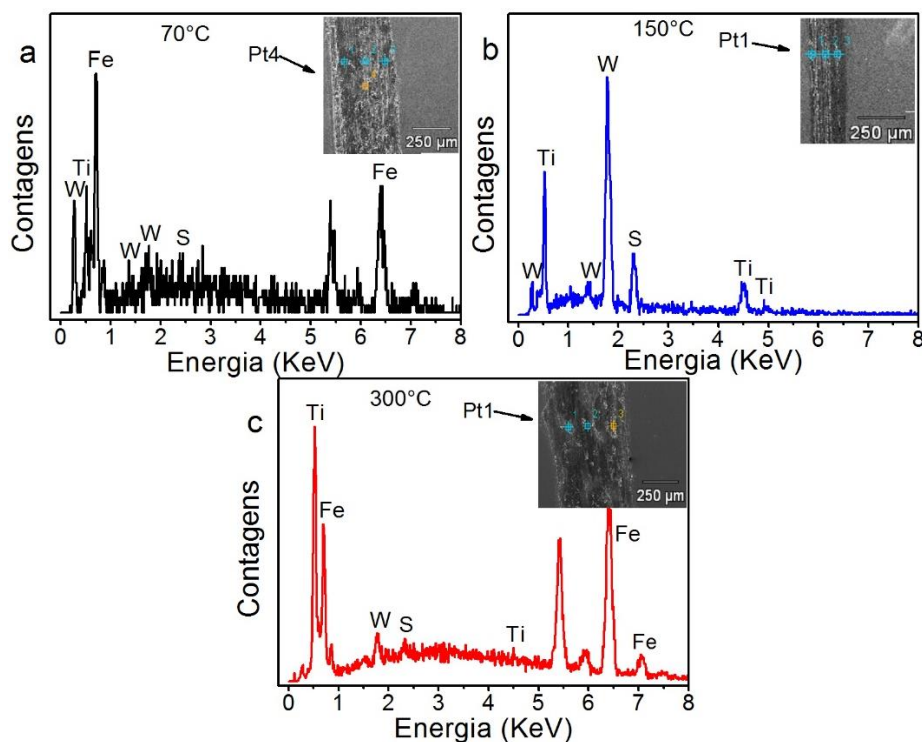


Figura 64 - Espectros de EDS obtidos das zonas desgaste dos revestimentos de $TiN+WS_x_{40}$, após testes tribológicos realizados (a) 70°C, (b) 150°C e (c) 300°C.

Observa-se no espectro a 70°C, Figura 64a, baixa intensidade dos picos dos elementos constituintes do filme e elevação do pico de Fe do substrato, sugerindo falha local ou perda na espessura do filme em consequência do seu desgaste.

Por outro lado, na pista de desgaste adquirida a 150°C, Figura 64b, nota-se picos com intensidades relativamente elevadas para os elementos Ti, W e S sem evidência de picos de Fe, indicando que o revestimento, após o teste, foi mantido com boa espessura sobre o substrato.

Para o ensaio realizado a 300°C, Figura 64c, os picos de EDS apresentaram boa intensidade para o Ti, redução das proporções dos elementos W e S e crescimento para os picos de Fe, podendo se inferir que o revestimento ainda permaneceu sobre o substrato.

Portanto, a evidência de picos de Fe é sinal de diminuição da espessura do filme ou exposição parcial do substrato [12].

As taxas de desgaste das trilhas tribológicas obtidas nas referidas temperaturas também foram calculadas, fazendo-se uso dos mesmos princípios utilizados anteriormente para as outras amostras. A estimativa dos valores medidos para cada ensaio está exibida na Figura 65.

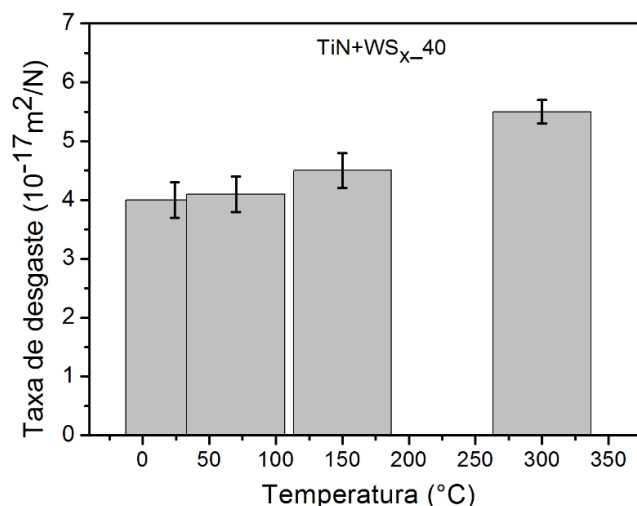


Figura 65 - Taxas de desgaste obtidas dos revestimentos de TiN+WS_x_40, após testes tribológicos realizados nas temperaturas ambiente (24°C), 70°C, 150°C e 300°C.

Nota-se que a taxa de desgaste adquirida a 70°C mostrou-se similar ao da temperatura de 24°C. Tendo isso boa concordância com as discussões sobre o coeficiente de atrito (Figura 61 a 70°C) e as características topográficas mostradas na Figura 63b.

Portanto, vale lembrar que esse coeficiente μ obtido a 70°C apresentou efeito de baixo atrito estável somente nos primeiros minutos de teste (Figura 61), sugerindo alta resistência ao desgaste nesse período. Após isso, as variações crescentes da curva desse coeficiente de atrito foram associadas ao aumento da abrasão na pista de desgaste (Figura 63b), em consequência da baixa dureza do mesmo e influência da temperatura, fatores que possivelmente foram responsáveis pela diminuição da resistência ao desgaste indicada pelo gráfico [73, 12]. É importante lembrar que o valor final da taxa de desgaste foi obtida a partir do volume médio total da trilha tribológica, grandeza que não prevê tais variações de resistência ao desgaste durante o teste.

Por outro lado, a 150°C o valor médio da taxa de desgaste apresentou ligeiro crescimento quando comparado ao da temperatura de 24°C, mas dentro da margem de erro, Figura 62. Tal fato foi correlacionado ao pequeno aumento do coeficiente de atrito

mostrado na Figura 61 e também com os mecanismos de desgastes evidenciados pela topografia da trilha na Figura 63c. De qualquer forma, até 150°C, ocorreu uma boa atuação do lubrificante sólido e moderada influência da temperatura durante os testes tribológicos.

Finalmente, no ensaio realizado na temperatura de 300°C, o revestimento exibiu taxa de desgaste ligeiramente maior que a 24°C, sugerindo uma diminuição da resistência ao desgaste. Fato que possivelmente ocorreu devido à elevação do coeficiente de atrito (Figura 61) e do processo degradativo do filme (Figura 63d) proporcionado pela elevação da temperatura, deixando evidente a reduzida atuação do WS_x como lubrificante sólido. E como visto na Figura 64c, os picos de EDS dos elementos químicos desse lubrificante sofreram redução significativa após o ensaio, o que corrobora com os argumentos proferidos sobre o aumento da taxa de desgaste do filme na referida temperatura.

5 CONCLUSÕES

As análises realizadas nos revestimentos compostos de TiN+WS_x_4, TiN+WS_x_19 e TiN+WS_x_40 forneceram informações significativas sobre os mesmos.

Os padrões de GIXRD mostraram que o acréscimo de 4 at% de WS_x na matriz de TiN causou discretas alterações na estrutura cristalina do nitreto. Os teores de 19 e 40 at% de WS_x produziram filmes com características totalmente amorfas, devido a competição dos *clusters* do WS_x com o TiN durante o crescimento do filme.

A capacidade de carga dos revestimentos decresceu progressivamente, devido à expansão da fase macia do WS_x na estrutura do revestimento de TiN. A dureza do TiN apresentou uma tendência de diminuição nos seus valores em consequência da baixa dureza do WS_x adicionado em sua matriz.

Em todos os revestimentos de TiN+WS_x, o TiN apresentou maiores indícios de oxidação somente na temperatura de 500°C, assim como o WS_x. O WS_x inserido na estrutura do TiN recebeu deste, proteção contra a oxidação até 400°C, haja visto que o filme do WS_x puro sofreu processo de oxidação intenso nessa temperatura.

Os revestimentos compostos de TiN+WS_x tiveram melhorias acentuadas no processo de adesão ao substrato, proporcionado pela incorporação da fase mais macia do WS_x na matriz de TiN, obtendo-se melhor desempenho para o filme contendo 19 at% de WS_x.

As análises tribológicas realizadas à temperatura ambiente mostraram que a adição de diferentes teores do WS_x, na estrutura dos revestimentos de TiN, promoveu melhorias significativas nos coeficientes de atrito e nas taxas de desgaste dos filmes, obtendo-se melhor desempenho para o filme contendo 19 at% de WS_x.

O comportamento tribológico do revestimento com 4 at% de WS_x não sofreu alterações significativas até 300°C, apesar da tendência no aumento das taxas de desgaste promovido pelos processos abrasivos, ficando evidente baixa influência da temperatura e moderada atuação do lubrificante sólido WS_x durante os ensaios.

Por outro lado, o revestimento contendo 19 at% de WS_x exibiu ótimo efeito de baixo atrito até 12 min do teste tribológico realizado a 150°C, sofrendo um aumento subsequente para 300°C, resultando no crescimento da taxa de desgaste devido aos efeitos abrasivos gerados pelo aquecimento. Podendo-se inferir que a boa eficácia do lubrificante sólido WS_x apresentou limitações com a elevação da temperatura.

Por fim, o filme de TiN contendo 40 at% de WS_x apresentou até 70°C

comportamento tribológico semelhante ao da temperatura ambiente. Para 150°C e 300°C, o coeficiente de atrito e a taxa de desgaste indicaram uma tendência no crescimento de seus valores, sugerindo redução da atuação do lubrificante sólido WS_x com a elevação da temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] 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., UFS, Aracaju, SE, Brasil, 2016.
- [2] STRAPASSON, G.; BADIN, P. C.; SOARES, G. V. et al. “Structure, composition, and mechanical characterization of dc sputtered TiN-MoS₂ nanocomposite thin films”, *Surface & Coatings Technology* v. 205, pp. 3810-3815, jan. 2011.
- [3] DENG, B.; TAO, Y.; ZHU, X. et al. “The oxidation behavior and tribological properties of Si-implanted TiN coating”, *Vacuum* v. 99, pp. 216-224, Jun. 2014.
- [4] KOMAROV, F. F.; KONSTANTINOV, V. M.; KOVALCHUK, A. V. et al. “The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings”, *Wear* v. 352-353, pp. 92-101, Feb. 2016.
- [5] BADISCH, E.; FONTALVO, G.A.; STOIBER, M. et al. “Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500°C”, *Surface and Coatings Technology* v. 163-164, pp. 585-590, 2003.
- [6] POLCAR, T.; KUBART, T.; NOVAK, R. et al. “Comparison of tribological behavior of TiN, TiCN and CrN at elevated temperatures”, *Surface & Coatings Technology* v. 193, pp. 192-199, Sept. 2005.
- [7] VOEVODIN, A. A.; MURATORE, C.; AOUBADI, S. M. “Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management: review”, *Surface & Coatings Technology* v. 257, pp. 247-265, May, 2014.
- [8] GULERYUZ, C. G.; KRZANOWSKI, J. E.; VELDHUIS, S. C. et al. “Machining performance of TiN coatings incorporating indium as a solid lubricant”, *Surface & Coatings Technology* v. 203, n. 22, pp. 3370-3376, 2009.
- [9] ZHANG, G.; WANG, T.; CHEN, H. “Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology* v. 261, pp. 156-160, Jan. 2015.
- [10] POLCAR, T.; MOHAN, D. B.; SILVIU, C. et al. “Properties of nanocomposite film combining hard TiN matrix with embedded fullerene-like WS₂ nanoclusters”, *Thin Solid Films*, v. 519, pp. 3191-3195, Dec. 2011.
- [11] BANERJEE, T.; CHATTOPADHYAY, A. K. “Structural, mechanical and tribological properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN-WS_x/TiN bilayer coating”, *Surface & Coatings Technology* v. 282, pp. 24-35, Oct. 2015.
- [12] BANERJEE, T.; CHATTOPADHYAY, A. K. “Structure, mechanical and tribological characterisations of pulsed DC magnetron sputtered TiN-WS_x composite coating”, *Vacuum* v. 130, pp. 93-104, May, 2016.

- [13] BHUSHAN, B. *Modern Tribology Handbook*. Vol. 7, Ney York, Press, 2000.
- [14] BANERJEE, T.; CHATTOPADHYAY, A. K. "Influence of substrate bias on structural and tribo-mechanical properties of pulsed magnetron sputtered TiN-WS_x hard-lubricious coating", *Tribology International* v. 123, pp. 81-91, Jan. 2018.
- [15] Li, Z.; CHENG, W.; HAI-DOU, W. et al. "Tribological properties of WS₂ composite film prepared by a two-step method", *Vacuum*, v. 85, pp.16-21, Mar. 2010.
- [16] PRASAD, S. V.; MCDEVITT, N. T.; ZABINSKI, J. S. "Tribology of tungsten disulfide nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500°C", *Wear* v. 237, p. 186-196, Oct. 2000.
- [17] GOLLER, R.; TORRI, P.; BAKER, M. A. et al. "The deposition of low-friction TiN-MoS_x hard coatings by a combined arc evaporation and magnetron sputter process", *Surface and Coatings Technology* v. 120, pp. 453-457, Nov. 1999.
- [18] LEE, D. B.; KIM, G. Y.; LEE, J. K. "Oxidation of TiN and Ti(C,N) Thin Films Deposited on Titanium Substrate", *Metals and materials international* v. 9, n. 1, pp. 43-46, 2003.
- [19] FATEH, N.; FONTALVO, G. A.; GASSNER, G. et al. "Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings", *Wear* v. 262, pp. 1152-1158, Dec. 2006.
- [20] SEMENOV, A. P. "Tribology at high temperatures", *Tribology International* v. 28, n. 1, pp. 45-50, 1995.
- [21] RAVEH, A.; ZUKERMAN, I.; SHNECK, R. et al. "Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review", *Surface & Coatings Technology* v. 201, pp. 6136-6142, Sept. 2007.
- [22] NIU, R.; LI, J.; WANG, Y. et al. "Structure and high temperature tribological behavior of TiAlN/nitride duplex treated coatings on Ti6Al4V", *Surface & Coatings Technology*, v. 309, pp. 232-241, May, 2017.
- [23] BAE, Y. W.; LEE, W. Y.; BESMANN, T. M. et al. "Preparation and friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS₂ composite coatings", *Materials Science and Engineering A* v. 209, pp.372-376, 1996.
- [24] MAISSEL, L., GLANG, R., *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [25] TENTARDINI, E. K. *Obtenção e caracterização de filmes finos de (Ti,Al)N do tipo multicamadas para aplicação em matrizes*. Tese de D.Sc., UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2004.
- [26] GRANQVIST, C. G. "Preparation of Thin Films and Nanostructured Coatings for

- Clean Tech Applications: A Primer”, *Materials & Solar Cells* v. 99, pp. 166-175, 2012.
- [27] SESHAN, K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*. 2 ed. New York, Noyes Publications, 2002.
- [28] SHIH, G. H.; ALLEN, C. G.; POTTER Jr, B. G. “RF-sputtered Ge-ITO nanocomposite thin films for photovoltaic applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* v. 94, n. 5, pp. 797-802, Feb. 2010.
- [29] MAKISE, K.; TERAJ, H.; TAKEDA, M. et al. “Characterization of NbTiN Thin Films Deposited on Various Substrates”, *Transactions on applied superconductivity* v. 21, n. 3, pp. 188-201, Jun. 2011.
- [30] OHRING, M., *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. 2 ed. San Diego, Academic Press, 1992.
- [31] PELLICCIONE, M.; LU, T. M., *Evolution of thin film morphology modeling and simulations*. Berlin Heidelberg, v. 108, Springer-Verlag, 2008.
- [32] BUBERT, H.; JENETT, H., *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation e Applications*. Weinheim, Wiley -VCH, 2002.
- [33] FRANZ, G., *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Berlin Heidelberg, Springer - Verlag, 2009.
- [34] BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W., *Sputtering by Particle Bombardment*. Berlin Heidelberg, v. 110, Springer - Verlag, 2007.
- [35] RESNICK, R.; HALLIDAY, D.; KRANE, K. S., *Física 2*. 5 ed. LTC, Rio de janeiro, 2003.
- [36] GROZA, J. R.; SHACKELFORD, J. F.; LAVERNIA, H. J.; POWERS, M. T., *Materials processing handbook*. 1 ed. CRS Press, 2007.
- [37] MOURA, Y. J. L. *Deposição de Nitreto de Titânio (TiN) com Gaiola Catódica em aço ferramenta AISI D2 e aço SINTER 30*. Dissertação de M.Sc., IFPI, Teresina, PI, Brasil, 2017.
- [38] CARVALHO, R. G. *Deposição e caracterização de filmes finos de NbAlN por magnetron sputtering reativo*. Dissertação de M.Sc., UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2016.
- [39] OLIVEIRA, G. B. *Deposição e caracterização de filmes finos de TaAlN por magnetron sputtering reativo*. Dissertação de M.Sc., UFS, São Cristóvão, SE, Brasil, 2017.
- [40] TIAN, R. “Exchange membrane fuel cell”, *Journal of Power Sources* v. 196, pp. 1258-1263, Aug. 2010.
- [41] Magnetron sputtering technology. Disponível em: <<https://www.visual-science.com/projects/magnetron-sputtering/technical-ilustration>>. Acesso em: 27 de

Dezembro de 2018.

[42] ANDERS, A. “High power impulse magnetron sputtering and related discharges: Scalable plasma sources for plasma-based ion implantation and deposition”, *Surface & Coatings Technology* v. 204, n. 18-19, pp. 2864-2868, Feb. 2010.

[43] DEPLA, D.; MAHIEU, S., *Reactive Sputter Deposition*. Berlin Heidelberg, V. 109, Springer - Verlag, 2009.

[44] PIERSON, H. O., *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*. 5. ed. New Jersey, Noyes Publications, 1996.

[45] WANG, L.; NORTHWOODA, D. O.; NIEA, X. et al. “Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments”, *Journal of Power Sources* v. 195, pp. 3814-3821, jan. 2010.

[46] ZHECHEVA, A.; SHA, W.; MALINOV, S. et al. “Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods”, *Surface and Coatings Technology* v. 200, pp. 2192-22017, 2005.

[47] WANG, S.; XU, J.; DING, H. et al. “Facile synthesis of nitrogen self-doped rutile TiO₂ nanorods”, *CrystEngComm* v. 14, pp. 7672-7679, Jun. 2012.

[48] JEYACHANDRAN, Y. L.; NARAYANDASS, S. K.; MANGALARAJ, D. et al. “Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering”, *Materials Science Engineering A* v. 445-446, pp. 223-236, 2007.

[49] SILVA, D. J. *Influência do revestimento de nitreto de titânio depositado via feixe de elétrons na resistência ao desgaste microabrasivo das ligas de alumínio-magnésio-silício AA6101 e AA6351*. Dissertação de M.Sc., UNB, Brasília, DF, Brasil, 2012.

[50] GANGOPADHYAY, S.; ACHARYA, R.; CHATTOPADHYAY, A. K. et al. “Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN-MoS_x composite coatings”, *Vacuum* v. 84, pp. 843-850, Nov. 2010.

[51] TRENTIN, R. E. *Propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de Si₃N₄ contendo MoS₂*. Dissertação de M.Sc., UCS, Caxias do Sul, RS, Brasil, 2013.

[52] YANG, J.; PARAKASH, B.; HARDELL, J. et al. “Tribological properties of transition metal dichalcogenide based lubricant coatings”, *Frontiers Materials Science* v. 6, n. 2, pp. 116-127, Mar. 2012.

[53] PIMENTEL, J. V.; DANEK, M.; POLCAR, T. et al. “Effect of rough surface patterning on the tribology of W-S-C-Cr self-lubricant coatings”, *Tribology International* v. 69, pp. 77-83, Sept. 2014.

- [54] HUTCHINGS, I. M., *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. 1 ed. Série II, Cambridge, 1992.
- [55] LI-NA, Z.; CHENG-BIAO, W.; HAI-DOU, W. et al. "Microstructure and tribological properties of WS₂/MoS₂ multilayer films", *Applied Surface Science* v. 258, n. 6, pp. 1944-1948, 2012.
- [56] SUN, S.; LI, Z.; CHANG, X. "Synthesis and structural characterization of tungsten disulfide nanomaterials", *Materials Letters* v. 65, pp. 3164-3166, Jul. 2011.
- [57] MANCINELLI, K. C. B. *Micro e nanocompósitos de poli (álcool vinílico) contendo 2D-MoS₂ e Li_x (H₂O)y MoS₂*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2013.
- [58] RAMANA, C. V.; BECKER, U.; SHUTTHANANDAN, V. et al. "Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics", *Geochemical Transactions* v. 9, pp. 1-8, Jun, 2008.
- [59] ERDEMIR, A., *Solid Lubricants and Self-Lubricating Films*. Argonne National Laboratory. CRC Press LLC, Chicago, U.S, 2001.
- [60] MOHAN, D. B.; SVAHN, F.; CAVALEIRO, A. "Deposição de TiN-WS₂ Nanocomposite Coatings por um processo híbrido: Reactive Sputtering e Clusters Gun", *Plasma Processes and Polymers*, v. 6, p.s923-s927, Mar. 2009.
- [61] MUSIL, J. "Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness", *Surface & Coatings Technology* v. 207, pp. 50-65. May, 2012.
- [62] TILLMANN, W.; DILDROP, M. "Influence of Si content on mechanical and tribological properties of TiAlSiN PVD coatings at elevated temperatures", *Surface & Coatings Technology* v. 321, pp. 448-454, May, 2017.
- [63] MILOSEV, I.; STREHBLOW, H. H.; NAVINSEK, et al. "XPS in the study of hightemperature oxidation of CrN and TiN hard coatings", *Surface and Coatings Technology* v. 74-75, pp. 897-902, 1995.
- [64] FILHO, J. F. S. *Avaliação da resistência química e propriedades estruturais do sistema aço AISI M2 recoberto com TiN/MoS₂*. Tese de D.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2010.
- [65] WANG, H.; HANG, R.; YUAN, Z. et al. "A comparative study of the corrosion performance of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), titanium dioxide (TiO₂) and nitrogen-doped titanium oxides (N-TiO₂), as coatings for biomedical applications", *Ceramics International* v. 41, pp. 11844-11851, Jun. 2015.
- [66] BUI, H. V.; GROENLAND, A. W.; AARNINK, A. A. I. "Growth Kinetics and Oxidation Mechanism of ALD TiN Thin Films Monitored by In Situ Spectroscopic Ellipsometry", *Journal of The Electrochemical Society* v.158, pp. H214-H220, Jan. 2011.

- [67] SLINEY, H. E. “Solid lubricant materials for high temperatures-a review”, *Tribology International* v. 15, n. 5, pp. 303-315, 1982.
- [68] BLAU, P. J. “Elevated-temperature tribology of metallic materials”, *Tribology International* v. 43 pp. 1203-1208, Jan. 2010.
- [69] GOMES, R. J. N. *Efeito da temperatura na resistência ao desgaste de ligas a base de cobalto*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2012.
- [70] JU, H.; XU, J. “Microstructure, oxidation resistance, mechanical and tribological properties of Ti–Y–N films by reactive magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology* v. 283, pp. 311-317. Oct. 2015.
- [71] LI, J.; ZHANG, H.; FAN, A. et al. “Tribological properties characterization of Ti/Cu/N Thin films prepared by DC magnetron sputtering on titanium alloy”, *Surface and Coatings Technology* v. 294, pp. 30-35, May, 2017.
- [72] MENJURA, R. F. L.; OSPINAA, R.; ESCOBARA, D. et al. “Restrepo-Parra. Influence of deposition temperature on WTiN coatings tribological performance”, *Applied Surface Science* v. 427, pp. 1096-1104, Jul. 2017.
- [73] RIBEIRO, F. R. V. *Estudo do Comportamento Tribológico de filmes DLC dopados com Ag*. Dissertação de M.Sc., UC, Coimbra, Portugal, 2012.
- [74] HUQ, M. Z.; CELIS, L. B. “Reproducibility of friction and wear results is ball-on-disc unidirectional sliding tests of TiN-alumina pairings”, *Wear* v. 212, pp. 151-159, Jul. 1997.
- [75] WU, J. H.; PHILLIPS, B. S.; JIANG, W. et al. “Bio-inspired surface engineering and tribology of MoS₂ overcoated cBN–TiN composite coating”, *Wear*, v. 261, pp. 592-599, Mar. 2006.
- [76] BAE, Y. W.; LEE, W. Y.; BESMANN, T. M. *et al.* “Preparation and friction characteristics of self-lubricating TiN-MoS₂ composite coatings”, *Materials Science and Engineering* v. 209 pp. 372-376, 1996.
- [77] KLEIN, N. Y. *Nanofios de Co: Fabricação, Análise Estrutural e Medidas de Transporte Eletrônico*. Dissertação de M.Sc., CBPF, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [78] BARRETO, M. F. O. *Caracterização micro-nanoestrutural e química de argamassas de cimento Portland*. Tese de D.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2014.
- [79] KODIGALA, S. R., *Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials*. 1 ed. Northridge, Elsevier insights, 2014.
- [80] MARTIN, P.M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 3 ed. Elsevier insights, United Kingdom, 2010.

- [81] ROSA, A. M. *Análise morfológica de filmes finos de óxido de zinco*. Dissertação de M.Sc., UEP, Sorocaba, SP, Brasil, 2013.
- [82] 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., PUC, Porto Alegre, RS, Brasil, 2000.
- [83] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. New York, Springer, 2005.
- [84] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M. A., *Backscattering spectrometry*. Academic Press, Ney York, 1978.
- [85] HÜBLER, R. *Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN*. Tese de D.Sc., UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 1994.
- [86] JACOBSEN, S. D. *Propriedades tribocorrosivas de multicamadas Ti/TiN: dependência do comprimento de modulação e proporção da camada cerâmica*. Dissertação de M.Sc., PUC, Porto alegre, RS, Brasil, 2007.
- [87] GAVELAN, R. N. B. *Estudo das propriedades estruturais através de espectroscopia Raman de amostras de grafite de poucas camadas (GPC) obtidas por clivagem mecânica*. Dissertação de M.Sc., UFScar, São Carlos, SP, Brasil, 2011.
- [88] PEREIRA, C. B. G. *Efeito da temperatura no comportamento tribológico do revestimento TiSiN/AlCrN*. Dissertação de M.Sc., PUC, Curitiba, PR, Brasil, 2015.
- [89] FREIRE, A. I. *Espectroscopias vibracional e eletrônica aplicadas ao estudo das interações entre Cu(II) e amidas simples*. Dissertação de M.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
- [90] COELHO, M. N. *Espectroscopia Raman de policristais de Clorohidrato de L-cisteína sob altas pressões*. Dissertação de M.Sc., UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2010.
- [91] RODRIGUES, A. DE G.; GALZERANI, J. C. “Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades”, *Revista Brasileira de Ensino de Física* v. 34, n. 4, pp. 4309-9, Dez. 2012.
- [92] AGUZZOLI, C. *Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si₃N₄ e TiN/Ti*. Tese de D.Sc., UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.
- [93] ANDRADE, M. F. G. C. *Análise da morfologia e da resistência ao desgaste de revestimentos TiAlSiN efetuados por PVD*. Tese de D.Sc., UP, Porto, Portugal, 2008.
- [94] GONZÁLEZ, D. C. L. *Estudo da aderência e do coeficiente de atrito de filmes de DLC em Ti-6Al-4V com deposição de interface de silício para aplicação espacial*. Dissertação de M.Sc., INPE, São José dos Campos, SP, Brasil, 2017.

- [95] SILVA, P. C. S. *Estudo da formação de interface para obtenção de filmes de dlc altamente aderentes sobre aço*. Dissertação de M.Sc., INPE, São José dos Campos, SP, Brasil, 2014.
- [96] BULL, S. J.; CHALKER, P. R.; AYRES, C. F. et al. “The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition”, *Materials Science and Engineering A* v. 139, pp. 7178, Jul. 1991.
- [97] ATHAYDE, J. N. *Dispositivo oscilatório para avaliação tribológica em biomateriais, utilizando tribômetro linear*. Tese de D.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2015.
- [98] BHUSHAN, B., *Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films. Handbook of micro/nano tribology*. Boca Ratón, USA: CRC Press, 1999.
- [99] SOUZA, G. B. *Caracterizações físicas, químicas e de bioatividade de superfícies de titânio modificadas para aplicação biomédicas*. Tese de D.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2010.
- [100] 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, pp. 82-89, Feb. 2013.
- [101] LUO, D. *Selection of coatings for tribological applications*. D.Sc. these, L’ecole Centrale de Lyon, Lyon, Italia, 2009.
- [102] DUARTE, M. C. S.; GODOY, C.; AVELAR-BATISTA, J. C. W. “Analysis of sliding wear tests of plasma processed AISI 316L steel”, *Surface & Coatings Technology* v. 260, pp. 316-325, 2014.
- [103] XAVIER, H. S. *Análise por perfilometria e tomografia de coerência óptica da rugosidade superficial e do desgaste do esmalte bovino microabrasionado*. Dissertação de M.Sc., UFES, Vitória, ES, Brasil, 2011.
- [104] COSTA, R. F. O. *Investigação de aspectos topológicos de componentes e dispositivos microfabricados em silício*. Dissertação de M.Sc., UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2010.
- [105] MING’E, W.; GUOJIA, M.; XING, L. et al. “Morphology and Mechanical Properties of TiN Coatings Prepared with Different PVD Methods”, *Rare Metal Materials and Engineering* v. 45, pp. 3080-3084, Dec. 2016.
- [106] SHE, D.; YUE, W.; FU, Z. et al. “Effects of nitriding temperature on microstructures and vacuum tribological properties of plasma-nitrided titanium”, *Surface & Coatings Technology* v. 264, pp. 32-40, Jan. 2015.
- [107] ZHANG, S.; SUN, D.; FU, Y. et al. “Ni-toughened nc-TiN/a-SiN_x nanocomposite thin films”, *Surface and Coatings Technology* v. 200, pp. 1530-1534, 2005.

- [108] NETO, P. C. S.; FREITAS, F. G. R.; FERNANDEZ, D. A. R. et al, “Investigation of microstructure and properties of magnetron sputtered Zr-Si-N thin films with different Si content”, *Surface & Coatings Technology* v. 353, pp. 355-363, Jul. 2018.
- [109] DEEPHI. B.; BARSHILIA, H. C.; RAJAM, K.S. et al. “Structural, mechanical and tribological investigations of sputter deposited CrN-WS₂ nanocomposites solid lubricant coatings”, *Tribology International*, v. 44, pp. 1844-1851, Jul. 2011.
- [110] IORDANOVA, I.; KELLY, P. J.; BUROVA, M. et al. “Influence of thickness on the crystallography and surface topography of TiN nano-films deposited by reactive DC and pulsed magnetron sputtering”, *Thin Solid Films* v. 520, pp. 5333-5339, Jun. 2012.
- [111] YU, L.; LUO, H.; BIAN, J. et al. “Research on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Cr-Ti-B-N Films”, *Coatings*, v. 7, pp. 125-137, Sept. 2017.
- [112] GILMORE, R.; BAKERA, M. A.; GIBSONA, P. N. et al. “Low-friction TiN-MoS₂ coatings produced by dc magnetron co-deposition”, *Surface and Coatings Technology* v. 108-109, pp. 345-351, 1998.
- [113] LEE, D. B.; KIM, G. Y.; LEE, J. K. “Oxidation of TiN and Ti(C,N) Thin Films Deposited on Titanium Substrate”, *Metals and Materials International* v. 9, n. 1, pp. 43-46, 2003.
- [114] WANG, B.; MATSUMARU, K.; ISHIYAMA, H. “low temperature oxidation of titanium nitride under high oxygen pressure by O₂-HIP”, *The Azo Journal of materials online* v.19, pp. 12-14, May, 2011.
- [115] FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A. et al. “Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos”, *Cerâmica* v.59, pp. 620-632, 2013.
- [116] SHEN, Z.; WANG, G.; TIAN, H. et al. “Bi-layer photoanode films of hierarchical carbon-doped brookite-rutile TiO₂ composite and anatase TiO₂ beads for efficient dye-sensitized solar cells”, *Electrochimica Acta*, v. 216, pp. 429-437, Oct. 2016.
- [117] SOUSA, R. R. M.; SATO, P. S.; VIANA, B. C. et al. “Cathodic cage plasma deposition of TiN and TiO₂ thin films on silicon substrates”, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 33, n. 4, pp. 041502-5, May, 2015.
- [118] CHEN, X. B.; LOU, Y. B.; SAMIA, A. S. C. et al. “Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogen-doped titania nanocatalysts: Comparison to a commercial nanopowder”, *Advanced functional materials* v. 15, n.1, pp. 41-49, Jan. 2005.
- [119] RAUT, N. C.; MATHEWS, T.; AJIKUMAR, P. K. et al. “Sunlight active antibacterial nanostructured N-doped TiO₂ thin films synthesized by an ultrasonic spray pyrolysis technique”, *RSC Advances* v. 2, pp. 10639-10647, Sept. 2012.
- [120] BORGES, K. A. *Sítese, otimização e caracterização da atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio*. Teses de D.Sc., UFU, Uberlandia, MG, Brasil, 2015.

- [121] CONSTABLE, C. P.; LEWIS, D. B.; YARWOOD J. et al. "Raman microscopic studies of residual and applied stress in PVD hard ceramic coatings and correlation with X-ray diffraction (XRD) measurements", *Surface and Coatings Technology* v. 184, pp. 291-297, 2004.
- [122] ALSABBAN, M. M.; MIN, S.; HEDHILI, M. N. et al. "Growth of Layered WS₂ Electrocatalysts for Highly Efficient Hydrogen Production Reaction", *ECS Journal of Solid State Science and Technology* v. 5, n. 11, pp. Q3067-Q3071, 2016.
- [123] SKLIRI, E.; LYKAKIS, I. N.; ARMATAS, G. S. "Ordered mesoporous V₂O₅/WO₃ composite catalysts for efficient oxidation of aryl alcohols", *RSC Advances* v. 4, pp. 46170-46178, Sept. 2014.
- [124] ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z. et al. "Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk", *J. Phys. Chem. B*, v. 110, pp.927-935, Nov. 2006.
- [125] PADMAVATHY, P.; ANANTHAKUMAR, R.; SUBRAMANIAN, B. et al. "Structural and electrochemical impedance spectroscopic studies on reactive magnetron sputtered titanium oxynitride (TiON) thin films", *J Appl Electrochem* v. 41, pp. 751-756, Apr. 2011.
- [126] PONON, N. K.; APPLEBY, D. J. R.; KING, E. A. et al. "Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films, *Thin Solid Films*" v. 578, pp. 31-37, Feb. 2015.
- [127] VITORIANO, J. O. *Influência da superfície do titânio nitretado a plasma em diferentes atmosferas na ativação de plaquetas sanguíneas*. Dissertação de M.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil, 2015.
- [128] XU, S.; GAO, X.; SUN, J. et al. et al. "Comparative study of moisture corrosion to WS₂ and WS₂/Cu multilayer films", *Surface & Coatings Technology* v. 247, pp. 30-38, Mar. 2014.
- [129] ALBANO, W. *Comparação de técnicas de modificação de superfícies e suas influências na adesão do revestimento em ferramentas de metal duro*. Dissertação de M.Sc., UFRN, Natal, RN, Brasil, 2014.
- [130] WOLFF, J. M. *A influência do substrato na aderência de filmes finos dlc*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2007.
- [131] BREGANON, R. *Comportamento tribológico do aco inoxidável martensítico CA-6NM nitretado por plasma em ensaio de riscamento linear*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2015.
- [132] PAI, A. U. *Development Of Titanium Nitride/molybdenum Disulphide Composite Tribological Coatings For Cryocoolers*. Thesis de D.Sc., UCF, Orlando, Flórida, USA, 2005.

- [133] GALI, O. *The Effect of Sliding Contact Friction on Surface Quality of Aluminum Sheet Products*. A Thesis, D.Sc., UW, Windsor, Ontario, Canada, 2011.
- [134] JUSTE, K. A. R. C. *Caracterização tribológica da lubrificação sólida*. Tese de D.Sc., UFUB, Uberlândia, MG, Brasil, 2012.
- [135] STREY, N. F. *Tribologia de cerâmicos dissimilares no deslizamento em água*. Dissertação de M.Sc., UFES, Vitória, ES, Brasil, 2015.
- [136] LI, J.; ZHANG, H.; FAN, A. et al. "Tribological properties characterization of Ti/Cu/N Thin films prepared by DC magnetron sputtering on titanium alloy", *Surface and Coatings Technology* v. 294, pp. 30-35, May, 2016.
- [137] GUSTAVSSON, F.; JACOBSON, S.; CAVALEIRO, A. et al. "Ultra-low friction W-S-N solid lubricant coating", *Surface & Coatings Technology* v. 232, pp. 541-548, 2013.
- [138] POLCAR, T.; CAVALEIRO, A. "Review on self-lubricant transition metal dichalcogenide nanocomposite coatings alloyed with carbon", *Surface & Coatings Technology* v. 206, pp. 686-69, Mar. 2011.
- [139] MO, J. L.; ZHU, M. H. "Sliding tribological behavior of AlCrN coating", *Tribology International* v. 41, n. 12, pp. 1161-1168, 2008.
- [140] CHEN, P.; XIANG, X.; SHAO, T. et al. "Effect of triangular texture on the tribological performance of die steel with TiN coatings under lubricated sliding condition", *Applied Surface Science* v. 389, pp. 361-368, Jul. 2016.
- [141] JÚNIOR, M. M. O. *Lubrificação sólida em meio fluido*. Dissertação de M.Sc., UFUB, Uberlândia, MG, Brasil, 2013.
- [142] KLAFFKE, D. "Fretting Wear of ceramics", *Tribology International* v. 22, N. 2, pp. 89-101, Apr. 1989.
- [143] BAHRI, A.; GUERMAZI, N.; ELLEUCH, K. et al. "Tribological performance of TiN coatings deposited on 304L stainless steel used for olive-oil extraction", *Wear*, v. 342-343, pp. 77-84. Aug. 2015.